

И.А. Удодов /к.х.н./, Н.А. Спиридонов, В.М. Погибко /к.х.н./

ГУ «НИИ «Реактивэлектрон» (Донецк)

В.В. Приседский /д.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

СИНТЕЗ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3-BiFeO_3$ В СРЕДАХ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ДАВЛЕНИЕМ ПАРА ОКСИДА СВИНЦА

Изучена возможность и найдены условия твердофазного синтеза и спекания мультиферроиков на основе твердых растворов $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3-BiFeO_3$ (PFN – BFO) в атмосферных тиглях, создающих контролируемое парциальное давление паров оксида свинца. Найдены составы композиций для атмосферных тиглей, представляющие собой инвариантные при данной температуре смеси свинецсодержащих фаз. Показано, что обжиг в атмосферных тиглях позволяет устранить отрицательные последствия высокой летучести оксида свинца и синтезировать однофазные материалы с высокой плотностью и низкой пористостью керамики, с воспроизводимыми электрофизическими свойствами.

Ключевые слова: мультиферроик, сегнетомагнетик, феррониобат свинца, феррит висмута, твердофазный синтез, спекание, атмосфера синтеза.

Постановка проблемы

Одним из приоритетов в развитии современной электроники является создание принципиально новых устройств на основе мультиферроиков – функциональных материалов, в которых сосуществуют несколько видов упорядочений, таких как ферромагнитное, сегнетоэлектрическое или сегнетоэластичное [1,2]. Перспективными сегнетомагнетиками (мультиферроики второго порядка с магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением) являются феррониобат свинца $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ (PFN), феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) и их твердые растворы. Они обладают наиболее высокими температурами ферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, что позволяет при достаточно высоких рабочих температурах с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами, а посредством магнитного поля – электрическими (магнитоэлектрический эффект). Магнитоэлектрический эффект находит применение в разработках принципиально новых спинтронных устройств, в том числе компьютерной памяти (как долговременной, так и оперативной), а также сверхчувствительных датчиков постоянных и переменных магнитных полей различного назначения (медицина, навигация, приборостроение), фазовращателей и переключающих элементов в оптике, устройств для аккумулялирования энергии магнитных полей, прецизионных устройств СВЧ-техники и других.

Большой интерес вызвало открытие в тонких (50-500 нм) пленках $BiFeO_3$ гигантского линейного магнитоэлектрического эффекта [3], на не-

сколько порядков величины превосходящего эффекты в других известных материалах. В последнее время исследователи из МФТИ нашли теоретическое объяснение и предложили пути усиления этого эффекта [4].

Для практических применений магнитоэлектрического эффекта используются объемные керамические (поликристаллические) изделия и тонкие пленки. В обоих случаях широкому промышленному применению препятствует низкая технологичность изделий. Высокая летучесть оксида свинца, а также наличие в обеих системах легкоплавких эвтектик приводят к образованию при спекании крупных и трудно зарастающих пор. К тому же феррит висмута (BFO) неустойчив при температурах синтеза [5,6], а синтез феррониобата свинца (PFN) протекает через множество промежуточных продуктов [7]. Синтез однофазных материалов на основе PFN, BFO и их твердых растворов, а также получение достаточно плотных керамических изделий остается нерешенной технологической проблемой.

Анализ последних исследований и публикаций

Во многих работах показано, что при твердофазном синтезе BFO из оксидов Fe_2O_3 и Bi_2O_3 не удастся получить однофазные материалы, применяя такие технологические приемы, как сложные, длительные режимы термообработки, многократные промежуточные помолы шихты [8-11]. Использование золь-гель технологии и гидротермального синтеза также не приводят к получению однофазного $BiFeO_3$ [11,12]. Спекания

нием феррита висмута на воздухе (830-870 °С в течение 2-3 ч) получают керамику с низкой плотностью, не выше 84-90 % от теоретической [5,10,13].

