Н. А. Ломанова (⊠)

ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:615.453.2(549.641)

# СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МАКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\mathrm{Bi}_5\mathrm{FeTi}_3\mathrm{O}_{15}$

Изучено влияние условий синтеза на формирование, термическое поведение и характер спекания нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе  $\mathrm{Bi}_5\mathrm{FeTi}_3\mathrm{O}_{15}$  с перовскитоподобной четырехслойной структурой фазы Ауривиллиуса. Показано, что начало спекания зерен коррелирует с началом плавления поверхностной фазы, составом которой можно управлять, изменяя химический состав исходной смеси. Определены температуры кристаллизации, фазового перехода, разложения, активации спекания, а также величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) полученных материалов.

**Ключевые слова:** перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, мультиферроики, нанокристаллы, керамика.

### **ВВЕДЕНИЕ**

оиск эффективных методик получения высокотемпературных мультиферроиков является актуальной проблемой материаловедения в области создания новых магнитных материалов. Материалы на основе перовскитоподобных оксидов находят все более широкое применение в таких интенсивно развивающихся областях техники, как наноэлектроника, спинтроника, фотовольтаика [1, 2]. Функциональные свойства и эксплуатационные характеристики таких веществ зависят от их морфологии, размерного фактора, структурной и термической устойчивости.

Слоистые перовскитоподобные оксиды типа фаз Ауривиллиуса [3] с общей формулой  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$  (А — Bi; B — Ti, Fe) являются перспективными магнитными материалами, в том числе высокотемпературными мультиферроиками [4—6]. Соединение  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  (число слоев m=4) обладает четырехслойной перовскитоподобной структурой и при комнатной температуре имеет ромбическую элементарную ячейку (пространственная группа Fmmm) [7], в которой четыре перовскитоподобных блока  $\{(Bi_3FeTi_3O_{13})^{2-}\}$  чередуются с флюоритоподобными слоями  $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}$ .

Как показано в работах [8, 9], термическая устойчивость макрокристаллических керамических материалов на основе фаз Ауривиллиуса понижается по мере увеличения содержания же-

Ы H. A. Ломанова E-mail: natus@mail.ioffe.ru

леза и числа слоев в перовскитоподобном блоке. Состав перовскитоподобного слоя многослойных фаз Ауривиллиуса (m > 7) приближается к составу ВiFeO<sub>3</sub>, который является метастабильным [10−12] и имеет ограниченную температурную область устойчивого существования. Поэтому соединение Ві<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, как крайний железосодержащий компонент гомологического ряда  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ , имеет большие перспективы использования в качестве высокотемпературного мультиферроика, так как обладает самой высокой термической устойчивостью в рассматриваемом ряду соединений и высокой температурой Кюри ( $T_{\rm K}$  = 750 °C [8]). Изучение физико-химических и технологических факторов, позволяющих управлять функциональными свойствами материалов на основе этого соединения, является актуальной задачей.

Цель работы — сравнительное исследование влияния условий синтеза на формирование и термические свойства нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе фазы Ауривиллиуса  ${\rm Bi}_5{\rm FeTi}_3{\rm O}_{15}$ .

# **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для синтеза соединения  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  использовали два метода: низкотемпературный — соосаждение из раствора солей и высокотемпературный — керамический. В первом случае материал синтезировали путем термообработки осадка, полученного методом соосаждения из раствора солей нитратов висмута  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , железа  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  квалификации ч. и изопропоксида титана  $C_{12}H_{28}O_4Ti$  (97%) в 25%-ный водный раствор  $NH_4OH$ . Предварительно нитра-

ты растворяли в разбавленной азотной кислоте с концентрацией 0,1 М (рН < 2). Изопропоксид титана растворяли в этиловом спирте для предотвращения преждевременного гидролиза и добавляли к раствору нитратов. Приготовленный прозрачный раствор вливали в водный раствор аммиака с выдерживанием значения рН > 8. Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Затем образец обжигали в диапазоне 350–800 °С в течение 1 ч при каждой температуре.

