

УДК 621.315:537.9

Зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария и композита на его основе от температуры спекания

© 2021 г. О. В. Малышкина^{1,§}, А. И. Иванова¹, Г. С. Шишков¹, А. А. Мартьянов²

¹ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия,*

² *Многопрофильная гимназия № 12,
ул. Желябова, д. 22, Тверь, 170100, Россия*

Аннотация. Проведено сравнение структуры и диэлектрических свойств образцов керамики титаната бария, спеченных при температурах 1100, 1150, 1200, 1250 и 1350 °С, и диэлектрических характеристик образцов композита титанат бария (80 % (об.)) — феррит бария (20 % (об.)), спеченных при температурах 1150, 1200 и 1250 °С. Показано, что поляризацию, достаточную для проявления пьезоэлектрического эффекта, имеют только образцы титаната бария, спеченные при температурах 1250 и 1350 °С. У этих же образцов величина пироккоэффициента и остаточной поляризации значительно превосходят аналогичные значения для образцов, спеченных при более низких температурах. Анализ структуры образцов подтвердил зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария от размера зерен и, как следствие, от температуры спекания. На основании проведенных исследований выбран оптимальный режим спекания образцов композита титанат бария (80 % (об.)) — феррит бария (20 % (об.)) — 1250 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1300 °С показало наличие у данного композита эвтектики. При этом температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов композита на основе феррита бария — титаната бария с температурой спекания 1250 °С аналогичны зависимости для образцов керамики ВаTiO₃, спеченных при 1350 °С. При комнатных температурах у образцов композита диэлектрическая проницаемость также значительно больше, чем у образцов керамики титаната бария, полученных при тех же температурах спекания. Добавление феррита бария в состав титаната бария не только повысило диэлектрическую проницаемость композита, но и привело к размытию сегнетоэлектрического фазового перехода и смещению температуры максимума диэлектрической проницаемости на 10 градусов в сторону высоких температур.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, титанат бария, магнитоэлектрический композит, диэлектрическая проницаемость, точка Кюри, спонтанная поляризация, пирозлектрический эффект, пьезоэлектрический эффект

Введение

Создание качественно новых материалов, отличающихся от применяемых в настоящее время не столько составом, сколько функциональными возможностями, имеет актуальное значение для развития интеллектуальных технологий [1—4]. Структуры, состоящие из композиции материалов с различными свойствами, особенно интересны, так как вариация их свойств возможна в более широком диапазоне, чем для однородного материала. Широкие перспективы практического применения композиционных функциональных материалов на основе керамики обусловлены возможностью варьирования их физических свойств в зависимости от модификации исходного сырья. Сочетание в одном образце нескольких компонент с разными свойствами (электрическими) и магнитными позволяет создать качественно новый материал, обладающей

магнитоэлектрической связью [3—5]. Композитные структуры могут содержать неоднородности, обусловленные присутствием микро- и нановключений сегнетоэлектрической и магнитной фазы, пористости, слоев объемного заряда, «мертвых» слоев и т. д. Поэтому актуальной научной задачей является не только создание новых композиционных структур, обладающих сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, но и исследование их физико-химических свойств, установление корреляционной

Малышкина Ольга Витальевна^{1,§} — доктор физ.-мат. наук, профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований, ORCID: 0000-0001-5885-2511, e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru; **Иванова Александра Ивановна**¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики, e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru; **Шишков Григорий Сергеевич**¹ — аспирант, e-mail: grigoriyshishkov@yandex.ru; **Мартьянов Андрей Алексеевич**² — учащийся, e-mail: almartander2015@yandex.ru

§ Автор для переписки

связи между условиями формирования неоднородных полярных объектов и проявлением их физических свойств. Такие материалы являются композитами с различными типами связности, свойства этих структур зависят от концентрации фаз в материале и электрофизических характеристик каждой из фаз. Их отклик на внешнее воздействие (электрическое или магнитное поле, изменение температуры и т. д.) является суммарным, обусловленным откликами отдельных компонент системы, или определяется некоторым свойством, не присущим ни одной из составляющих фаз.

Основным материалом, обладающим сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, который широко исследуется в настоящее время, является феррит висмута [6]. Для улучшения мультиферроидных свойств, феррит висмута модифицируют различными добавками [7, 8].

В то же время композитные материалы, в которых реализовано объемное сочетание сегнетоэлектрических и магнитных материалов, являются более перспективными для практического применения, поскольку, контролируя состав композитных магнитоэлектриков, можно создавать образцы с необходимыми для практики значениями диэлектрической и магнитной проницаемости. Создание таких композитов в настоящее время осуществляется в двух направлениях:

- слоистые композиты, представляющие собой образцы с чередованием слоев из сегнетоэлектрического и магнитного материалов [9, 10];
- полимерные магнитные вещества, в состав которых входит сегнетоэлектрическая керамика [11].