Синтез $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ сопровождается образованием стабильных промежуточных фаз $Pb_2Fe_{10}O_{17}$, $PbFe_{10}O_{16}$ и $Pb_5Fe_4Nb_4O_{21}$ [7]. Для завершения реакции требуется дальнейшее повышение температуры. Однако выше 1000 °С летучесть паров PbO уже достаточно высока, что приводит к нарушению стехиометрии и неполному превращению промежуточных фаз в $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$. При температурах спекания на воздухе (1050-1100 °С) летучесть PbO приводит к значительной пористости и низкой плотности керамики [5,6]. Для увеличения плотности керамики и повышения электрофизических свойств в шихту вводят легкоплавкую добавку в виде карбоната лития или оксид марганца (IV). Но и в этом случае относительная плотность керамики не превышает 90-95 % [5,6]. Увеличение температур синтеза выше 900 °С и высокие температуры спекания требуют для подавления летучести PbO разработки методов регулирования парциального давления оксида свинца в газовой фазе [13] при синтезе и спекании $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$.

Электрофизические и магнитные свойства $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ существенно зависят от условий газотермической обработки при синтезе и спекании образцов [14]. Температура Нееля в зависимости от условий получения может изменяться в пределах от 140 до 170 К, а температура Кюри от 368 до 385 К [4,15]. Для преодоления этого недостатка используют частичное замещение Bi на La и другие редкоземельные элементы [5,16]. Для многих применений проблему представляет высокая электрическая проводимость как BFO, так и PFN. Рентгеноэлектронные спектры обнаруживают в мультиферроиках $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ и $BiFeO_3$ ионы двухвалентного железа Fe^{2+} [17-19]. Установлено, что электропроводность $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ существенно зависит от парциального давления кислорода в газовой среде при синтезе [20].

Таким образом, решение проблемы получения качественных изделий (однофазных и низкопористых) из мультиферроиков на основе BFO и PFN связано с необходимостью контроля летучих компонентов в газовой фазе, прежде всего оксида свинца.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является исследование условий твердофазного синтеза и спекания мультиферроиков на основе твердых растворов $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3 - BiFeO_3$ в средах с контролируемым парциальным давлением паров оксида

свинца, обеспечивающих однофазность, низкую пористость керамики, высокие и воспроизводимые электрофизические свойства.

Основной материал исследования

Объектами исследования выбраны твердые растворы феррита висмута и феррониобата свинца состава $(1-x)Bi_{0,90}La_{0,10}Fe_{1,00}O_3-xPbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ (BFO – PFN), где $x=0,28; 0,30; 0,32; 0,34$ и $0,38$. Висмут частично (10 %) замещен на лантан для снижения электропроводности и улучшения других свойств. Выбранный диапазон составов включает область $0,325 < x < 0,40$ морфотропного (ромбоэдрический – кубический перовскит) фазового перехода [5]. Эта область составов представляет особый интерес, т.к. здесь одновременно проявляются не только сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочение, но и выраженные пьезоэлектрические свойства [5].

В качестве исходных реагентов при синтезе использовали оксиды реактивной квалификации PbO , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , La_2O_3 и Nb_2O_5 . Выбор максимальной температуры обжига при твердофазном синтезе проводили в интервале 700-1000 °С по данным рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГ) анализов. Найдено, что однофазные твердые растворы $(1-x)Bi_{0,90}La_{0,10}Fe_{1,00}O_3-xPbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ (BFO – PFN) синтезируются при 900 °С в течение 10 ч.

Приготовление пресс-порошка проводили смешиванием синтезированного материала со связкой – 5 %-ным водным раствором поливинилового спирта (ПВС) с добавлением глицерина. Для определения температурного режима выжигания связки проводили термогравиметрические исследования с целью определения интервала температур, при которых происходит наиболее сильное газовыделение (рис. 1).