Во втором случае в качестве исходных реагентов использовали оксиды висмута квалификации ч. д. а. и титана (IV) квалификации ос. ч. После гомогенизации исходной смеси образец последовательно обжигали в диапазоне 500-900 °C в течение 1 ч при каждой температуре.

Для обжига использовалась печь WiseTherm (Германия) в режиме «нагрев — изотермическая выдержка — охлаждение». Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Фазовое состояние образцов определяли по данным рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение Си  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda$  = 15,401 нм). Расчет параме-

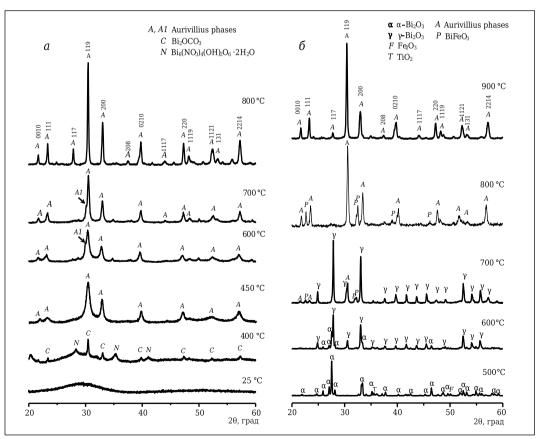
тров элементарных ячеек проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера, учитывающей ширину рентгеновской линии. Пикнометрическую плотность порошков определяли методом гелиевой пикнометрии (Ultra Pycnometer 1000, Quanta Chrome).

Термическое поведение исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с термогравиметрией (ТГ) в диапазоне 25–1250 °C в воздушной среде со скоростью нагрева 10 °С/мин (анализатор NETZSCH STA 429). Изменение линейного размера образца определяли методом дилатометрии в воздушной среде при скорости нагрева 10 °С/мин (дилатометр NETZSCH DIL 402 E). Образцы изготавливали в форме таблетки диаметром 5 и толщиной 3 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом соосаждения из раствора солей и по керамической технологии получены нано- и макрокристаллические порошки, соотношение элементов Bi:Fe:Ti в которых, согласно данным элементного анализа, соответствует стехиометрии  $Bi_5FeTi_3O_{15}$ .

На рис. 1 показаны данные РФА образцов на разных стадиях термообработки. Основные реф-



**Рис. 1.** РФА образцов, полученных из соосажденной композиции (*a*) и по керамической технологии (*б*) на разных стадиях синтеза

лексы целевых продуктов, полученных на конечных стадиях термообработки, проиндексированы и параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1. Экспериментальные данные соответствуют данным, имеющимся в литературе [13], и полученные соединения соответствуют четырехслойной фазе Ауривиллиуса  $Bi_5FeTi_3O_{15}$ .

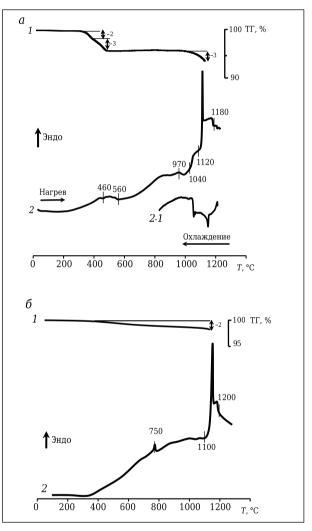
На рентгеновских дифрактограммах образца, полученного методом соосаждения, до 400 °C присутствует только рентгеноаморфная фаза (см. рис. 1, a). При температуре 400 °C доля этой фазы уменьшается и появляются рефлексы, предположительно, гидроксокарбоната и гидроксонитрата висмута. При повышении температуры до 450 °C происходит кристаллизация фазы Ауривиллиуса со средним размером кристаллитов  $d = 30\pm 5$  нм. Данная температура согласуется с результатами [14] и соответствует началу формирования фаз Ауривиллиуса в условиях «мягкой химии» (450±50 °C), которое активируется при переходе поверхности частиц в жидкоподобное состояние и, соответственно, увеличении массопереноса в системе. При 600 °C наряду с заметным уширением появляется расщепление рефлексов основной фазы и их сдвиг при дальнейшем повышении температуры. Это позволяет предположить, что четырехслойное соединение Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub> формируется последовательно и на начальных этапах в системе присутствует также фаза Ауривиллиуса с числом слоев m < 4 или с неупорядоченным чередованием слоев в перовскитоподобном блоке. В публикациях [9, 15] показано, что фазы Ауривиллиуса могут иметь сложное чередование перовскитоподобных слоев в блоке и для соединений, полученных по керамической технологии, наблюдался подобный механизм формирования.