В последние годы также начались работы по созданию магнитоэлектрических композитов, содержащих магнитные и пьезоэлектрические керамики [12, 13]. Контролируя состав таких композитных магнитоэлектриков, можно создавать образцы с необходимыми для практики значениями диэлектрической и магнитной проницаемости.

Одним из пьезоэлектрических материалов, широко применяемых на практике, является керамика на основе титаната бария. Можно предположить, что в сочетании с ферритом бария он даст композит, обладающий электромагнитными свойствами. Авторами был получен такой композит [14, 15]. Считается, что оптимальной температурой синтеза керамики титаната бария является диапазон 1300—1350 °С [16, 17], однако, авторы работы [18] заявили о возможности его синтеза при температурах менее 1130 °С. Поскольку твердофазный синтез композита «феррит бария — титанат бария» при $T = 1300$ °С оказался невозможным за счет эвтектики (спрессованные заготовки в процессе синтеза расплавились), нами был получен соответствующий композит при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1100$ °С. Несмотря на

существования у образцов данного композита как магнитных, так и сегнетоэлектрических свойств [14], значения диэлектрической проницаемости получились меньше значений, которыми должна обладать керамика титаната бария [16]. В связи с этим встал вопрос о проведении дополнительных исследований по влиянию температуры спекания керамики титаната бария на его сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства.

Цель работы — получение керамики титаната бария и композита титаната бария — феррита бария при различных температурах спекания образцов, сравнение их диэлектрических свойств и выявление оптимальных температур спекания.

Образцы и методы исследования

В работе получены и исследованы образцы керамики титаната бария (BaTiO_3) и композита на основе феррита бария (**BF**) и титаната бария получали путем синтеза исходных керамик **BF** и BaTiO_3 по стандартным технологиям [13, 16, 19]. Образцы керамики BaTiO_3 спекались в муфельной печи при температурах 1100, 1150, 1200, 1250 и 1350 °С. Образцы **BF**— BaTiO_3 спекались при температурах 1150, 1200 и 1250 °С. Исходные компоненты брали в процентном соотношении: **BF** — 20 % (об.), BaTiO_3 — 80 % (об.).

Для образцов BaTiO_3 исследовали структуру и диэлектрические свойства (температурные зависимости диэлектрической проницаемости, петли диэлектрического гистерезиса, проверяли наличие пироэлектрического и пьезоэлектрического эффектов).

Исследования структуры проводили на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов измеряли на специальном стенде для температурных исследований, позволяющем контролировать скорость нагрева. Стенд включал в себя низковольтную печку и устройство управления печкой, состоящее из программируемого термоконтроллера «минитерм» с усилителем мощности и компьютера с управляющей программой. Емкость измеряли с помощью измерителя иммитанса E7–20. Измерения спонтанной поляризации осуществляли по петлям диэлектрического гистерезиса, по схеме Сойлера—Тауэра; пироэлектрического коэффициента — динамическим методом [20], пьезомодуля — методом резонанса—антирезонанса [21].

Результаты исследования и их обсуждение

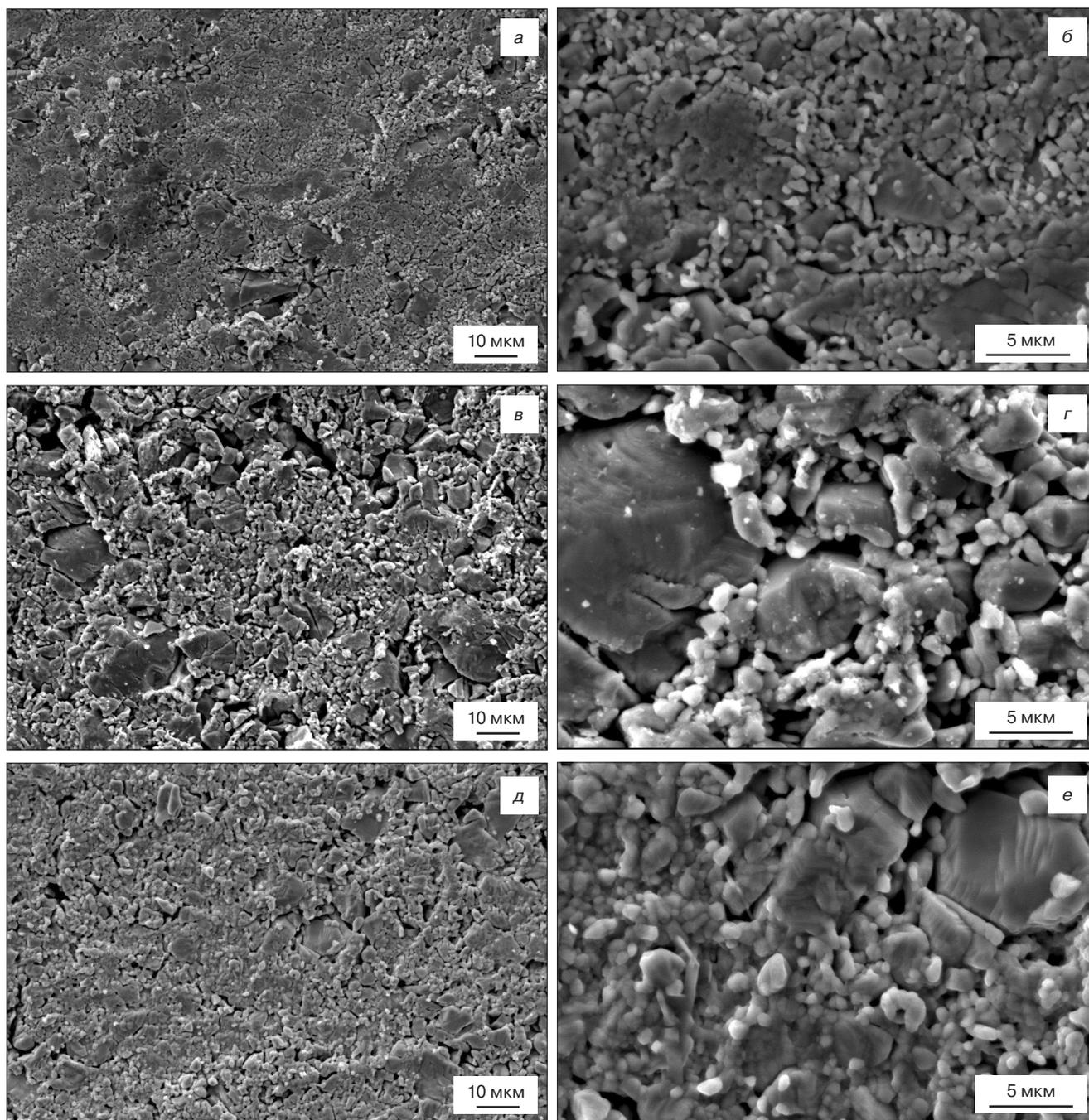
Керамика BaTiO_3 . Исследование структуры поверхности образцов керамики титаната бария методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) показало, что форма и размер зерен титана-

