

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
ВЕСТНИК  
ПОВОЛЖЬЯ**

**№3 2019**

**Направления:**

**01.01.00 — ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ — МАТЕМАТИКА**

**02.00.00 — ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**05.02.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — МАШИНОСТРОЕНИЕ И  
МАШИНОВЕДЕНИЕ**

**05.11.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — ПРИБОРОСТРОЕНИЕ,  
МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ  
ПРИБОРЫ**

**05.13.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — ИНФОРМАТИКА,  
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ**

**Казань**

**2019**

**УДК 60**

**ББК 30-1**

**Н-66**

**Н-66** Научно-технический вестник Поволжья. №3 2019г. – Казань:  
ООО «Научно-технический вестник Поволжья», 2019. – 154 с.

**ISSN 2079-5920**

Журнал зарегистрирован в Управлении Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-41672 от 13 августа 2010г.

Журнал размещен в открытом бесплатном доступе на сайте [www.ntvr.ru](http://www.ntvr.ru), и в Научной электронной библиотеке (участвует в программе по формированию РИНЦ).

Журнал включен ВАК РФ в перечень научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Подписной индекс в объединенном каталоге «Пресса России» № 12025.

*Главный редактор Р.Х. Шагимуллин*

*Редакционная коллегия*

*С.В. Анаников – д.т.н., проф.; Т.Р. Дебердеев – д.т.н., проф.; Б.Н. Иванов – д.т.н., проф.;*  
*В.А. Жихарев – д.ф.-м.н., проф.; В.С. Минкин – д.х.н., проф.; А.Н. Николаев – д.т.н., проф.;*  
*В.К. Половняк – д.х.н., проф.; П.П. Суханов – д.х.н., проф.; В.Ф. Тарасов – д.ф.-м.н., проф.;*  
*Х.Э. Харлампиди – д.х.н., проф.*

В журнале отражены материалы по теории и практике технических, физико-математических и химических наук.

Материалы журнала будут полезны преподавателям, научным работникам, специалистам научных предприятий, организаций и учреждений, а также аспирантам, магистрантам и студентам.

**УДК 60**

**ББК 30-1**

**ISSN 2079-5920**

**© Научно-технический вестник Поволжья, 2019 г.**

02.00.21

<sup>1</sup>А.В. Митрофанова, <sup>1</sup>Е.А. Фортальнова канд. хим. наук,  
<sup>1</sup>М.Г. Сафроненко канд. хим. наук, <sup>2</sup>Е.Д. Политова д-р физ.-мат. наук,  
<sup>2</sup>А.В. Мосунов канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов,  
 ФФМиЕН, кафедра неорганической химии,  
 г. Москва, chemistann@gmail.com

<sup>2</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
 г. Москва

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ФЕРРИТА ВИСМУТА, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ Nb(V)

Исследованы фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов  $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$  с  $y = 0.0 - 1.0$  и  $\Delta y = 0.2$ , полученных с использованием муфельного и микроволнового способов термообработки в ходе синтеза. Установлено, что в области гомогенности  $0.0 \leq y \leq 0.4$  полученные фазы характеризуются ромбическим типом симметрии элементарной ячейки. Выявлено, что увеличение содержания катионов Nb(V) в составе полученных фаз приводит к возрастанию объёма элементарной ячейки и понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Ключевые слова: титанат феррит висмута, фазообразование, фаза Ауривиллиуса, слоистый перовскит, сегнетоэлектрик, сегнетомагнетик, мультиферроик.

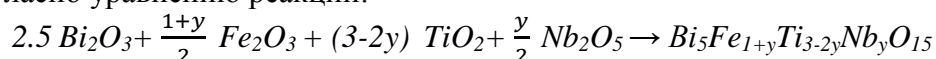
### Введение

Слоистые перовскитоподобные сегнетоэлектрики – фазы Ауривиллиуса – перспективные базовые объекты для получения новых фаз, характеризующихся сочетанием электрического и магнитного упорядочений в кристаллической структуре, так называемых сегнетомагнетиков или мультиферроиков.

