

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32

Студ. А.К. Дигаленя, В.И. Янушевский

Науч. рук.: доц., канд. хим. наук И.А. Великанова,

доц., канд. хим. наук Г.П. Дудчик

(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

**СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ  
ФЕРРИТА ВИСМУТА  $\text{BiFeO}_3$  СО СТРУКТУРОЙ  
ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ  
ПРЕКУРСОРОВ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА  
ДРУГИХ СТРУКТУР**

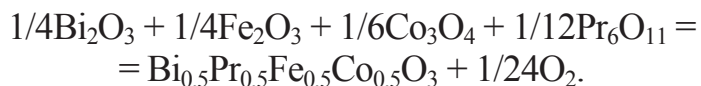
Феррит висмута состава  $\text{BiFeO}_3$  является наиболее перспективным соединением для разработки на его основе сегнетомагнитных материалов, обладающих способностью реагировать и на магнитное, и на электрическое поле, что проявляется в виде уникального явления, получившего название магнитоэлектрического эффекта (МЭ-эффект). Ожидается, что исследование МЭ-эффекта и способов получения соответствующих соединений (сегнетомагнетиков, или мультиферроиков) позволит создавать технические устройства для записи, хранения, передачи информации, во много раз превосходящие по своим характеристикам те, которые используются в современной электронной технике.

На кафедре физической и коллоидной химии на протяжении нескольких лет изучается проблема разработки оптимальных условий синтеза мультиферроиков (МФ) на основе феррита висмута. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о чрезвычайно сложном механизме взаимодействия оксидов в эквимолярной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Образование феррита висмута осложняется его инкогерентным разложением в области температур 920–950°C, при этом образуются термодинамически более устойчивые примесные фазы – силленит состава  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и муллит состава  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Работы, проведенные на кафедре, показали [1], что получение феррита висмута твердофазным керамическим методом из стехиометрической смеси оксидов бесперспективны, так как продукт загрязняется вышеуказанными примесями. Одновременно было установлено, что стабилизировать целевой продукт в условиях его синтеза, улучшить его магнитоэлектрические свойства, исключить образование абсолютно нежелательных примесей возможно путем частичного замещения ионов висмута и ионов железа на ионы других металлов. Для замещения ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  наиболее подходящими являются ионы редкоземельных элементов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и др.), для замещения ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  используются

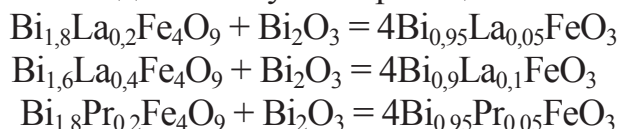
ионы *3d*-металлов с близкими ионными радиусами (марганец, кобальт, никель и др.).

На первом этапе разрабатывалась методика синтеза твердых растворов феррита висмута из оксидов соответствующих металлов, например, синтеза замещенного феррита висмута состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  по реакции



Однако при этом было установлено, с помощью метода рентгенофазового анализа, что получаемые твердые растворы загрязнены примесными фазами в количестве до 5 мол.%. В связи с этим была исследована возможность использования в качестве реагентов не оксиды, а более сложные соединения – так называемые прекурсоры, и проведения процесса синтеза в две стадии. Лучшие результаты были получены при синтезе твердых растворов на основе феррита висмута с частичным замещением ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  ионами лантана  $\text{La}^{3+}$  и празеодима  $\text{Pr}^{3+}$  состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ . В качестве прекурсора использовался, также частично замещенный, муллит состава  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Первая стадия процесса синтеза представляла собой получение замещенного прекурсора из соответствующих оксидов висмута, железа, лантана (или празеодима), взятых в нужном стехиометрическом соотношении. Вторая стадия – синтез МФ твердофазным взаимодействием пре-курсора с оксидом висмута по реакциям:



Для синтеза керамическим методом поликристаллических образцов прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$ ) и МФ состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1$ ) использовались оксиды висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , празеодима  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (квалификация «х. ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали в таблетки которые затем высушивали на воздухе для удаления спирта в течение 1–2 ч при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Синтез прекурсоров осуществлялся в 2 стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, затем их дробили, перемалывали до

достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось медленно, со скоростью примерно 2–3 град/мин. Для предотвращения взаимодействия таблеток с материалом подложки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на ее поверхность наносился буферный слой шихты соответствующего состава. Двухстадийный синтез обеспечивал более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с наименьшим содержанием посторонних фаз.