та бария сильно зависят от температуры спекания (рис. 1). У образцов, спеченных при температурах 1100, 1150 и 1200 °С, можно заметить два типа зерен. Это можно объяснить тем, что в процессе спекания некоторые из них не сформировались. Первый тип зерен представляет собой слипшиеся частицы, из которых прессовался образец; второй — зерна в процессе рекристаллизации. Структура зерен образцов, спеченных при температурах 1250 и 1350 °С, практически не различается, только во втором случае отсутствуют зерна среднего размера.

С помощью специальной опции (*scaler*) ретрового электронного микроскопа были измерены

размеры зерен. Для анализа размеров был выбран второй тип зерен, для которых уже начался процесс рекристаллизации. Зависимость средних размеров зерен r от температуры спекания представлена на рис. 2. Размер зерен для образцов, спеченных при температуре 1300 °С, взят из работы [22]. Как можно видеть из рис. 2, до температуры спекания 1250 °С увеличение размера зерен происходит линейно с ростом температуры спекания, затем имеет место резкое увеличение их размеров.

Таким образом, можно сделать вывод, что процессы рекристаллизации, при которых происходит слияние и рост зерен, идут до температуры 1250 °С, затем увеличение размеров зерен осуществляется



Продолжение рис. 1 см. на стр. 43

Начало рис. 1 см. на стр. 42

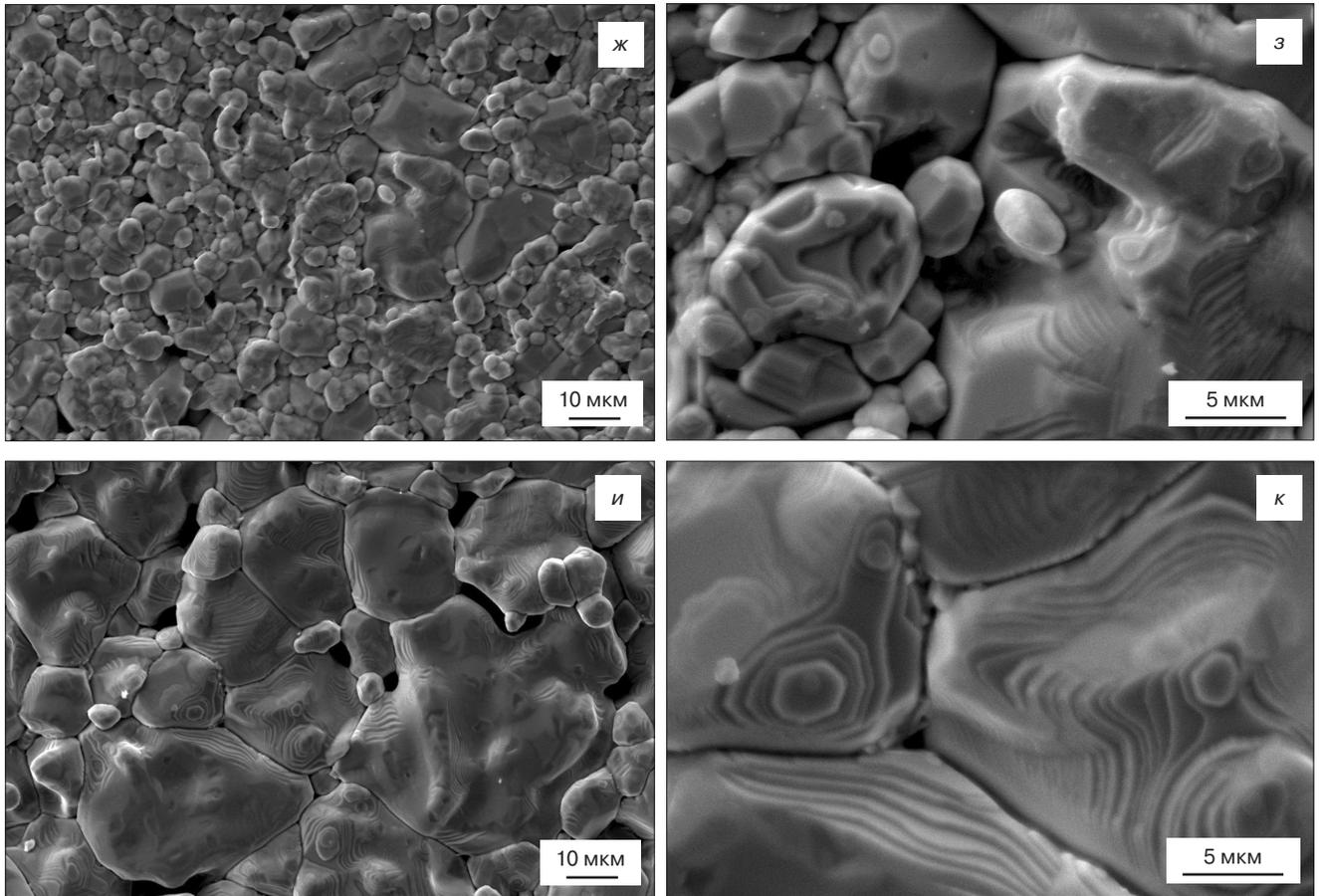