Наиболее интенсивное газовыделение происходит при температурах от 120 до 430 °С. При 120-180 °С испаряется глицерин. В дальнейшем,

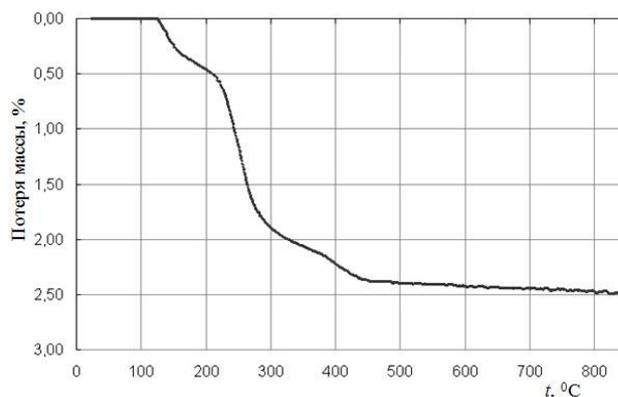


Рис. 1. Кривые потери массы при выжигании связки из воздушно сухого пресс-порошка

выше 210 °С происходит ступенчатое разложение ПВС, конечным продуктом которого является элементарный углерод. Выжигание углерода происходит при температурах выше 450 °С и заканчивается при температуре 820 °С. В соответствии с полученными данными, для исключения разрыхления прессовок вследствие газовой выделения, скорость подъема температуры при выжигании связки при температурах ниже 450 °С устанавливали не выше 5°С/мин.

Спекание достаточно плотных керамических образцов мультиферроиков требует обжига при более высоких температурах (выше 1000 °С), при которых оксид свинца плавится и достаточно легко испаряется. Летучесть PbO приводит к неконтролируемому сдвигу химического состава и высокой пористости изделий. Авторы изучили возможность преодоления этих затруднений путем применения техники атмосферных тиглей, создающих контролируемое давление пара PbO [21].

Атмосферные тигли позволяют поддерживать постоянное давление пара оксида свинца при данной температуре. Для этого удобно использовать инвариантные (в смысле правила фаз) составы в псевдобинарных разрезах свинецсодержащих систем, проходящих через точку PbO. В качестве примера на рис. 2 показан изотермический ($T=const$) разрез в системе PbO – VO₂ с оксидом четырехвалентного элемента В.

В разрезе наблюдаются горизонтальные участки (точки А и В) с постоянной активностью и давлением пара PbO и наклонные (например, в точке С), где давление зависит от состава.

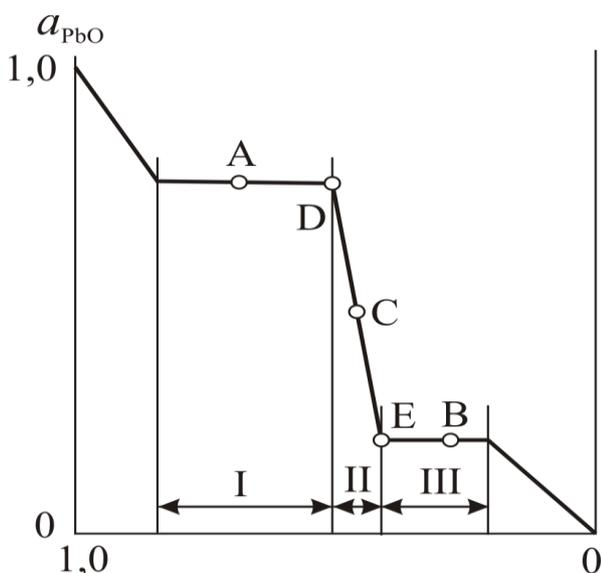


Рис. 2. Схематическая зависимость активности PbO от его мольной доли в бинарном разрезе PbO – VO₂

В точке А в равновесии находятся три фазы ($\Phi=3$): газообразный PbO_(г), жидкий PbO_(ж) и промежуточное соединение PbO и VO₂. Три фазы находятся в равновесии и в точке В, где вместо PbO_(ж) присутствует VO₂.

