

увеличения значений удельной поверхности и улучшения функциональных свойств продукта как наполнителя.

Выражаем благодарность лаборатории реофизики и макрокинетики ИТМО им. А.В. Лыкова НАНБ за предоставленные результаты исследования электрореологических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Korobko E.V., Zhuravsky N.A., Novikova Z.A. Physicochemical and Electrorheological Properties of Titanium Dioxide Modified with Metal Oxides // Colloid Journal. 2014. Т.76. № 4. Р. 506–512.

2. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко, З. А. Новикова. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях Коллоид. ж., 2017, т.79, №1, С. 65–72.

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

Студ. Г.Г. Печенова, В.В. Саскевич
Науч. рук. доц., канд. хим. наук И.А. Великанова,
доц., канд. хим. наук Г.П. Дудчик
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

В последние годы отмечается стремительное возрастание интереса к обширному классу веществ – мультиферроикам (МФ) на основе BiFeO_3 , связанного сочетанием в них как магнитного ($T_N=643\text{ K}$), так и сегнетоэлектрического ($T_C=1083\text{ K}$) упорядочений. Наиболее известным мультиферроиком является феррит висмута (BiFeO_3), в котором экспериментально подтверждено сосуществование магнитных и сегнетоэлектрических упорядочений. В связи с этим твёрдые растворы на основе феррита висмута являются перспективным материалом для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодным для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов, которые по своим характеристикам будут во много раз превосходить используемые в настоящее время [1, 2].

Замещение части катионов Bi^{3+} в BiFeO_3 изовалентными катионами редкоземельных элементов приводит к существенному изменению физических свойств мультиферроиков, исследование которых, а также управление требуемыми магнитными и электрическими характеристиками представляют научный и практический интерес [3, 4].

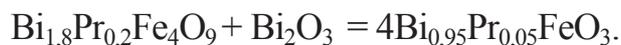
Целью данной работы является синтез и исследование диэлектрических свойств твердых растворов мультиферроиков на основе феррита висмута.

В результате проведенных на кафедре физической, коллоидной и аналитической химии исследований было установлено [2], что получение феррита висмута твердофазным керамическим методом из стехиометрической смеси оксидов бесперспективно, так как продукт загрязняется примесными фазами: силленитом состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и муллитом состава $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

На кафедре физической, коллоидной и аналитической химии был разработан двухстадийный метод синтеза твердых растворов на основе феррита висмута [5]. Первая стадия синтеза представляет собой получение замещенных прекурсоров из соответствующих оксидов висмута, железа, лантана или празеодима, взятых в нужном стехиометрическом соотношении, например:



Вторая стадия – синтез МФ твердофазным взаимодействием прекурсоров с оксидом висмута по реакциям:



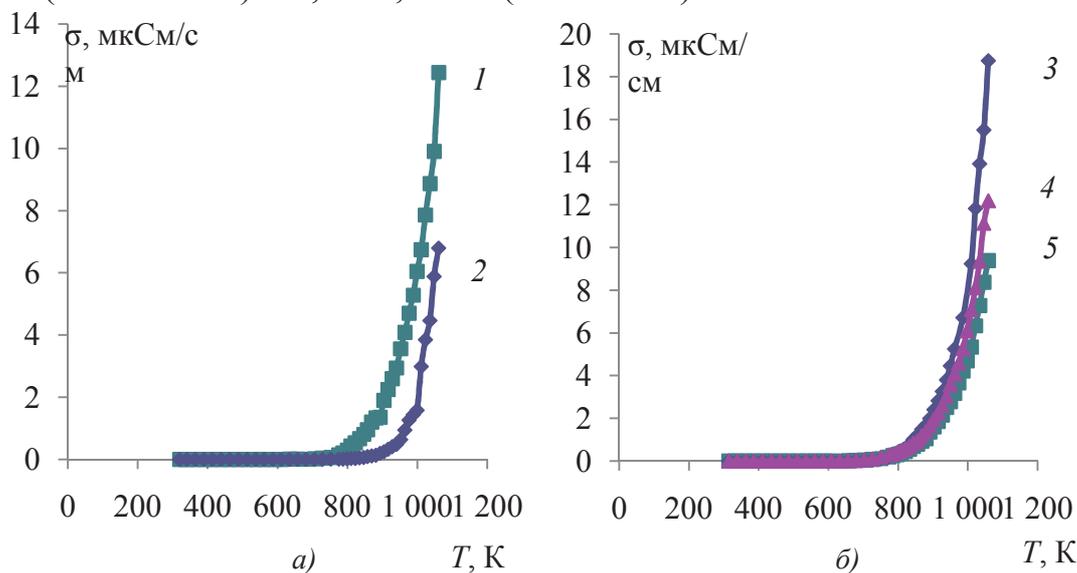
Установлено, что двухстадийный синтез обеспечивает более полное взаимодействие реагентов и получение конечных продуктов с наименьшим содержанием примесных фаз.