Структура фаз Ауривиллиуса ( $A_{m-1}Bi_2V_mO_{3m+3}$ ) состоит из чередующихся заряженных слоев  $(Bi_2O_2)^{2+}$  и перовскитоподобных блоков, состоящих из  $m$  слоев  $(A_{m-1}V_mO_{3m+1})^{2-}$  [1]. Значения  $m$  характеризуют структуры с различным количеством слоев в пределах одного перовскитоподобного блока. Известный сегнетоэлектрик – слоистый титанат феррит висмута  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  – относится к этому типу кристаллических структур с  $m = 4$  [2-4]. При температуре Кюри ( $T_C$ )  $\sim 740^\circ C$  его ромбическая кристаллическая структура (Пр. Гр.  $A2_1am$ ) претерпевает фазовый переход в параэлектрическую фазу с тетрагональной симметрией элементарной ячейки (Пр. Гр.  $I4/mmm$ ) [5]. Кроме того,  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  является антиферромагнетиком ниже температуры Нееля ( $T_N$ )  $-193^\circ C$  [6]. Существенное влияние на параметры кристаллической решётки,  $T_C$  и  $T_N$ , термическую устойчивость и электрофизические характеристики  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  оказывают катионные замещения в перовскитных блоках кристаллической структуры [7-9]. Поэтому исследования катион замещённых фаз на основе  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  являются актуальными направлениями, как в области создания новых сегнетомагнитных материалов (мультиферроиков) для современной электроники, так и для поиска эффективных способов регулирования их полезных свойств.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез твёрдых растворов  $Bi_5Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$  (BFTNb) с  $y = 0.0 - 1.0$  и  $\Delta y = 0.2$  проводили по керамической технологии из оксидов висмута(III), титана(IV), железа(III) и ниобия(V) согласно уравнению реакции:



Для сравнения влияния различных типов термообработки на формирование перовскитоподобных фаз получали две серии образцов с использованием муфельного (печь СНОЛ5) и микроволнового (печь HamiLAB C1500, 2.45 ГГц) отжигов в ходе синтеза.

Фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов исследовали методами рентгенофазового (РФА) (дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-7,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ ), дифференциально-термического (ДТА) (термоанализатор SDT Q600,  $\Delta T = 20\text{--}1100^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 10$  град/мин) и диэлектрической спектроскопии (импедансметр HP 4284A,  $\Delta T = 298\text{--}1273 \text{ K}$ ,  $f = 100 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$ , 1 В, Ag-электроды).

Для изучения фазообразования и синтеза серий твёрдых растворов BFTNb в условиях различных типов термообработки, были выбраны температурные режимы:  $T_1=800^\circ\text{C}$  (6 ч.),  $T_2=900^\circ\text{C}$  (6 ч.) для муфельного и  $T=850^\circ\text{C}$  (3 ч.) для микроволнового отжига.

Согласно результатам РФА на первой стадии синтеза с использованием муфельного отжига в образцах BFTNb формируются фазы титанатов и ферритов висмута различного состава. На второй стадии, в образцах с  $0.0 \leq y \leq 0.2$  завершается фазообразование твёрдых растворов на основе  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ . Образцы с  $y \geq 0.4$  на этой стадии остаются многофазными.

Одностадийный микроволновый отжиг при  $T = 850^\circ\text{C}$  позволил получить однофазные образцы с более широкой областью гомогенности  $0.0 \leq y \leq 0.4$  (рис. 1). Составы с  $y \geq 0.6$  остаются многофазными при любом типе термообработки.

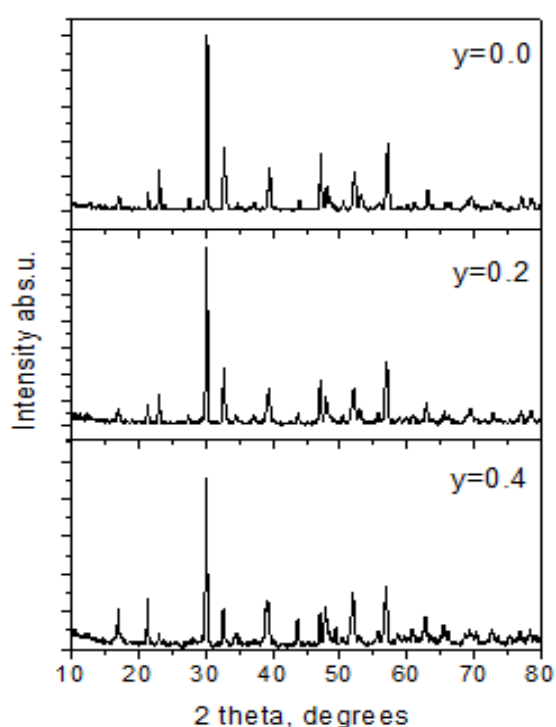


Рис. 1. Дифрактограммы образцов BFTNb, полученных с использованием микроволнового отжига