Для бинарного разреза ($K=2$) и в соответствии с правилом фаз Гиббса в точках А или В в областях I и III при $T=const$ система инвариантна:

$$f=K-\Phi+1=2-3+1=0.$$

Инвариантность означает, что давление PbO не зависит от состава и, таким образом, смеси двух конденсированных фаз, как в точках А, так и В, обладают определенной буферной емкостью, т.е. способностью отдавать или принимать некоторое количество PbO, сохраняя постоянное давление оксида свинца. В первом случае (А) буферные смеси создают давление PbO максимальное, а во втором (В) – минимальное для промежуточного соединения (двойного оксида) в системе.

В качестве буферных смесей – композиций для атмосферного тигля – подобрали смеси, содержащие твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС). Как показано на рис. 3, изменяя соотношение Zr/Ti, можно перекрывать достаточно широкие интервалы равновесных давлений PbO [21]. Смеси ЦТС с избытком PbO (1) и, с другой стороны, с избытком (Ti,Zr)O₂ позволяют перекрывать два интервала парциальных давлений PbO.

Схема установки образцов при спекании в атмосферном тигле приведена на рис. 4.

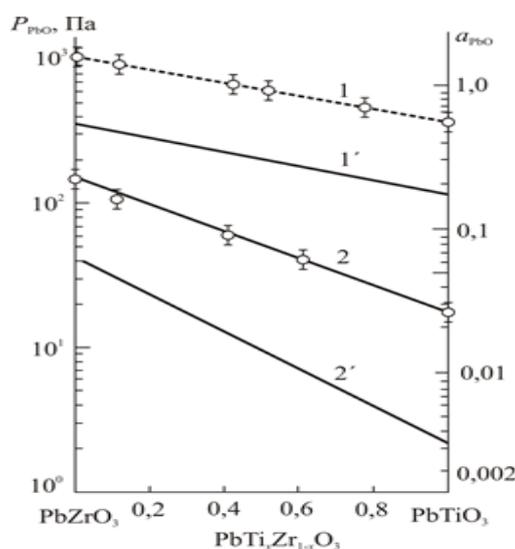


Рис. 3. Максимальное – 1 и минимальное – 2 давление пара PbO над цирконатом-титанатом свинца при 1100 °С [21]; 1 и 2 – общее; 1' и 2' – мономерные молекулы PbO

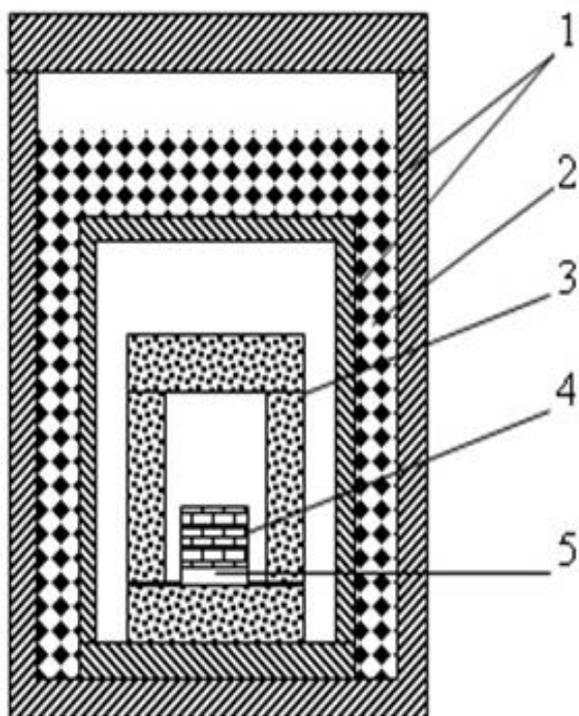


Рис. 4. Упаковка образцов в атмосферном тигле:
 1 – алундовые тигли; 2 – засыпка;
 3 – атмосферный тигель; 4 – образцы;
 5 – платиновая подложка

В табл. 1 представлены результаты исследований спекания образцов твердых растворов ВFO – PFN ($x=0,30$ и $0,36$) при спекании при разных температурах и в атмосферных тиглях разного состава. Используемые инвариантные смеси перекрывали диапазон активностей $a(\text{PbO})$ от $0,06$ до $0,40$ (см. рис. 3).

