

**Кристаллическая структура электрокерамики на основе титаната бария**

Д. В. Карпинский<sup>1\*</sup>, С. И. Латушко<sup>1</sup>, А. Л. Желудкевич<sup>1</sup>, О. Ф. Минчукова<sup>1</sup>, Т. В. Латушко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
ул. П.Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
пр. Дзержинского, 83, 220083 г. Минск, Беларусь

\* e-mail: [dmitry.karpinsky@gmail.com](mailto:dmitry.karpinsky@gmail.com)

**Аннотация**

Проведен анализ методов синтеза и основных свойств электрокерамики на основе титаната бария. Получены твердые растворы  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с  $x = 0,25$  и  $0,35$  и концентрацией  $R$  от  $0\%$  до  $50\%$  и изучена их кристаллическая структура методом дифракционного рентгеновского анализа. Результаты указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы с высокой степенью фазовой чистоты.

**Ключевые слова:** твердые растворы, титаната бария, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница.

**Введение**

В настоящее время одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка новых электрокерамических материалов с диэлектрическими параметрами, соответствующими высоким требованиям электронной промышленности, а также удовлетворяющими современным экологическим нормам. Материалы, относящиеся к классу мультиферроиков, в последнее десятилетие являются предметом повышенного интереса исследователей в области функционального материаловедения. К мультиферроикам относят материалы, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение [1,2]. До настоящего момента наиболее распространённым мультиферроиком являлся феррит висмута ( $BiFeO_3$ ), в объёмной форме обладающий ромбоэдрической симметрией, а следовательно, сегнетоэлектрическими свойствами и антиферромагнетизмом [3]. Такие материалы находят применение в производстве элементов памяти, конденсаторов, устройствах основанных на ферромагнитном резонансе, актуаторах, в которых пьезоэлектрический сигнал модулируется магнитным полем и др. Возможность управления связью между электрической и магнитной подсистемами в таких материалах увеличивает степень свободы при создании новых функциональных материалов и открывает широкие перспективы их практического использования. Создание материалов с метастабильными структурным состоянием, при котором сосуществуют области с различным типом дипольного упорядочения представляется перспективным направлением развития современных электрокерамических материалов.

В последние годы в качестве электрокерамических материалов предлагается использование керамики с релаксорными свойствами, при этом т. н. полярные нанокластеры (“polar nanoregions”) должны характеризоваться слабым взаимодействием между собой [4]. Структурными аналогами материалов с релаксорными свойствами являются твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ «ромбоэдр-куб», «ромбоэдр-орторомб» и др. Известно, что твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ характеризуются метастабильным структурным состоянием, которое способствует улучшению

диэлектрических свойств таких составов [5-7]. Так, замещение в исходном феррите висмута ионов висмута ионами редкоземельных элементов, а ионов железа – ионами титана является эффективным способом увеличения диэлектрической проницаемости и снижения диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот электрического поля [8]. В данной работе получены твердые растворы  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с  $x = 0,25$  и  $0,35$  и концентрацией  $R$  от 0% до 50%.

### Экспериментальная часть

Для получения твердых растворов систем  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) в качестве исходных реагентов использовались высокочистые оксиды и карбонаты  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ . Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивалась в течение 4 часов в среде этилового спирта в планетарной мельнице RETSCH 200 PM. Полученные порошки были одноосно спрессованы под давлением 0,05 ГПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм. Предварительный синтез проводился в течении 4 часов при температуре 850 °С. После таблетки измельчили и перепрессовали. Образцы были окончательно синтезированы в течение 10 часов при температурах 1000 – 1050 °С, температура увеличивалась с увеличением концентрации ионов заместителей, максимальная концентрация ионов висмута и редкоземельных ионов не превышала 50 %. Далее образцы закалялись от температуры синтеза до комнатной температуры со скоростью охлаждения  $\sim 200$  °С/сек. Содержание кислорода составов определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до простых оксидов. Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием  $Cu-K\alpha$  излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf.

### Результаты и обсуждение

Результаты исследований указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с высокой степенью фазовой чистоты (см. рис. 1).