Описанные трансформации соответствуют данным ДСК/ТГ образца соосажденной композиции (рис. 2, кривые *1*, *2*). Кривая ТГ (кривая *1*) имеет двухступенчатую потерю массы образцом, сопровождающуюся пиком сложной формы на кривой ДСК (кривая 2) в интервале 400-600 °C. С учетом данных РФА в этом температурном диапазоне происходит наложение нескольких процессов — разложение остаточных количеств гидроксокарбонатов и гидроксонитратов и начало кристаллизации фаз Ауривиллиуса с различным m при 460±5 и 560±5 °C. При дальнейшем повышении температуры происходит рост нанокристаллов за счет кристаллизации на них рентгеноаморфной фазы, практически полное исчезновение которой наблюдается после изо-

Таблица 1. **Структурные параметры и средний** размер кристаллитов полученных материалов

Метод синтеза	a, Å	b, Å	c, Å	<i>d,</i> нм
Соосаждение из раствора	5,43	5,44	41,1	$80\pm2$
солей				
Керамический	5,44	5,45	41,3	>>100
Данные работы [12]	5,46	5,45	41,3	_

термической выдержки 1 ч при 700 °C (см. рис. 1, *a*). При этом отсутствие других кристаллических фаз в реакционной системе показывает, что она полностью расходуется на формирование нанокристаллов основного продукта. Термообработка образца в течение 1 ч при 800 °C



**Рис. 2.** Термический анализ образцов, полученных из соосажденной композиции (a: 1 — кривая  $T\Gamma$ ; 2, 2-1 — кривые ДСК) и по керамической технологии ( $\delta$ : 1 — кривая  $T\Gamma$ , 2 — кривая ДСК)

Таблица 2. Характеристики полученных материалов

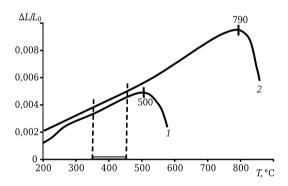
Метод синтеза	Рентгеновская плотность, г/см³	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	ТКЛР, 10-6 К-1
Соосаждение из раствора солей	8,00	7,8	3	14±1
Керамический	8,02	7,2	10	10±1

№ 6 2018 **Hobbie Ofheytopbi** ISSN 1683-4518 **31** 

приводит к формированию фазы Ауривиллиуса заданного состава со средним размером кристаллитов  $d=80\pm2$  нм.

На кривой ДСК при температурах свыше 900 °C фиксируется серия пиков, связанных с процессами разложения материала. Небольшой эндотермический пик при 970±5 °C может быть связан с разложением  $Bi_2Fe_4O_9$  [10], который, как правило, образуется в реакционной системе при синтезе фаз Ауривиллиуса свыше 800 °C. Температура начала перитектического разложения целевого продукта фиксируется на кривой ДСК по началу интенсивного пика при 1120±5 °C. При температуре 1180±5 °C, соответствующей концу максимального пика на кривой ДСК, достигается полное плавление материала. Указанные пики повторяются на кривой ДСК при охлаждении образца (см. рис. 2, а, кривая 2-1), а некоторый их сдвиг связан с кинетическими эффектами.