На основании данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии определены оптимальные температурно-временные условия синтеза твердых растворов сегнетомагнетиков. Рассчитаны параметры кристаллических решеток твердых растворов, которые хорошо согласуются с литературными данными для незамещенного феррита висмута BiFeO_3 .

Были исследованы температурные зависимости удельной электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полученных твердых растворов.

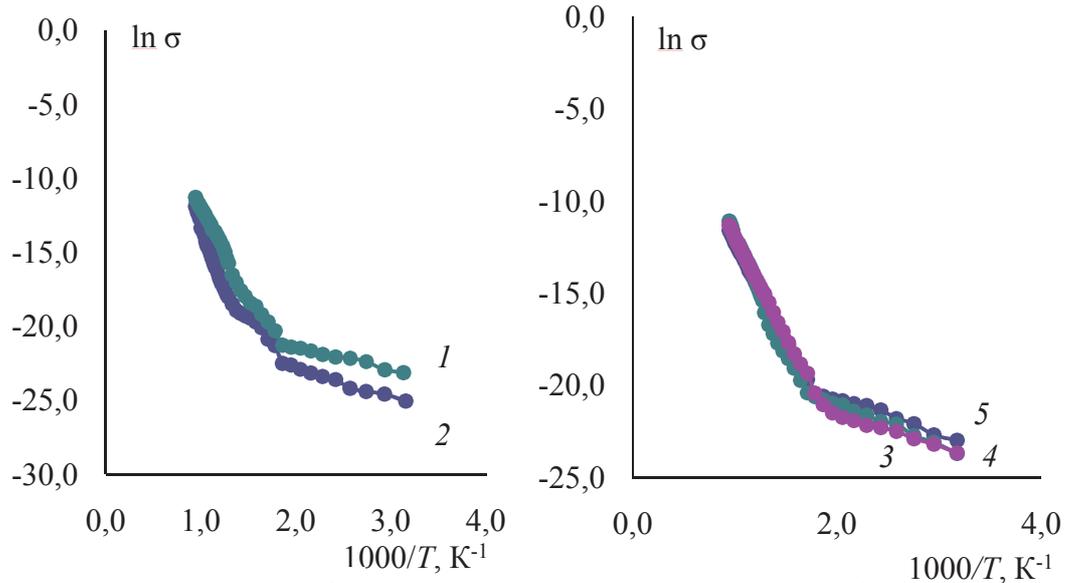
Результаты измерений удельной электропроводности (σ) полученных твердых растворов показывают, что увеличение температуры приводит к возрастанию электропроводности (рис. 1). При изменении температуры в интервале 300–1100 К удельная электропроводность исследуемых твердых растворов возрастает от $1,1 \cdot 10^{-10}$ См/см до $18,4 \cdot 10^{-6}$ См/см. Такой характер температурной зависимости σ свидетельствует о полупроводниковой природе электрической проводимости исследуемых образцов МФ.

На температурных зависимостях $\ln \sigma$ от $1/T$ (рис. 2) для исследуемых твердых растворов наблюдается излом в области температур 540–556 К (вблизи температуры Нееля), что можно интерпретировать возможным антиферромагнитным фазовым переходом. В диапазонах температур, которые соответствуют линейным участкам зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, определена энергия активации электрической проводимости полученных твердых растворов. Для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ энергия активации электрической проводимости составила 0,92–1,1 эВ для интервала температур 700–1000 К и 0,15–0,33 эВ для интервала температур 360–520 К, а для $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ 0,99–1,0 эВ (700–1000 К) и 0,09–0,13 эВ (360–520 К).



