

УДК 535.317

Студ. Р. В. Головач

Науч. рук. доц. к.т.н. Е.М. Дятлова

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **СИНТЕЗ МУЛЬТИФЕРРОИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА**

Мультиферроиками называются материалы, которые одновременно сочетают в себе (анти)сегнетоэлектрические и (анти) ферромагнитные свойства, а также обладают свойствами сегнетоэластичности.

Связь между электрической и магнитной подсистемами мультиферроиков дает возможность управлять их магнитными свойствами в электрическом поле и, наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. Такой эффект называется магнитоэлектрическим, который определяет практическую важность материалов на основе мультиферроиков и специфическую сферу их использования [1].

Ортоферрит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) является наиболее распространенным и известным высокотемпературным мультиферроиком, который сочетает в себе одновременно антиферромагнитные, сегнетоэлектрические и ферроэластические свойства, что делает его важнейшим материалом для создания на его основе элементов памяти, спинтроники, микроэлектроники, сенсоров различного назначения [2].

С помощью мультиферроиков возникает возможность достижения новых функциональных свойств у приборов, благодаря наличию более двух закономерных магнитоэлектрических параметров, что является необходимым требованием для целого ряда новых устройств [3].

На данный момент существующие методы синтеза не удовлетворяют требованиям получения продукта с максимальным содержанием фазы ортоферрита висмута нанокристаллического размера частиц. Анализ данных литературы [2] показал, что наиболее перспективным методом для изготовления материалов нанокристаллического размера, в т. ч. и мультиферроиков, является метод экзотермического синтеза. Применительно к получению материалов на основе ортоферрита висмута был использован метод нитрат-цитратного экзотермического синтеза.

Таким образом, целью исследований является синтез ортоферрита висмута нанокристаллического размера нитрат-цитратным методом и подбор технологических параметров его получения, разработка составов керамических масс на основе ортоферрита висмута с использо-

ванием растворов модифицирующих добавок ионов d- и f-элементов и исследование основных электрофизических свойств синтезированных образцов, выбор оптимального состава мультиферроидных материалов, обладающих стабильным комплексом эксплуатационных характеристик (высокие значения температур точек Кюри и Нееля, снижение тангенса угла диэлектрических потерь и др.), рационализация технологических параметров их получения.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи: выбор исходных компонентов для проведения экзотермической реакции указанным методом и синтеза ортоферрита висмута нанокристаллического размера; определение условий и параметров его получения; разработка составов с использованием модифицирующих добавок редкоземельных ионов d- и f-элементов; исследование фазового состава и основных электрофизических свойств, разработанных составов образцов мультиферроидных материалов; изучение влияния ионов-модификаторов на свойства и структуру опытных образцов; выбор оптимального состава разработанных материалов на основе ортоферрита висмута с определением термических характеристик и структурных особенностей; разработка технологических параметров получения разработанных керамических материалов.

В качестве исходных сырьевых материалов для изготовления опытных образцов на основе ортоферрита висмута экзотермическим нитрат-цитратным методом синтеза использовались стехиометрические смеси растворов нитратов висмута ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), восстановителем служит лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а дополнительным окислителем – нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) с добавлением растворов модифицирующих добавок (нитраты  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) в количестве, мас. % – от 2,55 до 3,23. Лимонная кислота вводилась при содержании, необходимом для соблюдения различных соотношений восстановитель/дополнительный окислитель, об. % – от 1:1 до 2:1.

Приготовленные растворы обезвоживались в сушильном шкафу до получения геля при температурах 85–100 °С и подвергались термообработке в муфельной печи в температурном интервале 400–500 °С с выдержкой 30–60 мин. Синтезированные порошки при необходимости дополнительно измельчались. Изготовление опытных образцов диаметром 10 мм осуществлялось на лабораторном прессе одноступенчатым методом при давлении прессования  $30 \pm 5$  МПа. Закалка опытных образцов производилась в температурном интервале 600–900 °С в муфельной печи со скоростью нагрева 10 °С/мин, охлаждение – инерционное.

Методом рентгенофазового анализа синтезированных образцов установлено, что основной кристаллической фазой является ортоферрит висмута с искаженной структурой перовскита. В опытных образцах без предварительной закалки было отмечено присутствие значительного количества аморфизированной фазы.

Результаты исследования электрофизических свойств показали, что при введении ионов-модификаторов изменяются основные характеристики: с увеличением размеров происходит снижение проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь, повышение диэлектрической проницаемости и температур точек Кюри и Нееля.

Нанокристалличность и высокая дисперсность разработанных материалов подтверждается расчетными данными согласно уравнению Шеррера с характерным размером кристаллитов 20–40 нм.

Установлено, что оптимальными являются опытные образцы состава на основе синтезированного вышеуказанным методом ортоферрита висмута с ионом-модификатором  $\text{Er}^{3+}$ , которые имеют следующие показатели средних значений физико-механических и электрофизических свойств: водопоглощение – 0,3 %, кажущаяся плотность – 7040 кг/м<sup>3</sup>, пористость открытая – 2,11 %,  $T_K$  – 825 °С,  $T_N$  – 410 °С,  $\text{tg } \delta$  – 0,94.

Разработаны технологические параметры получения мультиферроидных керамических материалов на основе нанокристаллического ортоферрита висмута с использованием модифицирующего иона  $\text{Er}^{3+}$ , которые могут быть использованы для изготовления конденсаторов с высокой электрической емкостью, датчиков различного назначения и исполнительных устройств, считывающих головок жестких дисков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука, 1995.
2. Физическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: А. Прохоров (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998–1999. – Т. 5 (Стробоскопические приборы – Яркость) / Д. Алексеев [и др.]. – 1999. – 343 с.
3. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед; Брест. гос. ун-т имени А. С. Пушкина. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.