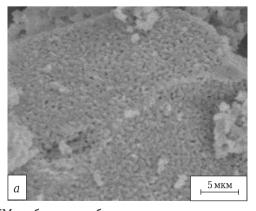
Как показывает РФА образца, полученного по керамической технологии (см. рис. 1,  $\delta$ ), при 500-600 °C, т. е. после плавления поверхностной фазы на основе оксида висмута, происходит взаимодействие  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с оксидами титана и железа с образованием  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как основной фазы. Небольшое количество фазы Ауривиллиуса и BiFeO<sub>3</sub> появляется в реакционной системе только при тем-



**Рис. 3.** Дилатометрический анализ образцов, полученных из соосажденной композиции (кривая 1) и по керамической технологии (кривая 2). Указан интервал определения величины  $\alpha_t$ 

пературе 700 °C, которая существенно выше, чем при синтезе методом соосаждения. Соединения  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (структура силленита) и BiFeO<sub>3</sub> (структура перовскита) являются промежуточными продуктами при синтезе макрокристаллических фаз Ауривиллиуса по керамической технологии. Их образование в реакционной системе способствует формированию слоистой перовскитоподобной структуры заданного состава за счет постепенной перестройки в первой координационной сфере висмута [15], однако присутствие этих побочных фаз замедляет кинетику синтеза. При температуре выше начала разложения у-Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (>700 °C) на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы фаз Ауривиллиуса и ВіFeO<sub>3</sub>, изменение соотношения интенсивностей которых свидетельствует о постепенном формировании слоистой перовскитоподобной структуры. Формирование однофазного целевого продукта происходит после термообработки образца в течение 1 ч при 900 °C, т. е. выше температуры разложения BiFeO<sub>3</sub> (855±5 °C [10]). Данные термического анализа показывают, что перитектическое разложение макрокристаллического материала, так же как и нанокристаллического, начинается при 1100±5 °C, а при 1200±5 °C достигается его полное плавление (см. рис. 2, б, кривые 1, 2). На кривой ДСК (кривая 2) фиксируется высокотемпературное фазовое превращение при 750 °C, соответствующее температуре Кюри [7].

Кривые термического расширения полученных материалов (рис. 3) иллюстрируют характер спекания зерен. Зависимости  $\Delta L/L_0(T)$  обоих образцов имеют максимум, соответствующий температуре начала спекания  $T_S$  (табл. 2). В материале, полученном из соосажденной смеси,  $T_S=500\pm5$  °C, т. е. процесс его активного спекания начинается сразу после кристаллизации основной фазы. Как показывают данные электронной микроскопии (рис. 4, a) образца после последнего этапа термообработки при 800 °C (см. рис. 1, a), получен хорошо спеченный нанокристаллический керамический материал с низкой пористостью (см. табл. 2).



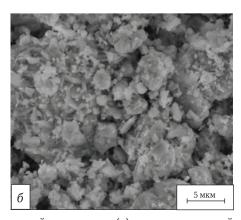


Рис. 4. SEM-изображения образцов, полученных из соосажденной композиции (а) и по керамической технологии (б)

Величина  $T_S$  макрокристаллического материала выше, чем нанокристаллического, и составляет примерно 790±5 °C, что также коррелирует с температурой формирования основного продукта (см. рис. 1, б) и с составом поверхностной фазы зерен. После финальной термообработки порошок состоит из зерен различного размера (см. рис. 4, б) и его пористость выше, чем у нанокристаллического материала (см. табл. 2). В диапазоне 350-450 °C, в котором не происходит заметных фазовых трансформаций и материалы могут быть использованы в качестве объемной керамики, определены термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha_t$  (см. табл. 2). Таким образом, химическим составом исходной композиции можно регулировать размерный фактор, морфологию материала, условия спекания исходного материала и величину α<sub>t</sub>. Выбор описанных технологических режимов синтеза керамических материалов на основе фазы Ауривиллиуса Ві<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub> влияет на эффективность их функционального применения, в том числе при температурах выше комнатной.

