

Е.М. Дятлова, доц., канд. техн. наук;  
Р.Ю. Попов, доц., канд. техн. наук;  
Н.Н. Гундилович, канд. техн. наук;  
А.В. Бука, стажер мл. науч. сотр.;  
А.Н. Мариненко, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА И ИТТРИЯ**

Интенсивное развитие электроники и приборостроения обусловило необходимость усовершенствования существующих и разработки новых материалов, обладающих заданным комплексом физико-химических и электрофизических свойств. Кроме того, развитие фундаментальной науки и практического материаловедения позволяет открывать все новые области применения существующих материалов.

В последние годы особый интерес проявляется к керамическим и композиционным материалам, сочетающим сегнетоэлектрические, магнитные, полупроводниковые и электрофизические характеристики, которые важны при разработке устройств нового поколения в современной электронной технике. К таким материалам относятся мультиферроики (материалы, обладающие одновременно двумя и более типами «ферро» упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластичность), композиции с колоссальным магнетосопротивлением и радиопоглощающими свойствами. Уникальные электрофизические и магнитные характеристики проявляются при структурных фазовых переходах, которые происходят при изменении температуры, давления в электрических и магнитных полях, а также при изменении концентраций в твердых растворах.

Наиболее перспективными с этой точки зрения являются манганиты, в структуре которых присутствуют катионы марганца с различной степенью окисления, взаимодействие между которыми с участием ионов кислорода обеспечивает перенос зарядов и высокие магниторезистивные свойства. Также значительные перспективы имеют твердые растворы различных манганитов и ферритов.

В работе изучены процессы фазообразования модифицированных манганитов лантана и иттрия, полученных твердофазным спеканием, а также исследованы их структура, физико-химические и электрофизические свойства.

Для синтеза модифицированных манганитов лантана и иттрия использовались следующие компоненты квалификации «химически

чистый» («х.ч.»): оксид иттрия, оксид лантана, оксид марганца (III), оксид марганца (IV). В качестве ионов-модификаторов применялись следующие соединения квалификации «х.ч.»: оксид бария, магния, цинка, железа (II), висмута (III), теллура (IV), кобальта (II). Содержание иона-модификатора варьировалось от 2 до 20 мас. %.

Исходные компоненты подвергались измельчению, затем смешивались согласно рассчитанным данным, полученная смесь обжигалась в электрической камерной печи при температуре 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч и с выдержкой при температуре 850 °С 1 ч. После обжига спёк измельчался в вибрационной мельнице, полученный порошок керамики смешивался со связкой, в роли которой применялась карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в количестве 3–5 мас. % для улучшения формовочных свойств. Формование образцов осуществлялось методом полусухого формования на гидравлических прессах при давлении 30–50 МПа. Опытные образцы имели диаметр 12 мм, толщину 2–3 мм. Сформованные образцы направлялись на второй обжиг при температуре 1100–1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 1–3 ч.

Изучены физико-химические (водопоглощение, кажущаяся плотность, открытая пористость), электрические (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное электрическое сопротивление) и магнитные свойства, фазовый состав и структура синтезированных материалов.

Для изучения процессов, происходящих при синтезе керамических материалов на основе исследуемых составов, выполнена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) исходных сырьевых компонентов и опытных смесей.

Установлены зависимости физико-химических свойств синтезированных манганитов лантана и иттрия от вида и состава сырьевых композиций, количества модификаторов структуры (добавки BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, TeO<sub>2</sub>, CoO, ZnO), а также от температуры синтеза.

Установлены закономерности формирования структуры и свойств модифицированных манганитов лантана и иттрия во взаимосвязи с составом сырьевых смесей, природой и количеством модификатора, а также температурно-временными параметрами их синтеза, позволяющая получать материалы с заданным комплексом эксплуатационных характеристик для различных компонентов электронной техники.

На основе результатов рентгенофазового анализа опытных образцов в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основной кристаллической фазой является LaMnO<sub>3</sub>, о чем свидетельствуют интенсивные дифракционные максимумы в области угла 2θ – 27–33°. Установлено наличие несте-

хиометрических соединений типа  $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_3$  и  $\text{LaMn}_{3/4}\text{O}_3$ , однако их содержание незначительно. Введение добавок  $\text{BaO}$  и  $\text{ZnO}$  способствует формированию основной фазы. Определяющее значение на содержание основной фазы оказывает температура обжига, что подтверждается увеличением интенсивности дифракционных максимумов  $\text{LaMnO}_3$  с ростом температуры обжига образцов.

Замена трехвалентного атома  $\text{La}$  двухвалентным атомом другого элемента, приводит к появлению спонтанной намагниченности у кристаллов  $\text{LaMnO}_3$ , при этом в некотором интервале концентраций наблюдается появление металлической ферримагнитной фазы. Данные керамические материалы обладают высокими значениями магнетосопротивления и поэтому могут использоваться для получения радиопоглощающих изделий. Полученные керамические материалы на основе модифицированного манганита лантана обладают следующими характеристиками: диэлектрическая проницаемость – 93–108, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,060–0,085, удельное объемное электросопротивление –  $(0,15–0,93) \cdot 10^6$  Ом·м, предел прочности при сжатии – 6,2–19,8 МПа, водопоглощение – 6,7–33 %, открытая пористость – 26,48–61,28 %, кажущаяся плотность – 2870–3941 кг/м<sup>3</sup>.

Фазовый состав материалов, синтезированных в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ , представлен  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnYO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$ . Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов  $\text{YMnO}_3$  соответствует межплоскостному расстоянию 2,63 Å. Установлено, что фазовый состав и степень совершенства кристаллической структуры материалов определяется режимом синтеза, а также природой и количеством иона-модификатора, введенного в состав сырьевой композиции, что позволяет получать материалы с заданной структурой и физико-химическими свойствами.

Полученные в работе керамические материалы на основе модифицированного манганита иттрия характеризуются следующими характеристиками: диэлектрическая проницаемость – 75–620, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,011–0,150, удельное объемное электросопротивление –  $(0,008–5,05) \cdot 10^6$  Ом·м, водопоглощение – 1,12–13,8 %, открытая пористость – 4,35–40,7 %, кажущаяся плотность – 2963–4225 кг/м<sup>3</sup>.