Табл. 1. Результаты исследования спекания образцов ВFO – PFN в атмосферных тиглях разного состава

Состав атмосферного тигля	$T_{\text{обжига}}, ^\circ\text{C}$ (время 2 ч)	Изменение массы (%) при обжиге твердого раствора состава x	
		$x=0,36$	$x=0,30$
$\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$	1050	- 1,5	- 1,6
$\text{PbTiO}_3 + \text{PbO}$	1050	- 0,2	- 0,4
$\text{PbTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 + \text{PbO}$	1050	- 0,08	+ 0,02
$\text{PbZrO}_3 + \text{PbO}$	1050	+ 0,5	+ 0,4
$\text{PbTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 + \text{PbO}$	1020	- 0,03	- 0,01
$\text{PbTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 + \text{PbO}$	1075	+ 0,04	- 0,05

Как видно из таблицы, оптимальные результаты по изменению масс образцов при спекании получены в тигле состава $\text{PbTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 + 0,10 \text{ PbO}$. В атмосфере этого тигля ($a(\text{PbO})=0,25$) изменение массы образцов при обжиге не превышает нескольких сотых процента. Измерения плотности и изменений массы образцов позволили определить оптимальный термический режим обжига спекания: 1050°C в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ спеченных образцов твердых растворов мультиферроиков показывает их высокую степень кристалличности в структурном типе перовскита (рис. 5).

Все образцы однофазны, при температуре спекания следы термического разложения синтезированных при 900°C твердых растворов не обнаружены.

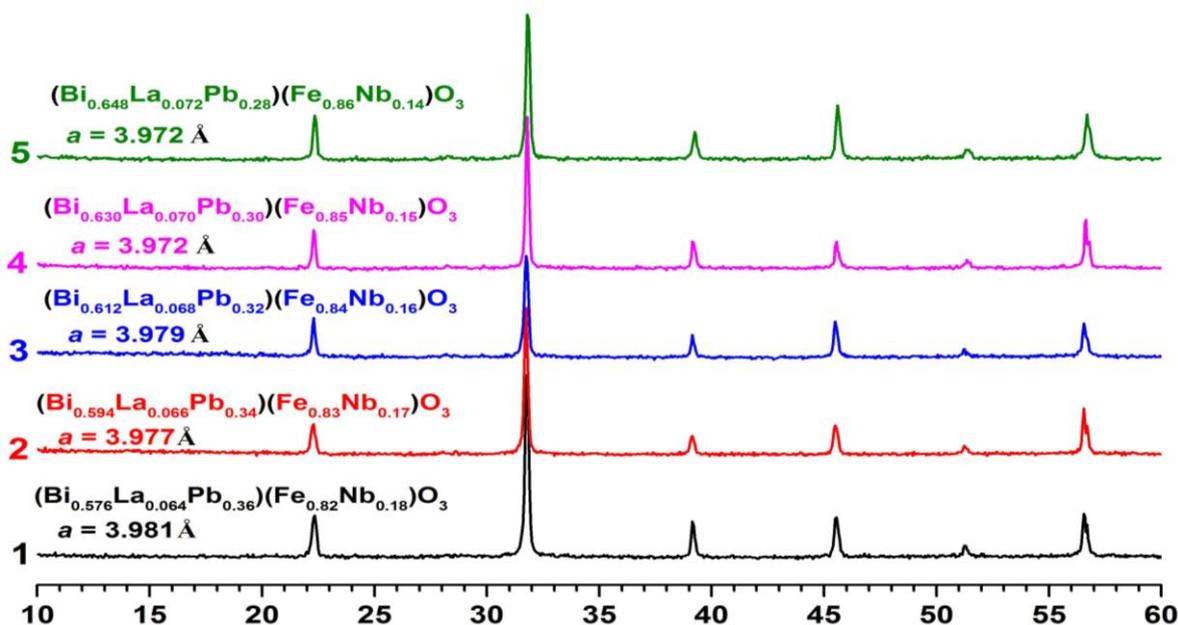


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $(1-x)\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{Fe}_{1,00}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, $x=0,36 - 1$; $0,34 - 2$; $0,32 - 3$; $0,30 - 4$; $0,28 - 5$, спеченных при 1050°C

