

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-1-17-27>

УДК 621



Оригинальная статья

А. В. Бука¹, Т. В. Колонтаева^{2*}, Е. М. Дятлова¹, И. А. Таратын²,
Р. Ю. Попов¹, А. А. Шевченко³

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь

³Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, 220012, Минск, Республика Беларусь

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАНГАНИТА ЛАНТАНА И ФЕРРИТА ВИСМУТА

Аннотация. Исследованы композиционные материалы на основе керамики с улучшенными электрофизическими свойствами – модифицированные манганит лантана и феррит висмута. Оптимизирована технология синтеза манганита лантана и проведена модификация оксидом кальция с целью изменения антиферромагнитной решетки LaMnO_3 , что обусловило магнитные и структурные превращения. Синтезирован феррит висмута, модифицированный ионами La^{3+} . Композиции составляли из модифицированных керамических фаз. Рентгенофазовый анализ образцов исходных керамических фаз и их композиций проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия). Чтобы идентифицировать кристаллические фазы использовали международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003 и программное обеспечение MATCH фирмы Crystal Impact. Для синтеза применяли керамическую технологию. Спекание проводилось при температуре 950–1050 °С с выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Исследованы физико-химические и электрические свойства, структура полученного материала, установлены механизмы поляризации. Синтезированные материалы могут быть использованы для изготовления интегрированных исполнительных элементов приборов и устройств автоматики.

Ключевые слова: манганит лантана, феррит висмута, керамический материал, модификация, поляризация

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Бука Алексей Валентинович – магистр технических наук, аспирант кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета. E-mail: lesha_buka@hotmail.com; Колонтаева Татьяна Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Микро- и нанотехника» Белорусского национального технического университета. <https://orcid.org/0000-0003-1195-7193>. E-mail: tatkolontaeva@mail.ru; Дятлова Евгения Михайловна – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета. E-mail: tatkolontaeva@mail.ru; Таратын Игорь Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Микро- и нанотехника» Белорусского национального технического университета. <https://orcid.org/0000-0002-4386-3397>. E-mail: mems@bntu.by; Попов Ростислав Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета. <https://orcid.org/0000-0001-5716-9593>. E-mail: gosporov@mail.ru; Шевченко Александр Аркадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин Белорусского государственного аграрного технического университета. E-mail: saa.fiz@bsatu.by

Вклад авторов: Бука Алексей Валентинович – создание модели исследования, пробоподготовка образцов, синтез материала, формулировка выводов, написание статьи; Колонтаева Татьяна Владимировна – сбор и систематизация данных, написание статьи, редактирование текста рукописи; Дятлова Евгения Михайловна – обоснование концепции исследования, анализ экспериментальных данных; Таратын Игорь Александрович – проведение инструментальных исследований; Попов Ростислав Юрьевич – проведение сравнительного анализа; Шевченко Александр Аркадьевич – проведение инструментальных исследований.

Для цитирования: Керамические материалы на основе композиций модифицированных манганита лантана и феррита висмута / А. В. Бука, Т. В. Колонтаева, Е. М. Дятлова [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 17–27. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-1-17-27>

Поступила в редакцию: 24.12.2024

Доработанный вариант: 05.02.2025

Утверждена к публикации: 06.03.2025

Подписана в печать: 12.03.2025

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Original article

Aleksey V. Buka¹, Tatyana V. Kolontaeva^{2*}, Evgenia M. Dyatlova¹, Igor A. Taratyn², Rostislav Yu. Popov¹,
Alexander A. Shevchenok³

¹Belarusian State Technological University,
13a, Syerdlov St., 220006, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University,
65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus

³Belarusian State Agrarian Technical University,
99, Nezavisimosti Ave., 220012, Minsk, Republic of Belarus

CERAMIC MATERIALS BASED ON COMPOSITIONS OF MODIFIED LANTHANUM MANGANITE AND BISMUTH FERRITE

Abstract. Composite materials based on ceramics with improved electrophysical properties, such as modified lanthanum manganite and bismuth ferrite, are studied. The technology of lanthanum manganite synthesis has been optimized and modified with calcium oxide in order to change the antiferromagnetic lattice of LaMnO_3 , which caused magnetic and structural transformations. Bismuth ferrite modified with La^{3+} ions has been synthesized. The compositions were composed of modified ceramic phases. X-ray phase analysis of samples of the initial ceramic phases and their compositions was carried out on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer (Germany). To identify the crystalline phases, we used the international Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003 file and the MATCH software from Crystal Impact. Ceramic technology was used for synthesis. Sintering was carried out at a temperature of 950–1050 °C with an exposure time of 2 hours at a maximum temperature. The physicochemical and electrical properties, the structure of the obtained material are investigated, and the mechanisms of polarization are established. The synthesized materials can be used to manufacture integrated actuating elements of devices and automation devices.

