

Студ. Г.И. Минаков

Науч.рук. доц. А.И. Клындюк

(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ ПРАЗЕОДИМА

Соединение $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является фазой Ауривиллиуса и представляет собой сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри ($T_C = 948 \text{ K}$). Способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур позволяет рассматривать слоистый титанат висмута как перспективный материал для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодный для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов.

В работе представлены результаты исследования теплового расширения, кристаллической структуры, электрических и диэлектрических свойств керамических образцов празеодимзамещенного слоистого титаната висмута $\text{Bi}_{3,75}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Твердый раствор получали трехстадийным керамическим методом из Bi_2O_3 , Pr_2O_3 и TiO_2 квалификации «х.ч.», взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Исходную шихту подвергали помолу с добавлением этанола в планетарной мельнице «Pulverizette 6» (350 об/мин, 30 мин), после чего просушивали на воздухе для удаления этанола и прессовали с добавлением этанола под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 923 К на воздухе в течение 6 ч для перевода Bi_2O_3 из исходной α -формы в более активную δ -форму [1]. После предварительного отжига повторяли операции помола и прессования, после чего образцы отжигали на воздухе при температуре 1023 К в течение 6 ч для предотвращения плавления Bi_2O_3 [1]. Далее вновь повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×30 мм, а затем отжигали при температуре 1223 К на воздухе в течение 5 ч. Для измерения электропроводности и диэлектрических свойств из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Определено, что образец

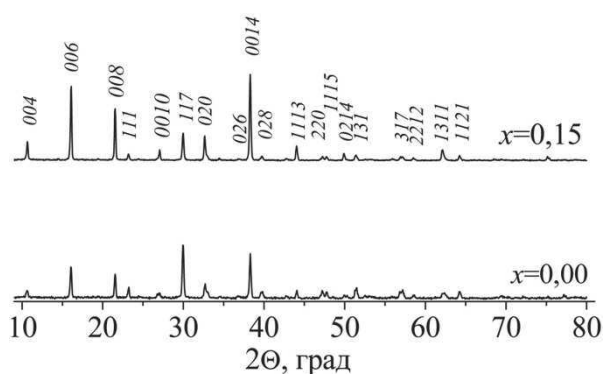


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

параэлектрик». При этом в области фазового перехода термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) как для незамещенной фазы, так и для твердого раствора $\text{Bi}_{3,75}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, скачкообразно увеличивается. Так в низкотемпературной области ТКЛР составляет $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $9,10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в высокотемпературной – $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для незамещенной фазы и $\text{Bi}_{3,75}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ соответственно.

Как видно из данных (рис. 2, а, б), твердый раствор $\text{Bi}_{3,75}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, как и незамещенная фаза, является полупроводником *p*-типа. Во всем интервале температур и электропроводность, измеренная на постоянном токе, и коэффициент термо-ЭДС твердого раствора были ниже, чем для незамещенной фазы.

Значения коэффициента Зеебека для исследуемой керамики близки по величине (рисунок 2, б), что согласуется с изовалентным характером замещения ионов висмута ионами празеодима. Однако удельная электрическая проводимость образцов падает при замещении висмута празеодимом (рисунок 2, а) вследствие уменьшения концентрации дефектов в кристаллической решетке твердого раствора $\text{Bi}_{3,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Вблизи температуры Кюри наблюдается изменение наклона линейных зависимостей в координатах Аррениуса.

$\text{Bi}_{3,75}\text{Pr}_{0,15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ был однофазным, а его структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (рис. 1).

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) для исследованной керамики были обнаружены аномалии в области фазового перехода «сегнетоэлектрик –

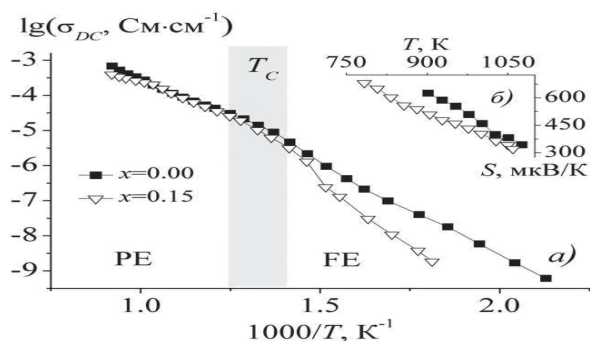


Рисунок 2 – Температурные зависимости электропроводности (а) на постоянном токе и коэффициента термо-ЭДС (б) керамики состава $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Значение энергии активации удельной электропроводности образцов в параэлектрической области (PE) существенно ниже по сравнению с сегнетоэлектрической областью (FE). Частичное замещение ионов висмута ионами празеодима в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к росту значений энергии активации электропроводности керамики в FE-области и понижает их в PE-области.