Табл. 2. Параметры элементарной ячейки и плотность спеченных образцов твердых растворов $(1-x)\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{Fe}_{1,00}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

<i>x</i>	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36
<i>a</i> , Å	3,972	3,973	3,979	3,977	3,982
<i>V</i> , Å ³	62,680	62,689	63,014	62,918	63,117
$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³	8,256	8,268	8,239	8,265	8,253
$\rho_{\text{гидр.}}$, г/см ³	8,070	8,040	8,100	7,860	8,150
$\rho_{\text{отн.}}$, %	97,746	97,237	98,310	95,097	98,757

Табл. 3. Электрофизические свойства керамических образцов $(1-x)\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{Fe}_{1,00}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

<i>x</i>	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36
Диэлектрическая проницаемость ϵ/ϵ^0	380±6	307±16	387±5	387±17	403±15
Диэлектрические потери $\text{tg}\delta$, %	2,7-3,1	1,8-1,9	1,7-1,9	1,8-2,2	1,8-2,5
Температура Кюри T_C , °C	235-240				
Температура Нееля T_N , °C	220-225				

Измеренные величины параметра и объема элементарной ячейки приведены в табл. 2. Величина параметра решетки перовскитовой фазы показывает тенденцию к росту с увеличением содержания феррониобата свинца *x*. В табл. 2 показаны также результаты измерений плотности спеченных образцов: рентгеновской $\rho_{\text{рентг.}}$, гидростатической $\rho_{\text{гидр.}}$ и относительной $\rho_{\text{отн.}} = \rho_{\text{гидр.}}/\rho_{\text{рентг.}}$. Сопоставление полученных данных с данными, приведенными в работе [5], показывает, что спекание свинецсодержащих мультиферроиков в средах с контролируемым давлением PbO позволяет значительно, с 85-90 до 95-98 %, повысить относительную плотность изделий. Это соответствует резкому, в 3-5 раз, снижению остаточной пористости керамики: с 10-15 до 2-5 %.

Высокая однородность и плотность, низкая пористость образцов, спеченных в атмосферных тиглях, приводят к более воспроизводимым и высоким электрофизическим параметрам (табл.3).

Низкая величина диэлектрических потерь свидетельствует о низкой электропроводности керамических образцов и косвенно об их однородности. Измерения диэлектрической проницаемости демонстрируют хорошую воспроизводимость: разброс свойств не превышает 5 %, в то время как на образцах, полученных по обычной технологии, технологическая нестабильность не менее 10-15 % [5,7].

Величины температуры Нееля ($T_N=220-225$ °C) и Кюри ($T_C=235-240$ °C), определенные для образцов состава $(\text{Bi}_{0,576}\text{La}_{0,064}\text{Pb}_{0,36})(\text{Fe}_{0,82}\text{Nb}_{0,18})\text{O}_3$ и являющиеся параметрами материала заданного состава, соответствуют результатам определенных на качественных образцах других авторов [5,7].

Выводы

Установлено, что синтез и спекание керамических образцов мультиферроиков на основе твердых растворов $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$ в атмосферных тиглях практически исключает неконтролируемые сдвиги состава вследствие летучести PbO при высоких температурах и, тем самым, позволяет синтезировать однофазные материалы этой системы.

Обосновано применение в качестве атмосферосоздающих композиций инвариантных многофазных смесей, включающих сложные (двойные или тройные) свинецсодержащие оксиды. На этой основе выбран состав атмосферного тигля для обжига изучаемых твердых растворов мультиферроиков.