Рис. 1. РЭМ–изображения структуры образцов BaTiO_3 , полученных при температурах спекания 1100 (а, б), 1150 (в, г), 1200 (д, е), 1250 (ж, з) и 1350 (и, к) °С при разном увеличении

Fig. 1. Different magnification SEM images of BaTiO_3 sample structure for sintering temperatures of (a and б) 1100, (в and г) 1150, (д and е) 1200, (ж and з) 1250 and (и and к) 1350 °С

только за счет роста самого зерна. Об этом свидетельствует и появление ступеней роста у образцов, спеченных при температуре 1250 °С и выше (см. рис. 1, ж–к [22]).

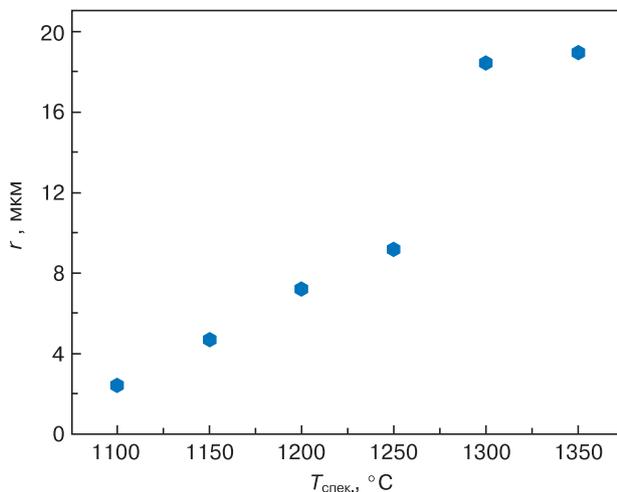


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерен от температуры спекания образцов BaTiO_3

Fig. 2. Average grain size dependence on BaTiO_3 sample sintering temperature

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики BaTiO_3 представлены на рис. 3, а. Все образцы имеют ярко выраженный максимум, соответствующий температуре Кюри (примерно 130 °С). В то же время значения диэлектрической проницаемости в максимуме зависят от температуры спекания. Чем выше температура спекания, тем больше диэлектрическая проницаемость образца в точке Кюри. Диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре имеет близкие значения для образцов, спеченных при температурах 1100 и 1150 °С, и для образцов, спеченных при температурах 1200, 1250 и 1350 °С. Такая закономерность соответствует результатам работы [23], авторы которой отмечают связь диэлектрических свойств с размером зерен керамики BaTiO_3 .