Keywords: lanthanum manganite, bismuth ferrite, ceramic material, modification, polarization

Conflict of interest: authors declare no conflict of interest.

Information about the authors: Aleksey V. Buka – Master of Engineering Sciences, Postgraduate Student of the Glass and Ceramics Techno-Logic Department at Belarusian State Technological University. E-mail: lesha_buka@hotmail.com; Tatyana V. Kolontaeva – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Micro- and Nanotechnics at Belarusian National Technical University. <https://orcid.org/0000-0003-1195-7193>. E-mail: tatkolontaeva@mail.ru; Evgenia M. Dyatlova – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher of the Department of Glass and Ceramics Technology at Belarusian State Technological University. E-mail: tatkolontaeva@mail.ru; Igor A. Taratyn – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Micro- and Nanotechnics at Belarusian National Technical University. <https://orcid.org/0000-0002-4386-3397>. E-mail: mems@bntu.by; Rostislav Yu. Popov – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Glass and Ceramics Technology at Belarusian State Technological University. E-mail: rospopov@mail.ru; Alexander A. Shevchenok – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor of the Department of Natural Sciences at Belarusian State Agrarian Technical University. E-mail: saa.fiz@bsatu.by

Contribution of the authors: Alexey V. Buka – creation of a study model, sample preparation of samples, synthesis of material, formulation of conclusions, writing an article; Tatyana V. Kolontaeva – data collection and systematization, writing an article, manuscript text editing; Evgenia M. Dyatlova – substantiation of the study concept, analysis of experimental data; Igor A. Taratyn – instrumental investigations; Rostislav Yu. Popov – comparative analysis; Alexander A. Shevchenok – instrumental investigations.

For citation: Buka A. V., Kolontaeva T. V., Dyatlova E. M., Taratyn I. A., Popov R. Yu., Shevchenok A. A. Ceramic materials based on compositions of modified lanthanum manganite and bismuth ferrite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 1, pp. 17–27 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-1-17-27>

Received: 24.12.2024

Modified: 05.02.2025

Approved for publication: 06.03.2025

Signed to the press: 12.03.2025

Введение. В связи с бурным развитием электронной техники возникает острая необходимость в разработке новых керамических и композиционных материалов, обладающих комплексом диэлектрических, сегнето- и пьезоэлектрических, магнитных характеристик. Такие материалы могут быть использованы для изготовления интегрированных исполнительных элементов приборов и устройств автоматики.

Особый интерес в настоящее время представляют материалы, сочетающие в себе сегнетоэлектрические и магнитные свойства, а также обладающие высоким магнетосопротивлением и радиопоглощающим эффектом [1, 2]. Этот уникальный комплекс свойств имеют манганиты металлов, некоторые ферриты, а также композиции на их основе.

Манганиты – новый класс керамических материалов, которые обладают способностью значительно изменять электрическое сопротивление под действием магнитного поля [3].

Ферриты – это оксидные магнитные материалы со структурой ионных кристаллов, их особенностью является сочетание свойств диэлектриков, полупроводников и ферромагнетиков, что приводит к обширному использованию ферритов в качестве компонентов радиоэлектроники, автоматики, СВЧ-установок [4].

Цель настоящей работы – синтез и исследование композиций на основе модифицированных манганита лантана и феррита висмута.

Как известно, манганит лантана – уникальная система, в ней связаны электронные, магнитные и решетчатые свойства материалов, регулирование которых может быть осуществлено изменением их химического состава и допированием структуры [5]. В манганитах лантана наиболее важными факторами, влияющими на структурные превращения, являются соотношение катионов Mn^{3+} к Mn^{4+} , а также присутствие дополнительного кислорода.

При определенных условиях часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , что вызывает изменение структурной модификации манганита и его характеристик.

Повышение содержания Mn^{4+} до 24 % обуславливает изменение орторомбической структуры на ромбоэдрическую модификацию. Такой переход также возможен при повышении температуры одновременным поворотом кислородных октаэдров MnO_6 вдоль направления [111]. Замещение ионов лантана или марганца другими катионами может влиять на степень окисления марганца, способствовать обмену между ионами и таким образом изменять магнитное поведение $LaMnO_3$ или его электрические характеристики.