Показано, что спекание в атмосферных тиглях позволяет снизить остаточную пористость керамических мультиферроиков до 2-5 % и получить образцы с воспроизводимыми (не хуже ±5 %) электрофизическими свойствами, диэлектрическими потерями ≤2,5-3 %, температурой Кюри 235-240 °C, температурой Нееля 220-225 °C.

Список литературы

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 759-765.
2. Scott, J. F. Data Storage: Multiferroic memories / J. F. Scott // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 256-257.
3. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al. // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719-1722.
4. Popkov, A. F. Origin of the giant linear magnetoelectric effect in perovskitelike multiferroic

- BiFeO₃ / A. F. Popkov, M. D. Davydova, K. A. Zvezdin, S. V. Solov'yov, and A. K. Zvezdin // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93: [Electronic resource]. – Access mode: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.094435>
5. Павленко, А.В. Фазовые переходы, пьезо- и магнитодиэлектрические свойства Fe- и Mn-содержащих мультиферроиков: Автореф. дис. ... к-та хим. наук: 01.04.07 / Павленко Анатолий Владимирович. – Нальчик, 2012. – 23 с.
 6. Павленко, А.В. Диэлектрическая релаксация в керамике PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃. / А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко и др. // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, № 9. – С. 1773-1776.
 7. Карюков, Е.В. Низкотемпературная технология формирования фаз кислородно-октаэдрического типа, содержащих Nb(V), и свойства материалов на их основе: Автореф. дис. ... к-та техн. наук: 05.17.01 / Карюков Егор Владимирович. – Ростов-на-Дону, 2010. – 24 с.
 8. Azuma, M. Magnetic and structural properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃. / M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 310. – P. 1177-1179.
 9. Huo, G.. Phase relations in the Bi₂O₃-Fe₂O₃-MnO_y system at room temperature. / G. Huo, Zh. Gu, M. Qiu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 381. – P. 317-313.
 10. Тесленко, П.Ю. Структурообразование мультиферроиков состава BiFe_{1-x}Mn_xO₃ в зависимости от термодинамической предыстории образцов / П.Ю. Тесленко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина и др. // *Материалы VII междунар. научно-технич. конф. Intermatic*, ч.1, 7-11.12.2009, Москва. – М.: Энергоатомиздат, 2009. – С. 161-165.
 11. Carvalho, T.T. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ / T.T. Carvalho, P.V. Tavares // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 3984-3986.
 12. Chen, Ch. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites / Ch. Chen, Ji. Cheng, Sh. Yu, et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 291. – P. 135-139.
 13. Приседский, В.В. Р-Т-Х фазовая диаграмма и парциальные термодинамические свойства кислорода в LaBa₂Cu₃O_x / В.В. Приседский, И.А. Удодов. // *Сб. докл. V междунар. научн. конф. «Химич. термодинамика и кинетика»*, 25-29.05.2015, Вел.Новгород. – Вел. Новгород: Изд.-полиграф. центр Новгородского гос. ун-та, 2015. – С. 179-180.
 14. Павленко, А.В. Влияние модифицирования карбонатом лития и оксидом марганца на структуру, микроструктуру и сегнетопъезоэлектрические свойства керамики феррониобата свинца / А.В. Павленко, И. А. Вербенко, С. И. Шевцова и др. // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2013. – № 4. – С. 73-81.
 15. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, et al. // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719-1722.
 16. Gao, F. Preparation of La-doped BiFeO₃ thin films with Fe²⁺ ions on Si substrates / F. Gao, C. Cai, Y. Wang, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – P. 094105.
 17. Kania, A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Magnetic and Dielectric Studies of PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ Single Crystals / A. Kania, E. Talik, M. Kruczek. // *Ferroelectrics*. – 2009. – Vol. 391, No.1. – P.114-121.
 18. Namura, S. PTC effect in PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ / S. Namura, K. Doi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1970. – Vol. 9, No. 6. – P. 716.
 19. Yang, Y. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ single crystals / Y. Yang, J.-M. Liu, H. B. Huang et al. // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 132101-132104.
 20. Амиров, А.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃ / А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев и др. // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1123-1126.
 21. Приседский, В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики A^{IV}B^{IV}O₃ / В.В. Приседский. – Донецк: Ноулидж, 2011. – 267 с.