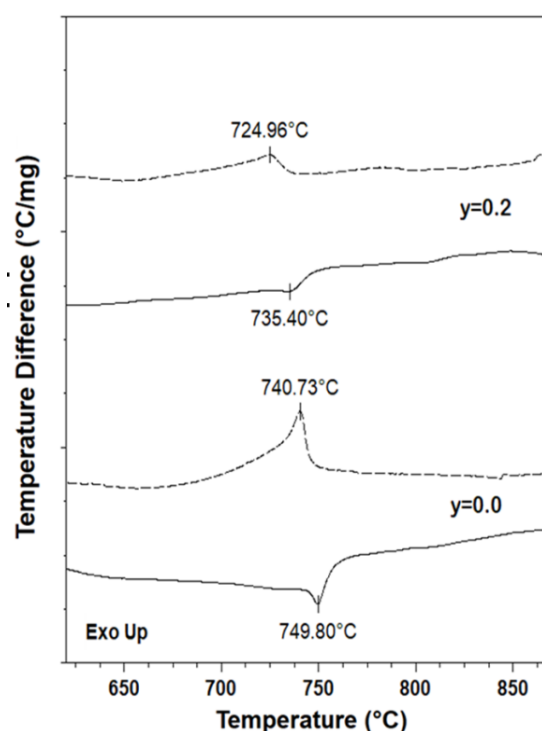


Рис. 2. Кривые ДТА BFTNb при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии)

На дифрактограммах однофазных образцов наблюдается смещение рефлексов в сторону меньших углов, что указывает на увеличение объёма элементарной ячейки с ростом  $y$ . Это изменение обусловлено увеличением содержания в образцах BFTNb замещающих катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  с большим, чем у  $\text{Ti}^{4+}$  ионным радиусом. Анализ дифрактограмм BFTNb с  $0.0 \leq y \leq 0.4$  показал, что полученные фазы кристаллизуются в ромбической сингонии.

Дифференциально термический анализ BFTNb с  $0.0 \leq y \leq 0.4$  подтверждает данные РФА о принадлежности кристаллической структуры к низкому классу симметрии (рис. 2). Проявляющиеся на кривых ДТА обратимые аномалии в области  $\sim 720 - 750^\circ\text{C}$  сопровождаются температурным гистерезисом  $\sim 8^\circ$ , что указывает на происходящий в образцах структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную сингонию. Температура фазового перехода понижается с ростом  $y$  на  $\sim 15^\circ$ .

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) образцов BFTNb выявлены частотно зависимые и частотно независимые аномалии (рис. 3, 4). Частотно зависимые аномалии относятся к релаксационным процессам в керамиках. А частотно независимые – указывают на сегнетоэлектрический фазовый переход. Значения температуры этого перехода, как и на кривых ДТА, понижаются с ростом  $y$  (на  $\sim 100^\circ$  в диапазоне значений  $y = 0.0 - 1.0$ ).

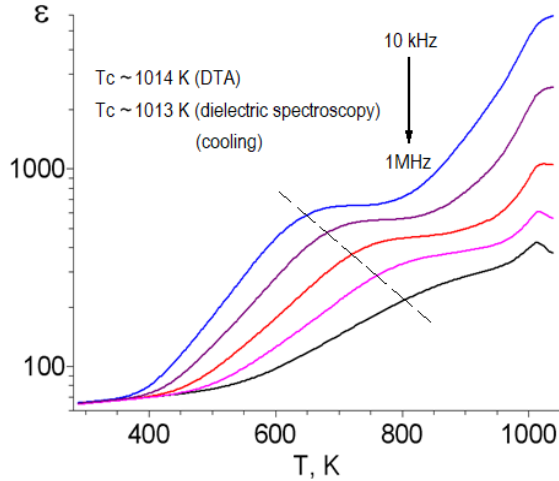


Рис.3. Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  образца BFTNb с  $y=0.0$

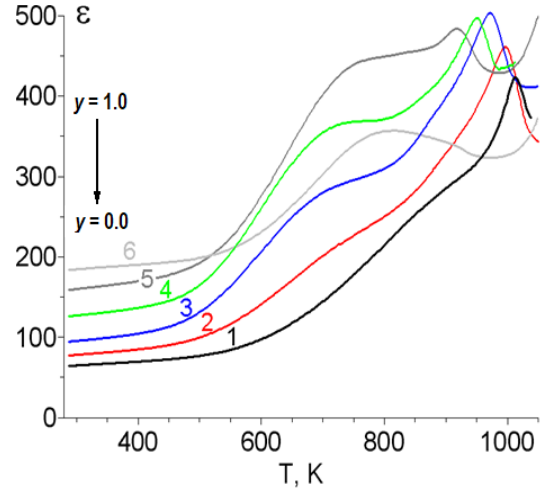


Рис. 4. Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  образцов BFTNb с  $0.0 < y < 1.0$