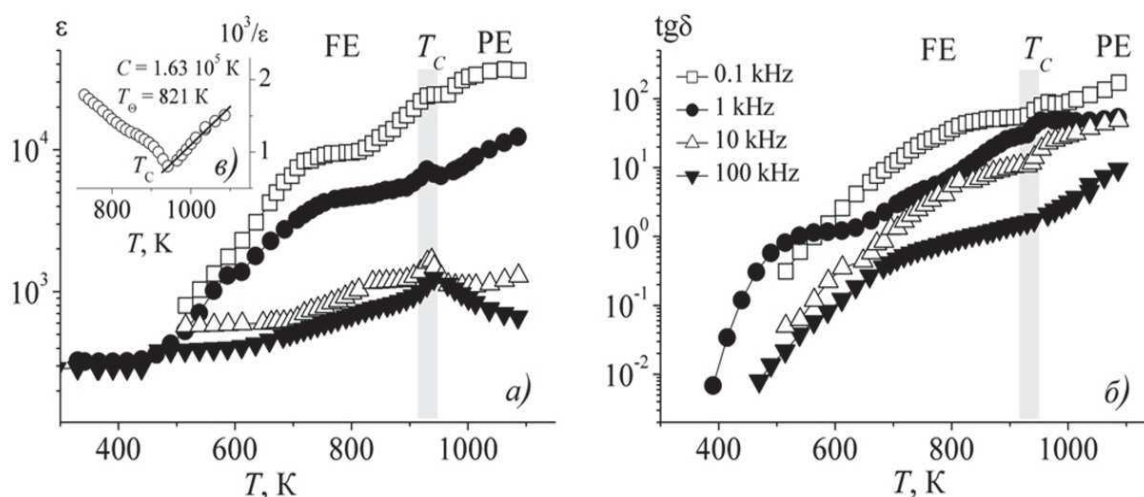


Рисунок 3 – Температурные (а, б) зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) спеченной керамики состава $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, измеренные на разных частотах переменного тока. На вставке (в) показано определение констант уравнения Кюри-Вейсса

Температура Кюри керамики $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была частотно независимой (рисунок 3, а, б), из чего следует, что этот материал является нормальным сегнетоэлектриком. Как видно из рисунка 3, увеличение частоты переменного электрического тока приводило к существенному снижению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь керамики вследствие уменьшения числа вкладов в ее поляризацию при высоких частотах.

Таким образом, в данной работе твердофазным методом синтезирована керамика $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Установлено, что при фазовом переходе сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик ТКЛР керамики скачкообразно возрастает, а энергия активации электропроводности на постоянном токе уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита/ М.С. Королева [и др.] // Изв. Коми научн. центра УрО РАН. – Вып. 1(9). – 2012. – С. 24–28.

УДК 620.193.25

Студ. Р.В. Сташкевич, Д.К. Пестов
Науч. рук. зав. кафедрой И. И. Курило,
асс. И. В Макарова
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

МОДИФИКАЦИЯ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА И НИКЕЛЯ

Наряду с совершенствованием процесса анодирования в настоящее время в мировой практике активно развивается такое перспективное направление защиты сплавов алюминия от коррозии и придания им декоративного вида, как разработка способов получения двойных гидроксидных покрытий $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Me}(\text{OH})_2$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}$ [1], Cu, Sn [1], Mn), а также способов непосредственного химического и электрохимического [2, 3] осаждения пигментированных оксидных пленок на основе оксоанионов переходных металлов на предварительно подготовленную алюминиевую поверхность.

В связи с этим, актуальным является проведение исследований по изысканию новых и совершенствованию существующих способов получения модифицированных анодно-оксидных покрытий (АОП) на алюминиевых сплавах, обеспечивающих коррозионную защиту,