I.A. Udodov /Cand.Sci. (Chem.)/, N.A. Spiridonov, V.M. Pogibko /Cand.Sci. (Chem.)/
Science-Research Institute «Reaktivelektron» (Donetsk)
V.V. Prisedskiy /Dr.Sci. (Chem.)/
Donetsk National Technical University (Donetsk)

SYNTHESIS OF PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O₃ – BiFeO₃ MULTIFERROICS IN AMBIENT WITH CONTROLLED PRESSURE OF LEAD OXIDE VAPOR

Background. Multiferroics based on lead ferroniobate PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O₃ (PFN), bismuth ferrite BiFeO₃ (BFO) and their solid solutions are promising for applications in spintronics and other emerging are-

as of modern electronics. However, their synthesis is characterized by low adaptability, uncontrolled changes in the composition, poor reproducibility of properties due to the significant volatility of lead oxide. Therefore, the problem of obtaining high-quality materials on the basis of multiferroics is connected with the need to control the pressure of volatile components in the gas phase during the synthesis and sintering of ceramic products.

Materials and/or methods. The samples of solid solutions of PFN and BFO obtained from reactive oxides by the method of solid-phase synthesis. X-ray phase analysis is carried out on diffractometer DRON-3 with Cu K_{α} radiation. Thermogravimetric studies are carried out on the basis of automatic electronic scales RADWAG AS 220C (Poland). Dielectric properties measured by the AC bridge.

Results. Experimentally found the compositions of the invariant two-phase mixtures for the atmospheric crucibles, which create at a given temperature the constant vapor pressure of PbO necessary to minimize the loss of PbO during the synthesis and sintering and obtain single-phase materials. Conditions selected for the firing in the atmospheric crucibles, providing the dense, low-porosity ceramic products. X-ray phase analysis showed high crystallinity (perovskite structure) and single-phase samples. The measured electrical properties are characterized by low dielectric losses and high reproducibility.

Conclusion. The synthesis and sintering of multiferroics $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3 - BiFeO_3$ in the atmospheric crucibles minimize the loss of volatile oxide PbO at high temperatures and allows synthesizing single-phase materials. Application of the invariant multiphase mixtures as a composition for atmospheric crucibles substantiated and selected the composition for the firing of the studied solid solutions: $PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3 + 0.10 PbO$. Shown that sintering in ambient with controlled vapor pressure of PbO allows reducing the residual porosity of the ceramic multiferroics up to 2-5 % and obtaining samples with reproducible (not worse than ± 5 %) electrophysical properties, dielectric losses equal to 2.5 - 3 %, the Curie temperature of 235 -240 °C and Neel temperature of 220-225 °C.

Keywords: multiferroic, magnetoelectric, lead ferroniobate, bismuth ferrite, solid-state synthesis, sintering, synthesis ambient.

Сведения об авторах

И.А. Удодов

Телефон: +380 (99) 938-08-24
Эл. почта: reaktivelektron@mail.ru

В.М. Погибко

Телефон: +380 (66) 039-18-63
Эл. почта: reaktivelektron@mail.ru

Н.А. Спиридонов

Телефон: +380 (66) 245-04-36
Эл. почта: reaktivelektron@mail.ru

В.В. Приседский

SPIN-код: 8492-4654
Author ID: 6602450219
Researcher ID: A-2081-2016
ORCID iD: 0000-0001-9374-7696
Телефон: +380 (95) 136-33-70
Эл. почта: prisedsky@feht.donntu.org

Статья поступила 22.12.2017 г.

© И.А. Удодов, В.М. Погибко, Н.А. Спиридонов, В.В. Приседский, 2017
Рецензент д.х.н., проф. Ю.Б. Высоцкий



Видеожурнал **“ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИК”**
смотрите каждую субботу
на телеканале **ОПЛОТ 2**
YouTube <https://goo.gl/d2kKr0>