Для проверки существования спонтанной поляризации на макроскопическом уровне было проведено исследование петель диэлектрического гистерезиса у образцов в синусоидальном поле напряженностью 900 В/мм. По петлям диэлектрического гистерезиса был проведен расчет остаточной поляризации для спеченных при разных темпера-

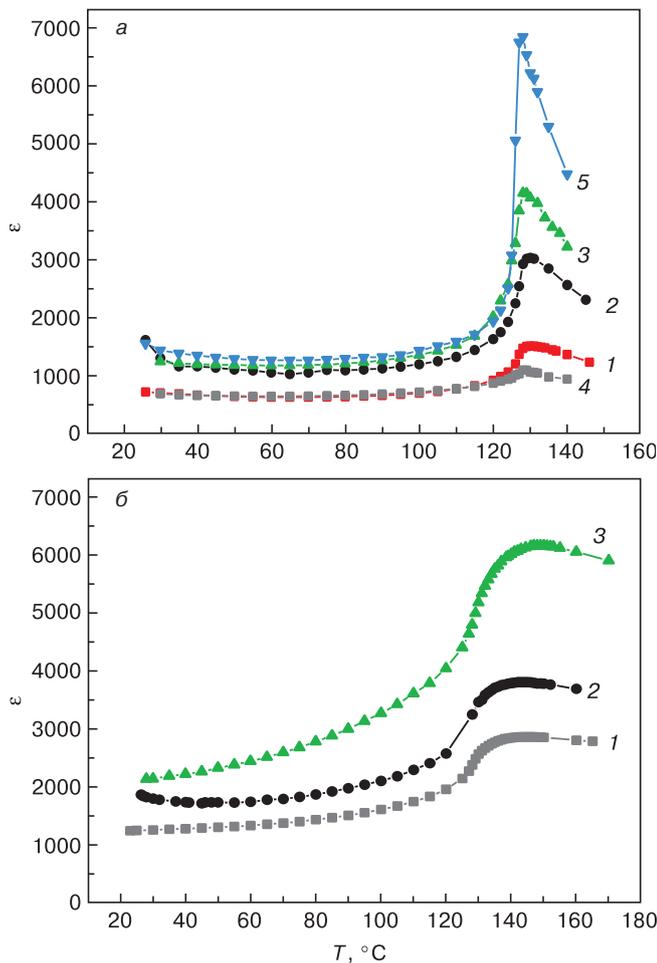


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов BaTiO₃ (а) и композита BF20 — BaTiO₃80 (б), полученных при температурах спекания 1100 (4), 1150 (1), 1200 (2), 1250 (3) и 1350 (5) °С

Fig. 3. Temperature dependences of permittivity for (a) BaTiO₃ and (b) BF20 – BaTiO₃ 80 samples sintered at (4) 1100, (1) 1150, (2) 1200, (3) 1250 and (5) 1350 °С

турах образцов BaTiO₃, результаты которого приведены ниже.

$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{ост}} \text{ Кл/м}^2$
1100	0,002
1150	0,005
1200	0,005
1250	0,016
1350	0,031

Перед измерением пьезоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик образцы поляризовались вначале электрическим полем напряжением 1500 В/мм.

Для пьезоэлектрических измерений в качестве источника прямоугольно модулированного теплового потока использовали ИК-лазер с длиной волны 960 нм. Пироток измеряли в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297 с коэффициентом преобразования ток-напряжение $2,5 \cdot 10^8$ В/А. Результаты расчета пиро-

коэффициента представлены на рис. 4. Поскольку методика динамического пьроэффекта позволяет определять направление спонтанной поляризации в образце [20], измерения проводили для обеих сторон образца, соответствующих положительному (+P_s) и отрицательному (-P_s) выходам вектора спонтанной поляризации.

Измерение частот резонанса и антирезонанса при исследовании пьезоэффекта резонансным методом показало, что пьезоэлектрический резонанс существует только у образцов с температурой спекания 1250 и 1350 °С. Значения пьезомодулей d_{31} и d_{33} (таблица), измеренных для этих образцов, полностью соответствуют отраслевому стандарту, несмотря на то, что у образца с температурой спекания 1250 °С значение остаточной поляризации $P_{\text{ост}}$ (см. выше) и пьрокоэффициента (см. рис. 4) меньше, чем у образца, спеченного при температуре 1350 °С.

Композит феррит бария — титаната бария.

Как показали исследования диэлектрических свойств керамики BaTiO₃, «полноценные» сегнетоэлектрические свойства имеет образец, полученный при температуре спекания 1350 °С. Хотя у образца с температурой спекания 1250 °С высокие значения пьезоэлектрических модулей, однако, значения пьрокоэффициента и спонтанной поляризации уступают аналогичным величинам для образца, спеченного при 1350 °С. В тоже время, эксперименты по получе-

Пьезомодули образцов BaTiO₃, спеченных при разных температурах [Piezoelectric modules of BaTiO₃ samples sintered at different temperatures]

Температура спекания, °С	$d_{31}, 10^{-12}$ Кл/Н	$d_{33}, 10^{-12}$ Кл/Н
1250	32	191
1350	31	210