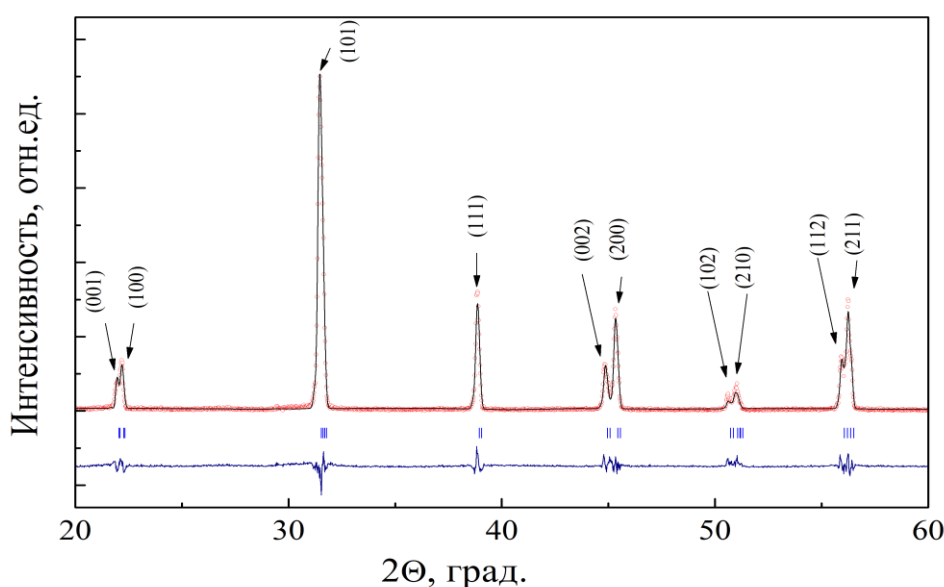


Рисунок 1. Рентгенограмма исходного состава  $BaTiO_3$  с тетрагональной структурой  $P4mm$ .

Предварительные исследования твердых растворов  $Ba_{1-x}(Bi,Sr)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  показали, что наиболее интересными являются составы в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб» [9,10]. Исходный состав  $Bi_{0.65}Ba_{0.35}Fe_{0.65}Ti_{0.35}O_3$  характеризуется двухфазной структурой, при которой сосуществуют полярная ромбоэдрическая и кубическая фазы. При этом кубическая фаза, является доминирующей, увеличение концентрации ионов Ва приводит к структурному переходу в однофазное кубическое состояние. Полученные данные позволили установить закономерности изменения структурных параметров при фазовом переходе из ромбоэдрической в кубическую структуру, определить область двухфазного структурного состояния, а также особенности изменения диэлектрических свойств в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб». Таким образом, для анализа катионного и концентрационного влияния на физические свойства электрокерамик на основе титаната бария получены составы  $Ba_{0.35}Bi_{0.65}Ti_{0.35}Fe_{0.65}O_3$  и  $Ba_{0.25}Bi_{0.75}Ti_{0.25}Fe_{0.75}O_3$ , а также твердые растворы  $Ba_{0.35}Bi_{0.65-z}R_zTi_{0.35}Fe_{0.65}O_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) и  $Ba_{0.25}Bi_{0.75-z}R_zTi_{0.25}Fe_{0.75}O_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с концентрацией ионов заместителя от 0% до 50%.

### **Заключение**

Методом многоступенчатого твердофазного синтеза получены соединения систем  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с  $x = 0,25$  и  $0,35$  и концентрацией  $R$  от 0% до 50%. В качестве исходных реагентов использовались высокочистые оксиды и карбонаты  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и  $TiO_2$ . Результаты предварительных исследований указывают на то, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому и соответствует заявленным химическим формулам. Подобранные условия синтеза и последующей термической обработки позволили получить твердые растворы  $Ba_{1-x}(Bi,R)_xTi_{1-y}Fe_yO_3$  ( $R - La, Pr, Nd$ ) с высокой степенью фазовой чистоты.

### **Благодарность (финансирование)**

Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Т24ВА-002).

### **Список использованных источников:**

- [1] K.F. Wang [и др.] Adv. Phys. 58(4) (2009) 321.
- [2] G. Catalan, [и др.] Adv. Mater. 21(24) (2009) 2463.
- [3] A.L. Zhaludkevich [и др.] J. of Alloys .Comp. 830 (2020) 154632.
- [4] R. Ogihara [и др.] J. Am. Ceram. Soc. 92 (1) (2009) 110.
- [5] P.T. Tho [и др.] J. Alloys Compd. 741 (2018) 59.
- [6] N.X. Ca [и др.] J. Alloys Compd. 869 (2021) 159331.
- [7] D.V. Karpinsky [и др.] Mater. Res. Bull. 112 (2019) 420.
- [8] M. Habib [и др.] J. Materiomics 7(1) (2021) 40.
- [9] В.В. Зырянов. Успехи химии. 77(8) (2008) 107.
- [10] М.В. Силибин [и др.] Вестник ВГТУ. Химическая технология. 1(47) (2024) 71.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ  
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ  
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»  
(Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников)



# **АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ  
XI Международной научной конференции

19 – 23 мая 2025 г.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
Минск • 2025