

УДК 666.638, 666.651, 666.652

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА**

Дятлова Е.М.¹, Гундилович Н.Н.¹, Попов Р.Ю.¹, Бука А.В.¹, Колонтаева Т.В.²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Установлены закономерности энергоэффективного нитрат-цитратного синтеза нанодисперсного феррита висмута модифицированного La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и Lu^{3+} . Изучена структура и фазовый состав синтезированных материалов. Разработаны керамические материалы на основе модифицированного феррита висмута с наноразмерными частицами, также исследованы нанопористые матрицы и показана возможность их заполнения керамической субстанцией на основе дисперсного феррита висмута и различных дисперсионных сред. Разработанные керамические материалы могут быть использованы для изготовления различных компонентов электронной техники, в том числе для получения функциональных покрытий нанопористых структур, используемых для создания средств автоматизации и автоматики.

Ключевые слова: феррит висмута, мультиферроик, нитрат-цитратный синтез, структура.

**SYNTHESIS AND STUDY OF MULTIFERROIC CERAMIC MATERIALS BASED
ON MODIFIED BISMUTH FERRITE**

Dyatlova E.¹, Gundilovich N.¹, Popov R.¹, Buka A.¹, Kolontaeva T.²

¹Belarusian state technological university

²Belarusian National Technical University

Minsk, Belarus

Abstract. The regularities of energy-efficient nitrate-citrate synthesis of nanodispersed bismuth ferrite modified with La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} and Lu^{3+} have been established. The structure and phase composition of the synthesized materials have been studied. Ceramic materials based on modified bismuth ferrite with nanosized particles have been developed, nanoporous matrices have also been investigated and the possibility of filling them with a ceramic substance based on dispersed bismuth ferrite and various dispersion media has been shown. The developed ceramic materials can be used for the manufacture of various components of electronic equipment, including to obtain functional coatings of nanoporous structures used to create automation and automation equipment.

Key words: bismuth ferrite, multiferroic, nitrate-citrate synthesis, structure.

Адрес для переписки: Гундилович Н.Н., ул. Сведлова, 13а, г. Минск 220006, Республика Беларусь
e-mail: kolgund@mail.ru

Введение. Кристаллами, одновременно сочетающие в себе свойства сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков и ферромагнетиков или антиферромагнетиков, а также сегнетоэластичность являются мультиферроики.

В мультиферроиках, помимо свойств, характерных для каждого типа упорядочения в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект) присутствуют свойства, связанные с взаимодействием электрической и магнитной подсистем: магнитоэлектрический эффект (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность); эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем); магнитодиэлектрический эффект или магнитоемкость (изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля). Связь между электрической и магнитной подсистемами (магнитоэлектрический эффект) дает возможность управлять магнитными свойствами мультиферроиков электрическим полем и,

наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. мультиферроики являются перспективными материалами для применения в различных отраслях промышленности.

Мультиферроиками преимущественно являются соединения со структурой шпинели, граната или перовскита. Наиболее перспективными из них являются соединения со структурой перовскита, но на данный момент таких соединений известно немного. Характерными примерами мультиферроиков являются:

- ферриты (BiFeO_3),
- ванадаты (PbVO_3),
- манганаты (BiMnO_3),
- феррониобаты ($\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$),
- ферровольфраматы ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$),
- кобальтовольфраматы ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$).

Одним из наиболее изучаемым и широко используемым мультиферроиком в настоящее время является феррит висмута BiFeO_3 (BFO), который представляет собой двойной перовскит со сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа (G-типа) с достаточно высокими температурами антиферромагнитного ($T_N \sim 640$ K) и сегнетоэлектриче-

ского ($T_K \sim 1100$ К) фазовых переходов, что делает возможным его использование в широком диапазоне температур включая комнатные.

Благодаря величине ширины запрещенной зоны BiFeO_3 , составляющей порядка 2,2 эВ, и отличной химической стабильности области его применения, охватывает многие области радиоэлектроники, спинтроники, катализа и фотоники.

Материалы и методы исследования. В качестве сырьевых материалов для синтеза ортоферрита висмута BiFeO_3 использовались: 5-водный нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (порошок); 9-водный нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (порошок); лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (порошок); нитрат аммония NH_4NO_3 (порошок); растворы модифицирующих добавок (на основе анализа обзора литературы выбраны нитраты лантана (La^{3+}), церия (Ce^{3+}), празеодима (Pr^{3+}), европия (Eu^{3+}), гадолиния (Gd^{3+}), эрбия (Er^{3+}) и лютеция (Lu^{3+}). Все сырьевые материалы имели квалификацию ч.д.а.