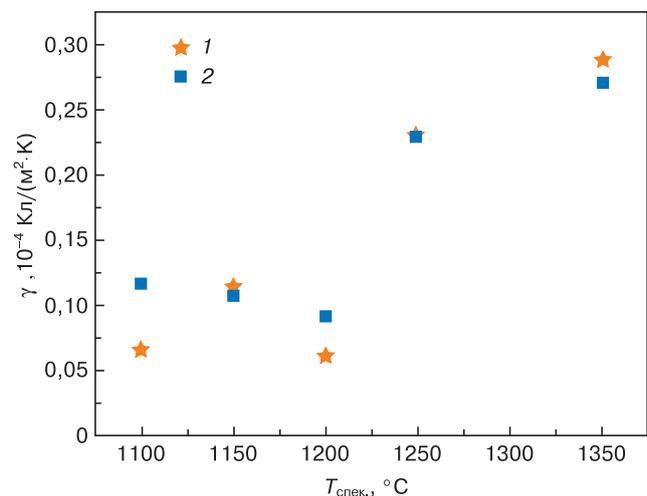


Рис. 4. Зависимости пьрокоэффициента от температуры спекания для разных сторон образцов BaTiO₃: 1 — +P_s; 2 — -P_s

Fig. 4. Pyroelectric coefficient dependence on sintering temperature for different BaTiO₃ sample sides: (1) +P_s and (2) -P_s

нию композита на основе феррита бария — титаната бария ($\text{BF} - \text{BaTiO}_3$) выявили существование у этой смеси эвтектики, делающей невозможным спекания образцов уже при температуре 1300°C . В связи с этим, представляло интерес сравнить ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики BaTiO_3 с аналогичными зависимостями для композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$.

Результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов композита «20 % феррита бария — 80 % титаната бария», полученных путем спекания при температурах 1150 , 1200 и 1250°C , представлены на рис. 3, б. Как видно из рис. 3, б, добавление феррита бария в состав титаната бария размывает сегнетоэлектрический фазовый переход. В то же время значения диэлектрической проницаемости у образцов композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$ больше, чем у образцов BaTiO_3 , полученных при тех же температурах спекания (см. рис. 3). Таким образом, добавка феррита бария приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$.

Заключение

Проведенные исследования влияния температуры спекания керамики BaTiO_3 показали, что сегнетоэлектрические свойства образцов тем лучше, чем выше температура спекания. Это проявляется в величине остаточной поляризации и пиротоклика, наличию (отсутствию) пьезоэлектрического эффекта у поляризованных образцов, значении диэлектрической проницаемости в точке Кюри. При этом температура фазового перехода от температуры спекания не зависит, и для всех образцов максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при 130°C . В то же время, значение диэлектрической проницаемости образцов зависит от температуры их спекания: чем выше температура спекания, тем больше диэлектрическая проницаемость образца в точке Кюри.

Несмотря на то, что наилучшими сегнетоэлектрическими свойствами обладает образец керамики BaTiO_3 с температурой спекания 1350°C , пьезоэлектрические и пьезоэлектрические характеристики образцов, спеченных при температуре 1250°C , незначительно меньше. Это дает принципиальную возможность снижения температуры получения композита на основе титаната бария до 1250°C .

Действительно, как показали пробные эксперименты, температура спекания 1250°C оказалась, с одной стороны, ниже эвтектики, а с другой — позволила получить образцы композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$ с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, соответствующей аналогичной зависимости для образцов керамики BaTiO_3 , спеченных при 1350°C . Вхождение феррита бария в керамику

титаната бария увеличивает диэлектрическую проницаемость образца и является причиной размытия фазового перехода. Температура максимума диэлектрической проницаемости при этом смещается на 10 градусов в сторону высоких температур.

