

Д. В. Зиневич, студ.; К. В. Поддубская, студ.;
А. А. Глинская, канд. хим. наук, ст. преп.;
И. А. Великанова, канд. хим. наук, доц.;
Г. П. Дудчик, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТА ВИСМУТА, ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОНАМИ ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМА

В последние несколько десятилетий проводятся активные исследования различных свойств мультиферроиков, или сегнетомагнетиков, которые могут найти широкое применение при разработке материалов для электронной и химической промышленности, в приборостроении, в том числе в сенсорной технике, спинтронике, в устройствах хранения и передачи информации. Одним из наиболее перспективных соединений для разработки новых сегнетомагнитных материалов является феррит висмута BiFeO_3 со структурой перовскита, который имеет высокие значения температуры Нееля ($T_N = 643 \text{ K}$) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083 \text{ K}$) и дает возможность создания новых материалов с высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре [1]. Многочисленные исследования феррита BiFeO_3 показали, что перспективным путем улучшения его сегнетомагнитных свойств является направленный синтез твердых растворов, в которых катионы висмута частично замещены катионами редкоземельных элементов. Однако синтез BiFeO_3 и твердых растворов на его основе путем взаимодействия соответствующих оксидов существенно осложняется рядом факторов, связанных с особенностями химических свойств оксида висмута, что не позволяет получать беспримесные твердые растворы методом спекания стехиометрических смесей оксидов. В связи с этим целями наших исследований являлись разработка нового твердофазного метода синтеза твердых растворов на основе BiFeO_3 со структурой перовскита с изовалентным замещением ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и Pr^{3+} без содержания посторонних примесей и исследование ряда их свойств.

В работе [2] методом твердофазных реакций впервые синтезированы твердые растворы на основе феррита висмута состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – твердых растворов ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Были определены оптимальные температуры и время обжига, при которых синтезированные образцы являлись одно-

фазными и не содержали примесных фаз – муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Установлено, что разработанный нами метод является наиболее оптимальным способом получения однофазных образцов твердых растворов составов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, имеющих структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

В работах [2–3] путем рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопического исследования полученных образцов твердых растворов представлены результаты идентификации предварительно синтезированных образцов прекурсоров и конечных продуктов синтеза, проведены измерения их удельной электропроводности при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 и 700–1000 К. Рассчитаны параметры кристаллических решеток твердых растворов, которые хорошо согласуются с литературными данными для базового сегнетомагнетика – феррита висмута BiFeO_3 [3].

В настоящей работе были впервые исследованы диэлектрические свойства твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$. Одним из важных свойств диэлектрика является способность рассеивать энергию в электрическом поле. Как известно, энергия, рассеиваемая в электроизоляционном материале под воздействием на него электрического поля, называется диэлектрическими потерями и обычно характеризуется углом диэлектрических потерь, а также тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Для измерений диэлектрических свойств $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ использовалась методика, описанная в [4].

На основании полученных данных были вычислены значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в зависимости от температуры, которые представлены на рисунках 1а и 1б соответственно.

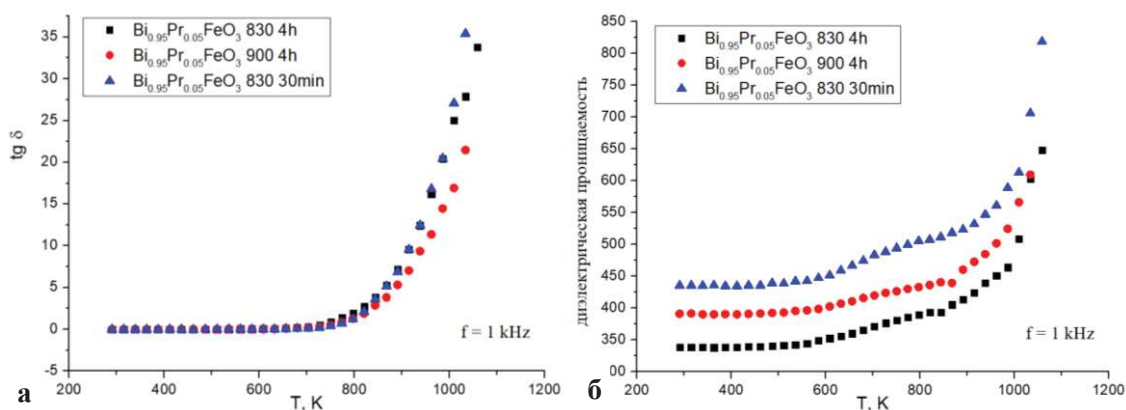


Рисунок 1 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (а) и диэлектрической проницаемости (б) для образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированных при различных условиях

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются размытые максимумы (рисунок 1б) в области температур 650 – 800 К, близкой к температуре Нееля, соответствующей переходу из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Эти максимумы обусловлены, вероятно, наличием в образцах дефектов, таких, например, как вакансии висмута и кислорода, и связаны с высокой летучестью оксида висмута. Возрастание диэлектрических потерь исследованных образцов с ростом температуры коррелирует с ростом значений их электропроводности [3]. Диэлектрические потери в твердых диэлектриках теоретически можно объяснить как результат процессов, обусловленных главным образом примесями и нарушениями однородности диэлектрика. При этом зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ (рис. 1а) для исследованных образцов отличаются незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пятаков А. П., Звездин, А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферройки // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
2. Башкиров Л. А., Глинская А. А., Великанова И. А., Дудчик Г. П. Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур // Труды БГТУ. 2017. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 2. С. 42–48.
3. Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Глинская А. А., Великанова И. А. Синтез и исследование свойств новых твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 19–31.
4. Затюпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис...канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.