

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Murashkevich, O. A. Alisienok, I. M. Zharskiy, M. S. Novitskaya, O. V. Fedorova, A. I. Maximovskikh Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption // Journal of Sol-Gel Science and Technology DOI10.1007/s10971-019-04981-w

2. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, А. И. Максимовских, О. В. Федорова Синтез и термоаналитическое исследование композитов на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, модифицированных макроциклическими эндорецепторами// Неорган. матер., 2016, том 52, № 3, С. 1–8

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

Л. А. Башкиров, И. А. Великанова,
Г. П. Дудчик, А. А. Глинская
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

В данной работе представлены результаты исследований условий синтеза твердых растворов сегнетомангнетиков (СМ), или, что то же самое, мультиферроиков (МФ) на основе феррита висмута BiFeO_3 и изучения их свойств, которые проведены на кафедре физической и коллоидной химии (в настоящее время – кафедра физической, коллоидной и аналитической химии) Белорусского государственного технологического университета. Работа выполнялась в рамках научного направления кафедры по изучению физических свойств магнитных, сегнетомангнитных и полупроводниковых наноструктурных пленочных материалов и разработке на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники.

Феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита, считается наиболее перспективным МФ, поскольку это одно из немногих соединений, в которых сочетание электрического и магнитного упорядочения наблюдается при рекордно высоких температурах [1]. При комнатных температурах в тонких (толщиной от десятков до сотен нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения магнитоэлектрического эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в

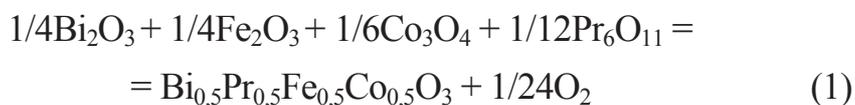
других МФ [2]. Однако исследование феррита висмута с целью установления оптимальных условий его синтеза и разработки на его основе материалов с требуемыми электромагнитными характеристиками оказалось связанным с целым рядом проблем, которые до настоящего времени не получили своего полного разрешения.

Одна из основных проблем связана с очень узким температурным интервалом существования BiFeO_3 и его термодинамической неустойчивостью. Твердофазный синтез этого соединения из оксидов висмута и железа сопровождается образованием двух сопутствующих фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Эти соединения также плавятся с разложением, но, в отличие от самого феррита висмута с узким интервалом его существования, концентрационные интервалы их кристаллизации весьма широки, что препятствует синтезу целевого продукта, свободного от примесей. Другая проблема заключается в том, что МЭ-эффект наблюдается только у пленочных образцов BiFeO_3 . По причинам, которые обусловлены пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки BiFeO_3 и подробно обсуждены в работе [3], до сих пор не удалось наблюдать МЭ-эффект у объемных образцов BiFeO_3 .

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным способом решения перечисленных выше проблем является получение твердых растворов на основе феррита висмута путем изовалентного замещения части катионов Bi^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 катионами редкоземельных элементов.

В нашей работе исследовалась возможность синтеза новых МФ на основе феррита висмута BiFeO_3 именно в этом направлении – изучались условия получения твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, где Ln – атом редкоземельного элемента (La и Pr), а также твердых растворов, в которых одновременно часть ионов железа замещалась на атомы других металлов, например, на атомы кобальта. Идея стабилизации феррита висмута в условиях его синтеза путем частичного замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами кобальта реализовывалась различными способами.

Исследованы возможности твердофазного синтеза твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ непосредственно из оксидов соответствующих металлов по реакции (1)



и из феррита висмута и кобальтита празеодима по реакции (2)



Методом рентгенофазового анализа было установлено [4], что получаемый при этом твердый раствор феррита загрязнен примесными фазами (3–5%).

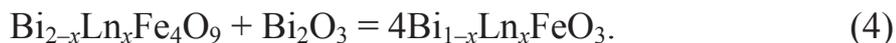
При синтезе незамещенного BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (силленита, в котором имеется 25-кратный избыток висмута по сравнению с железом), и оксида железа по реакции (3)



удалось снизить температуру отжига с 850°C до 800°C и уменьшить содержание примесей до 3% по сравнению с синтезом из оксидов [4].

Наиболее оптимальным оказался разработанный нами метод синтеза замещенного феррита висмута [5] путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава

$\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 по реакции (4):



Соответствующие прекурсоры на основе муллита синтезировались предварительно из оксидов висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х.ч.») по методике, описанной в [5]. Идентификация предварительно синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 проводилась путем рентгенофазового анализа. Установлены оптимальные температурные и временные режимы обжига, при которых синтезированные образцы были однофазными и не содержали примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Поликристаллические образцы замещенных ферритов висмута составов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

Таблица 1 – Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного феррита BiFeO_3 [6]

Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³	Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$				$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин	3,969(6)	89,442	62,545	$T = 30^\circ\text{C}$, 30 мин	3,952(8)	89,42	61,75
$T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин	3,967(0)	89,523	62,425	$T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч	3,951(4)	89,41	61,68
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,960(5)	89,607	62,12	$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,949(5)	89,45	61,60
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$				BiFeO_3			
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364	BiFeO_3 [7]	3,962(2)	89,43	62,19

Параметры элементарных ячеек синтезированных твердых растворов представлены в таблице, они оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового феррита висмута BiFeO_3 [6].

Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$. Исследованы ИК-спектры поглощения в зависимости от температуры и продолжительности обжига образцов. Измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, установлено, что ее величина при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками p -типа.

В диапазонах температур, которые соответствуют линейным участкам зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$, определена энергия активации электропроводности. Для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ величина энергии активации электропроводности составила 0,92–1,1 эВ в интервале 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 $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ соответственно 0,99–1,0 эВ (700–1000 К) и 0,09–0,13 эВ (360–520 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков / Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Wang J. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zhen // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Затюпо А.А. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
5. Башкиров Л.А. 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 из 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 / Л. А. Башкиров, Г.П. Дудчик, А.А. Глинская, И.А. Великанова // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорганич. в-в. С. 93–99.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.

УДК 665.654+549.5+537.31/.32

Е.А. Чижова¹, доц., канд. хим. наук,
А.И. Клындюк¹, доц., канд. хим. наук,
С.В. Шевченко¹, ассист., канд. хим. наук,
А.В. Крищук¹, студ.,
И.В. Мацукевич², зав. лаб., канд. хим. наук
¹БГТУ, Минск
²ИОНХ НАН Беларуси, Минск

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть преобразована в электрическую энергию в термоэлектрических