Библиографический список

1. Батаев А. А. Композиционные материалы. М.: Логос, 2006. 397 с.
2. Гращенков Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. С. 231—242.
3. Титов С. В., Титов В. В., Шабанов В. М., Алешин В. А., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А. Мультифрактальные исследования активных керамических композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №3 (135). С. 46—52.
4. Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27, N 50. P. 504002 (24pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/50/504002
5. Петров В. М. Магнитоэлектрические свойства композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов: дис. ... д-ра техн. наук. В. Новгород, 2004. 186 с.
6. Сегнетомагнитные вещества / Под ред. Ю. Н. Веневцева, В. Н. Любимова. М.: Наука. 1990. 184 с.
7. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Bakmaev A. G., Mitarov R. G., Reznichenko L., Bormanis K. Thermal properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.40$) ceramics // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 695. P. 3044—3047. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.347
8. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Mitarov R. G., Sadykov S. A., Khasbulatov S. V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ // Integrated Ferroelectrics. 2019. V. 196, N 1. P. 120—126. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591973
9. Karpenkov D. Yu., Bogomolov A. A., Solnyshkin A. V., Karpenkov A. Yu., Shevyakov V. I., Belov A. N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel-zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements // Sensors and Actuators A: Phys. 2017. V. 266. P. 242—246. DOI: 10.1016/j.sna.2017.09.011
10. Grechishkin R. M., Kaplunov I. A., Ilyashenko S. E., Malyshkina O. V., Mamkina N. O., Lebedev G. A., Zalyotov A. B. Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites // Ferroelectrics. 2011. V. 424, N 1. P. 78—85. DOI: 10.1080/00150193.2011.623939
11. Makarova L. A., Alekhina Yu. A., Perov N. S., Omelyanchik A. S., Rodionova V. V., Malyshkina O. V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles // J. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 89—92. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.121
12. Kleemann W. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50, N 22. P. 223001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6c04
13. Magnetic Oxides and Composites. V. 31 / Eds. R. B. Jotania, S. H. Mahmood. Millersville (PA, USA): Materials Research Foundations, 2018. 274 p.
14. Malyshkina O. V., Shishkov G. S., Ivanova A. I., Malyshkin Y. A., Alexina Y. A. Multiferroic ceramics based on barium titanate and barium ferrite // Ferroelectrics. 2020. V. 569, N 1. P. 215—221. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822679
15. Ivanova A. I., Malyshkina O. V., Karpenkov A. Yu., Shishkov G. S. Microstructure of composite materials based on barium titanate and barium ferrite // Ferroelectrics. 2020. V. 569, N 1. P. 209—214. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822678
16. Окадаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
17. Пат. 0002706275 (РФ). Способ получения керамики на основе титаната бария / А. Д. Смирнов, А. А. Холодкова, М. Н. Данчевская, С. Г. Пономарев, А. А. Васин, В. В. Рыбальченко, Ю. Д. Ивакин, 2019.
18. Пат. 2646062 (РФ). Способ изготовления титаната бария (BaTiO_3) для многослойных керамических конденсаторов

с температурой спекания диэлектрика не более 1130 °C / К. Д. Гасымов, И. К. Ежовский, 2017.

19. Slocari G. Phase equilibrium in the subsystem BaO-Fe₂O₃ — BaO-6Fe₂O₃ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973. V. 56, N 9. P. 489—490. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12531.x

20. Головин В. А., Каплунов И. А., Малышкина О. В., Педько Б. Б., Мовчикова А. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2016. 272 с.

21. Отраслевой стандарт. Материалы пьезокерамические. ОСТ II 0444–87.

22. Малышкина О. В., Иванова А. И., Карелина К. С., Петров Р. А. Особенности структуры керамики на основе титаната бария и титаната кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 652—661. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652

23. McNeal M. P., Jang S.-J., Newnham R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate BaTiO₃ // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83, N 6. P. 3288—3297. DOI: 10.1063/1.367097

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 40—47. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-40-47

Dependence of the dielectric properties of barium titanate ceramics and a composite based on it on the sintering temperature

O. V. Malyshkina^{1,§}, A. I. Ivanova¹, Gr. S. Shishkov¹, A. A. Martyanov²

¹ *Tver State University,*
33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

² *Multidisciplinary gymnasium 12,*
22 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

Abstract. In this paper, we compare the structure and dielectric properties of the samples of barium titanate ceramics that have been sintered at temperatures of 1100, 1150, 1200, 1250 and 1350 °C and dielectric characteristics of the samples of barium titanate (80 vol.%) — barium ferrite (20 vol.%). It is shown that only samples sintered at the temperature of 1250 and 1350 °C have polarization sufficient for the existence of the piezoelectric effect. For the same samples, the pyroelectric coefficient and reversal polarization significantly exceed those for samples sintered at lower temperatures. Analysis of the samples structure confirmed the dependence of the dielectric properties of the barium titanate ceramics on the grain size and, as a consequence, on the sintering temperature. Based on the studies carried out, the optimal temperature (1250 °C) for obtaining composite samples of barium titanate (80 vol.%) — barium ferrite (20 vol.%) was selected. The temperature dependence of the dielectric constant for the composite samples based on barium ferrite — barium titanate with a sintering temperature of 1250 °C is similar to the dependence for the BaTiO₃ ceramic samples sintered at 1350 °C. At room temperatures, the permittivity of the composite samples is also significantly higher than that of the barium titanate ceramic samples obtained at the same sintering temperatures. The addition of barium ferrite to the barium titanate not only increased the permittivity of the composite, but also led to a diffusing of the ferroelectric phase transition and a shift in the temperature of the maximum of the dielectric constant by 10 degrees towards high temperatures.

Keywords: piezoelectric ceramics, barium titanate, magnetoelectric composite, permittivity, Curie point, spontaneous polarization, pyroelectric effect, piezoelectric effect

References

1. Bataev A. A. *Kompozitsionnye materialy* [Composite materials]. Moscow: Logos, 2006, 397 p. (In Russ.)
2. Grashenkov D. V., Chursova L. V. Development strategies of composite and functional materials. *Aviacionnye Materialy and Tehnologii.* 2012, pp. 231—242. (In Russ.)
3. Titov S. V., Titov V. V., Shabanov V. M., Aleshin V. A., Shilkina L. A., Reznichenko L. A. Multifractal studies of active ceramic

composite materials. *Design of Composite Materials.* 2014, no. 3, pp. 46—52. (In Russ.)

4. Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. *J. Phys.: Condens. Matter,* 2015, vol. 27, no. 50, p. 504002 (24pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/50/504002

5. Petrov V. M. *Magnetoelectric properties of the ferrite—piezoelectric composite materials.* Diss. ... Dr. Sci. (Eng.). Velikiy Novgorod, 2004, 186 p. (In Russ.)

Information about authors:

Olga V. Malyshkina^{1,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Full Professor, Head of the Department of Dissertation Councils and Doctorate Studies, Scientific Research Department, ORCID: 0000-0001-5885-2511 (Olga.Malyshkina@mail.ru); **Alexandra I. Ivanova¹:** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor of the Applied Physic Department (alex.ivanova33@yandex.ru); **Gregory S. Shishkov¹:** Postgraduate Student (grigoriyshishkov@yandex.ru); **Andrey A. Martyanov²:** Learner (almartander2015@yandex.ru)

§ Corresponding author

6. *Segnetomagnitnye veshchestva* [Ferro-magnetic materials]. Eds. Yu. N. Venevtcev, V. N. Lyubimov. Moscow: Nauka, 1990, 184 p. (In Russ.)
7. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Bakmaev A. G., Mitarov R. G., Reznichenko L., Bormanis K. Thermal properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.40$) ceramics. *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 3044—3047. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.347
8. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Mitarov R. G., Sadykov S. A., Khasbulatov S. V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzinish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. *Integrated Ferroelectrics*, 2019, vol. 196, no. 1, pp. 120—126. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591973
9. Karpenkov D. Y., Bogomolov A. A., Solnyshkin A. V., Karpenkov A. Y., Shevyakov V. I., Belov A. N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel-zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, vol. 266, pp. 242—246. DOI: 10.1016/j.sna.2017.09.011
10. Grechishkin R. M., Kaplunov I. A., Ilyashenko S. E., Malyshkina O. V., Mamkina N. O., Lebedev G. A., Zalyotov A. B. Magnetolectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, no. 1, pp. 78—85. DOI: 10.1080/00150193.2011.623939
11. **Makarova L. A., Alekhina Yu. A., Perov N. S., Omelyanchik A. S., Rodionova V. V., Malyshkina O. V.** Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 470, pp. 89—92. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.121
12. Kleemann W. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, vol. 50, no. 22, p. 223001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6c04
13. *Magnetic Oxides and Composites*. Vol. 31. Eds. R. B. Jo-tania, S. H. Mahmood. Millersville (PA, USA): Materials Research Foundations, 2018, 274 p.
14. **Malyshkina O. V., Shishkov G. S., Ivanova A. I., Malyshkin Y. A., Alexina Y. A.** Multiferroic ceramics based on barium titanate and barium ferrite. *Ferroelectrics*, 2020, vol. 569, no. 1, pp. 215—221. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822679
15. **Ivanova A. I., Malyshkina O. V., Karpenkov A. Yu., Shishkov G. S.** Microstructure of composite materials based on barium titanate and barium ferrite. *Ferroelectrics*, 2020, vol. 569, no. 1, pp. 209—214. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822678
16. Okadzaki K. *Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov* [Ceramic dielectric technology]. Moscow: Ehnergiya, 1976, 336 p. (In Russ.)
17. **Patent 0002706275 (RF). A method of producing ceramics based on barium titanate.** A. D. Smirnov, A. A. Holodkova, M. N. Danchevskaya, S. G. Ponomaev, A. A. Vasin, V. V. Rybalchenko, Yu. D. Ivakin, 2019. (In Russ.)
18. Patent 2646062 (RF). A method of manufacturing barium titanate (BaTiO_3) for multilayer ceramic capacitors with a dielectric sintering temperature of not more than 1130°C . K. D. Gasymov, I. K. Ezovskij, 2017
19. Slocari G. Phase equilibrium in the subsystem $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3-\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973, vol. 56, no. 9, pp. 489—490. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12531.x
20. Golovnin V. A., Kaplunov I. A., Malyshkina O. V., Ped'ko B. B., Movchikova A. A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. Moscow: Tekhnosfera, 2016. 272 p. (In Russ.)
21. *Industry standard. Piezoceramic materials*. OST II 0444-87. (In Russ.)
22. Malyshkina O. V., Ivanova A. I., Karelina K. S., Petrov R. A. Structure features of barium and calcium titanate ceramics. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*, 2020, vol. 12, pp. 652—661. (In Russ.). DOI: 10.26456/peasenn/2020.12.652
23. McNeal M. P., Jang S.-J., Newnham R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 83, no. 6, pp. 3288—3297. DOI: 10.1063/1.367097

Acknowledgments. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use of the Tver State University.

Received February 1, 2021