Таким образом, в результате проведённого исследования установлено, что микроволновый тип термообработки оксидной шихты при твёрдофазном синтезе является более эффективным, чем муфельный,  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ , так как позволяет расширить область гомогенности этих фаз при понижении температуры синтеза и уменьшении времени отжига. Выявлено, что в области гомогенности  $0.0 \leq y \leq 0.4$  твёрдые растворы  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$  кристаллизуются в ромбической сингонии. Объём их элементарной ячейки увеличивается с ростом  $y$  при увеличении содержания замещающих катионов с большим, чем у  $\text{Ti(IV)}$ , ионным радиусом в перовскитных блоках структуры фаз Ауривиллиуса. Показано, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода понижается с ростом  $y$ .

**Список литературы**

1. *Shashkov M. S., Malyshkina O. V., Piir I. V., & Koroleva M. S.* Dielectric Properties of Iron Containing Bismuth Titanate Solid Solutions with a Layered Perovskite Structure. // *Physics of the Solid State*. – 2015. – 57(3). – PP. 518–521.
2. *Birenbaum A.Y., & Ederer C.* The potentially multiferroic Aurivillius phase  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ : cation site preference, electric polarization, and magnetic coupling from first-principles. // *Physical Review B*. – 2014. – 90(21). – 214109.
3. *Chen X.Q., Zeng X.B., Yang F.J., Kong X.P., Wei C., & Su P.* Room temperature magnetoelectric coupling in  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ceramics. // *Advanced Materials Research*. – 2013. – 668. – PP. 762-766.
4. *Garcia-Guaderrama M., Arizaga Gregorio Duadalupe Carbajal, & Duran A.* Effect of synthesis conditions on the morphology and crystal structure of biferroic  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ . // *Ceramics International*. – 2014. – 40. – PP. 7459-7465.
5. *Li J.-B., Huang Y. P., Rao G. H., Liu G. Y., Luo J., Chen J. R., & Liang J. K.* Ferroelectric transition of Aurivillius compounds  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  and  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ . // *Applied Physics Letters*. – 2010. – 96. – 222903.
6. *Jartych E., Pikula T., Mazurek M., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D., Gaska K., Przewoznik J., Kapusta C., & Surowiec Z.* Antiferromagnetic spin glass-like behavior in sintered multiferroic Aurivillius  $\text{Bi}_{m+1}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$  compounds. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – 342. – PP. 27-34.
7. *Mao X., Wang W., Chen X., & Lu Y.* Multiferroic properties of layer-structured  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  ceramics. // *Applied Physics Letters*. – 2009. – 95. – 082901.
8. *Zuo X., Zhang M., He E., Guan B., Qin Y., Yang J., Zhu X., & Dai J.* Structural, magnetic, and dielectric properties of W/Cr co-substituted Aurivillius  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – 726. – PP. 1040-1046.
9. *Yin W., Chen C., Bai W., Yang J., Zhang Y., Tang X., Duan C-G., Chu J.* Dielectric behavior dependence of temperature and Cr-doping contents of Aurivillius  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{XO}_{15}$  ceramics. // *Ceramics International*. – 2016. – 42. – PP. 4290-4305.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК  
ПОВОЛЖЬЯ

№3 2019

**Направления:**

**01.01.00 — ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ — МАТЕМАТИКА**

**02.00.00 — ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**05.02.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — МАШИНОСТРОЕНИЕ И  
МАШИНОВЕДЕНИЕ**

**05.11.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — ПРИБОРОСТРОЕНИЕ,  
МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ**

**05.13.00 — ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ — ИНФОРМАТИКА,  
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ**

**[www.ntvp.ru](http://www.ntvp.ru)**

Свидетельство № ПИ № ФС77-41672 от 13 августа 2010г.

Подписано в печать 22.03.2019    Формат 60 x 84 1/8. Печать цифровая.

9,2 усл.печ.л. 10,7 уч.изд.л. Тираж 900 экз. Заказ 1870.

Учредитель: ООО «Научно-технический вестник Поволжья»

420021, Республика Татарстан, Казань,

ул. З.Султана, д.17а, оф. 19

Адрес редакции, издателя и типографии совпадают с адресом учредителя

Цена свободная.

© Научно-технический вестник Поволжья

тел.(843) 216-30-35

Отпечатано с готового оригинал-макета

ООО «Научно-технический вестник Поволжья»