1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 2 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч) (а); 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч); 4 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 5 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч) (б)

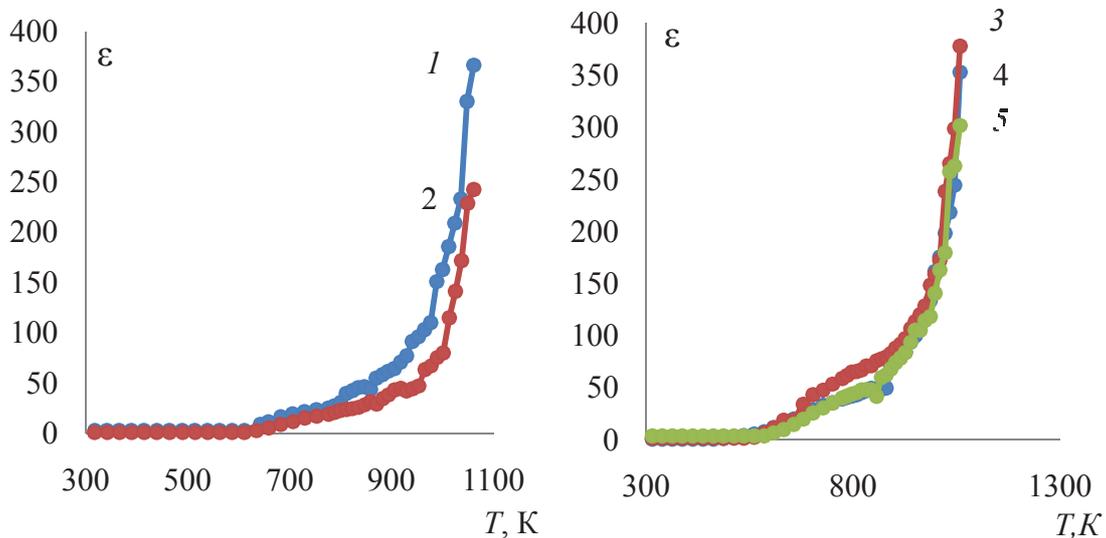
Рисунок 1 – Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов



1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 100^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 2 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч) (a);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч); 4 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 5 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч) (б)

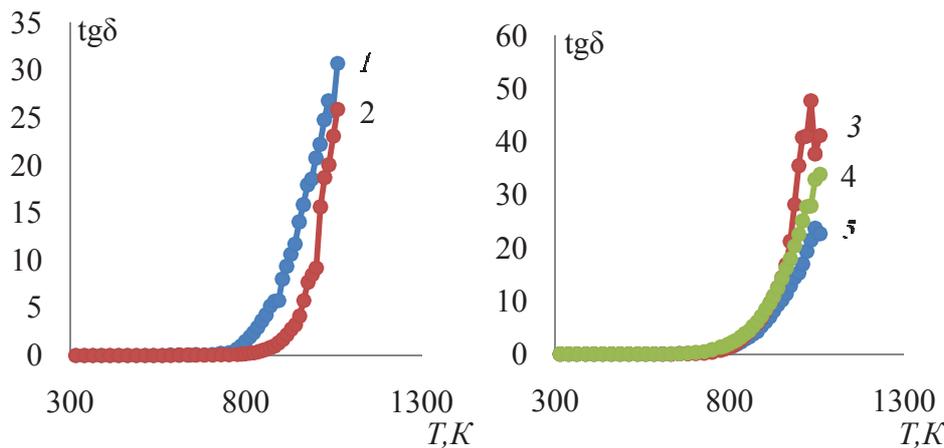
Рисунок 2 – Зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для твердых растворов

С ростом температуры диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) всех полученных твердых растворов увеличиваются (рис. 3–4), что согласуется с характером температурной зависимости их удельной электрической проводимости.



1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 2 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч) (a);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч); 4 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 5 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч) (б)

Рисунок 3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов



1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 2 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч) (а); 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч); 4 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч); 5 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч) (б)

Рисунок 4 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь твердых растворов

При увеличении степени замещения ионов висмута ионами лантана, т.е. при переходе от $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ к $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, величина диэлектрических потерь снижается (рис. 4, а). На зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ в области температур 1020–1050 К наблюдаются аномальные участки, связанные, вероятно, с фазовым переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик».

Таким образом, были синтезированы твердые на основе феррита висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ с помощью нового двухстадийного керамического метода, определены параметры их кристаллической решетки и исследованы диэлектрические свойства полученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. 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.
3. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках. Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения. Инноватика и экспертиза. 2014. Вып.1(12). С. 40–54.
5. Башкиров Л. А. 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 Bi_2O_3 . // Труды БГТУ. 2016. №3: Химия технология неорган. в-в. – С. 93–99.