Для синтеза образцов твердых растворов ферритов Bi<sub>0,95</sub>La<sub>0,05</sub>FeO<sub>3</sub>, Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub> и Bi<sub>0,95</sub>Pr<sub>0,05</sub>FeO<sub>3</sub> полученные порошки прекурсоров и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях и подвергали помолу с добавлением этанола. Из шихты прессовали таблетки таких же размеров, как и в случае прекурсоров, высушивали на воздухе и спекали при различных температурно-временных режимах.

Идентификация образцов прекурсоров и твердых растворов МФ проводилась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2Θ 20–80градусов с использованием Cu K<sub>α</sub>-излучения.

На рис. 1,2 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов МФ Bi<sub>0,95</sub>La<sub>0,05</sub>FeO<sub>3</sub> и Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированных при различных режимах термообработки.

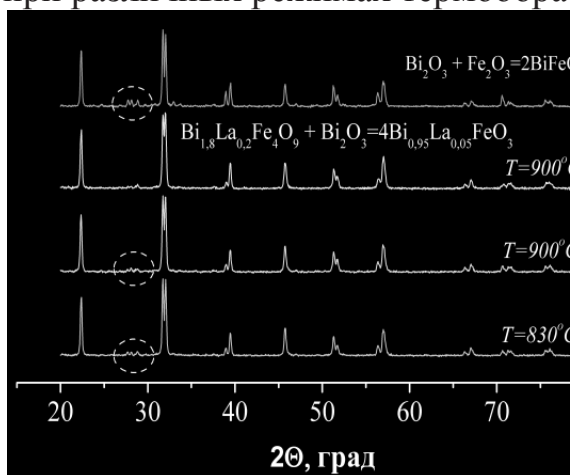


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы феррита Bi<sub>0,95</sub>La<sub>0,05</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированного при различных условиях

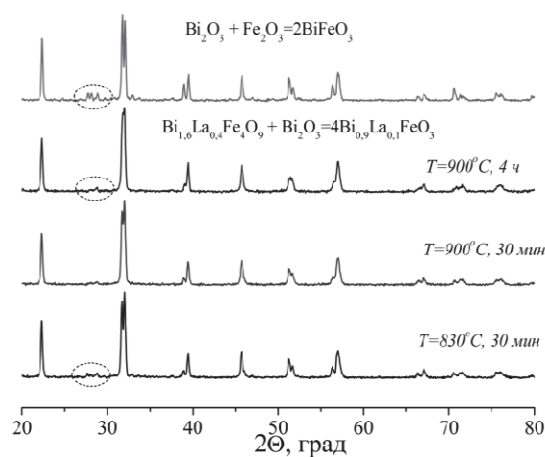


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы феррита Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированного при различных условиях

Для сравнения на рис. 1,2 приведены дифрактограммы незамещенного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов.

Анализ дифрактограмм показал, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов МФ состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута является температура  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Для синтеза за МФ состава  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута наиболее оптимальной является температура  $900^\circ\text{C}$  при менее продолжительном времени обжига – 30 мин.

При проведении твердофазного двухстадийного метода синтеза твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  (замещение ионов висмута в этом феррите произведено ионами празеодима) методом рентгенофазового анализа установлено, что все образцы ферритов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированные из прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при различных температурно-временных режимах (I –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч; II –  $T = 830^\circ\text{C}$ ; 4 ч, III –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 мин), также являются однофазными. Предложенная схема получения твердых растворов МФ состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  позволила существенно снизить температуру (до  $830^\circ\text{C}$ ) и время (до 30 мин) обжига по сравнению с твердофазным методом синтеза твердых растворов феррита висмута непосредственно из соответствующих оксидов и получить при этом конечный продукт, не содержащий примесей  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Полученные экспериментальные данные показали, что синтезированные образцы замещенных МФ имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (ту же структуру, что и твердые растворы ферритов, содержащие лантан, а также незамещенный феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ ). Рассчитаны параметры кристаллической решетки твердых растворов МФ.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных МФ приводит к получению однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитного силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Башкиров и др. Синтез и структура твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , полученных с использованием прекурсоров  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 93–99.