#### Библиографический список

- 1. *Jiagang, Wu.* Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures / *Jiagang Wu, Zhen Fan, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu, John Wang //* Progr. Mater. Sci. 2016. Vol. 84. P. 335–340. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001
- 2. **Ansari, M. I. H.** Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review / M. I. H. Ansari, A. Qurashi, M. K. Nazeeruddin // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2018. Vol. 35. P. 1–24. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002
- 3. *Aurrivillius, B.* Mixed bismuth oxides with layer lattices I / B. *Aurrivillius* // Ark. Kemi. 1949. Bd. 1, № 1. P. 463–471.
- 4. **Keeney**, **L.** Magnetic field-induced ferroelectric switching in multiferroic aurivillius phase thin films at room temperature / L. Keeney, T. Maity, M. Schmidt [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96. P. 2339–2357. DOI: 10.1111/jace.12467
- 5. **Pikula**, **T.** Magnetic properties and magnetoelectric coupling enhancement in  $Bi_5Ti_3FeO_{15}$  ceramics / *T.* Pikula, J. Dzik, P. Guzdek [et al.] // Ceram. Int. 2017. Vol. 43, No. 14. P. 11442–11449. DOI: 10.1016/j. ceramint.2017.06.008
- 6. **Birenbaum**, **A.** Y. The potentially multiferroic Aurivillius phase  $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ : cation site preference, electric polarization, and magnetic coupling from first principles / A. Y. Birenbaum, C. Ederer // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 90, № 21. P. 214109–214112. DOI: 10.1103/ PhysRevB.90.214109
- 7. **Смоленский, Г. А.** Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) І /  $\Gamma$ . А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская // Физика твердого тела. 1959. Т. 1 С. 169, 170.
- 8. **Ломанова, Н. А.** Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе  $Bi_4Ti_3O_{12}$   $BiFeO_3$  / Н. А. Ломанова, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Описаны процессы формирования и термическое поведение нано- и макрокристаллических керамических материалов на основе Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>. Показано, что при синтезе из соосажденной композиции образование нанокристаллов Ві<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub> происходит при 450 °C. При 800 °C получен однофазный нанокристаллический материал со средним размером кристаллитов 80±2 нм. При синтезе по керамической технологии начало формирования фазы Ауривиллиуса происходит при 700 °C, а целевой продукт в виде макрокристаллического порошка получен при 900 °C. В обоих случаях температура начала спекания зерен коррелирует с плавлением их поверхностной фазы, составом которой можно управлять, изменяя химический состав исходной смеси. При этом синтез из соосажденной композиции приводит к значительному улучшению спекания материала.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01056).

- // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 6. С. 608–612. DOI: 10.1134/S1087659607060120
- 9. **Ломанова, Н. А.** Фазовые состояния в разрезе  $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}\text{-}\mathrm{BiFeO_3}$  системы  $\mathrm{Bi_2O_3}\text{-}\mathrm{TiO_2}\text{-}\mathrm{Fe_2O_3}$  / Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56, № 4. С. 661–665. DOI: 10.1134/  $\mathrm{S0036023611040188}$
- 10. **Морозов, М. И.** Особенности реакции образования BiFeO<sub>3</sub> в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов, Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 11. С. 1772–1776. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70
- 11. **Valant, M.** Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> / M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 5431–5436. DOI: 10.1021/cm071730+
- 12. **Rojac, T.** BiFeO $_3$  ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties / *T. Rojac, A. Bencan, B. Malic* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P. 1993–2011. DOI: 10.1111/jace.12982
- 13. **Hervoches, Ch. H.** Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  and  $Bi_5Ti_3FeO_{15}$  / Ch. H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs [et al.] // J. Sol. St. Chem. 2002. Vol. 164. P. 280–291. DOI: 10.1006/jssc.2001.9473
- 14. **Ломанова, Н. А.** Формирование и термические свойства нанокристаллического  $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$  / Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров // Журн. прикл. хим. 2017. Т. 90, № 6. С. 673–679. DOI:  $10.1134/\mathrm{S}1070427217060015$
- 15. **Морозов, М. И.** Синтез соединений A<sub>m-1</sub>Bi<sub>2</sub>M<sub>m</sub>O<sub>3m+3</sub> в системе Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-BiFeO<sub>3</sub> / М. И. Морозов, В. В. Гусаров // Журнал неорганической химии. 2002. Т. 38, № 7. С. 867-874. DOI: 10.1023/A:1016252727831 ■

Получено 21.02.18 © Н. А. Ломанова, 2018 г.