Получение феррита висмута осуществляется нитрат-цитратным экзотермическим синтезом, где в качестве восстановителя использовалась лимонная кислота, а в качестве окислителя – нитрат аммония и кислород воздуха.

Полученные порошки измельчались и прокаливались в электрической печи при температуре 450°C со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 60 мин, после чего измельчались для разрушения образовавшихся агрегатов.

Для приготовления пресс-порошка в синтезированных материалы в качестве связки вводился этанол с добавлением метанола. Прессование опытных образцов осуществлялось при удельном давлении 150 ± 5 МПа, с последующей сушкой в естественных условиях в течение суток. Обжиг образцов выполнялся в электрической печи при температуре 800°C со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение. В работе изучены физико-химические, электрофизические и магнитные свойства синтезированных образцов.

Зависимость диэлектрической проницаемости не модифицированного феррита висмута и феррита висмута, модифицированного ионами-модификаторами, от температуры измерения, представлена на рис. 1.

Также можно заметить, что в области температур $800\text{--}1000$ К у образцов с ионами Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} и у не модифицированного образца зависимость диэлектрической проницаемости приобретает пологий характер, который относится к поляризованному состоянию образца.

Из данной зависимости можно также выделить, что введение ионов больших радиусов более значительно влияет на снижение диэлектрической проницаемости (Er^{3+} , Lu^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , La^{3+}). Данные ионы также в большей степени подавляют поляризованное состояние.

Введение лантаноидов способствует снижению энергии, требуемой на фазовый переход из

ферромагнитного в парамагнитное состояние (снижение температуры точки Нееля).

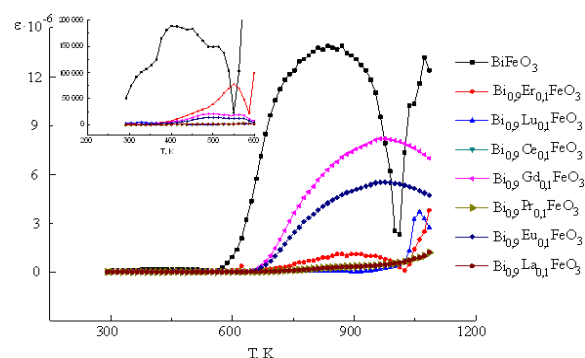


Рисунок 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости не модифицированного и модифицированного феррита висмута от температуры измерения

Установлено, что с ростом температуры у исследуемых образцов растет удельная электропроводность, что закономерно, т.к. значительно увеличивается подвижность носителей заряда. В области температур $500\text{--}600$ К у всех образцов наблюдается плавный экстремум, который является ферромагнитной точкой Нееля. Снижение электропроводности на участках температур в области точек Кюри и Нееля связано с разрушением доменной структуры.

Определены следующие показатели энергии активации процесса электропроводности для составов опытных композиций, мэВ: BiFeO_3 – 51,0; $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 78,2; $\text{Bi}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 49,4; $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 91,3; $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 94,1; $\text{Bi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 91,3; $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 94,1; $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 91,3. По данным значений энергии активации можно сделать вывод, что наименьшим значением энергии активации обладает образец, модифицированный ионами лютеция (49,4 мэВ), а наибольшим – модифицированный ионами европия и гадолиния (94,1 мэВ). При увеличении радиуса иона-модификатора значение энергии активации этого процесса возрастает.

Все полученные образцы имеют наноразмерные частицы ($\sim 10^{-8}$ м), что доказывается расчетом по формуле Шеррера и наличием спонтанной намагниченности, т.к. феррит висмута имеет пространственно-модулированную структуру G-типа в виде циклоиды. Такая структура является антиферромагнитной, однако разрушение такой структуры приводит к раскомпенсации магнитных доменов. Нарушение структуры происходит при формировании частиц размером менее 64 нм.

В процессе исследований синтезированы керамические материалы, которые могут быть применимы для изготовления различных компонентов электронной техники, в т.ч. для получения функциональных покрытий нанопористых структур, используемых для изготовления средств автоматизации и автоматики. На основе полученных систем можно изготавливать подложки интегральных схем.