Методы синтеза и исследования. Для исследования в качестве одного из компонентов композиции нами использован манганит лантана, модифицированный оксидом кальция, который вводился при эквимолекулярной замене оксида лантана в количестве 5–10 %. Главной целью модификации стало совершенствование антиферромагнитной решетки $LaMnO_3$, состоящей из ферромагнитных слоев иона Mn , при этом чередующиеся плоскости имели противоположные ориентации спинов. При замене трехвалентного атома La двухвалентным атомом другого элемента возникала спонтанная намагниченность у кристаллов $LaMnO_3$, при этом в некотором интервале концентраций отмечалось появление металлической ферромагнитной фазы¹.

Введение оксида кальция в качестве легирующей добавки уменьшило расщепление энергии Mn^{3+} вблизи иона Ca^{2+} (эффект Яна–Теллера), при этом отмечено меньшее расщепление энергии Mn^{3+} вблизи вакансий иона La^{3+} и возникновение Mn^{4+} вблизи иона Ca^{2+} , что энергетически выгодно. Также при температурах ниже комнатных в легированном манганите лантана наблюдались как магнитные, так и структурные превращения².

Следует отметить, что оксид кальция интенсифицирует процесс спекания манганита лантана за счет образования более легкоплавких эвтектик с компонентами массы, снижения вязкости расплава, что способствует более эффективному заполнению порового пространства спекаемой системы³.

Модифицированный оксидом кальция манганит лантана, синтезированный при температуре 1300 °С, обладает следующими физико-химическими характеристиками: кажущаяся плотность – 3985 кг/м³; водопоглощение – 3,2 %; открытая пористость – 12,8 %.

Электрофизические свойства образцов определены при частоте 1 кГц в температурном интервале 20–600 °С без приложения магнитного поля и при его воздействии с магнитной индукцией 0,25 Тл. Удельное электрическое сопротивление образцов имеет низкие значения (1,2–6,8 Ом · см), с повышением температуры измерения оно снижается по экспоненциальному закону. Под действием магнитного поля характер температурной зависимости электросопротивления сохраняется, но его значения уменьшаются на 15–20 %. По данным [6] антиферромагнитные кластеры, присут-

¹ Исследование особенностей синтеза манганитов металлов (III) и их твердых растворов с ферритами в сочетании с модификаторами структуры при использовании метода высокотемпературного спекания и экзотермических реакций в растворах: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. Е. М. Дятлова; исполн. А. В. Бука. Минск, 2021. 84 с. Рег. № 20211615.

² Там же.

³ Там же.

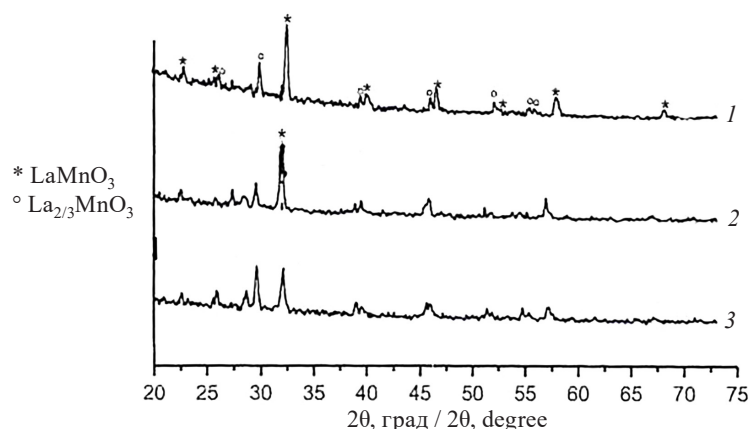


Рис. 1. Дифрактограммы опытного образца LaMnO_3 , обожженного при различных температурах: кривая 1 – при 1300 °C; кривая 2 – при 1200 °C; кривая 3 – при 1100 °C

Fig. 1. Diffractograms of the prototype composition LaMnO_3 , fired at various temperatures: curve 1 – at 1300 °C; curve 2 – at 1200 °C; curve 3 – at 1100 °C

ствующие в легированном манганите лантана, переходят во внешнем магнитном поле в ферромагнитное состояние, снижая тем самым электрическое сопротивление образцов.

Важно отметить, что диэлектрическая проницаемость материала имеет довольно низкие значения ($\epsilon \approx 100$), так как образующиеся кристаллические фазы находятся в параэлектрической области, и поляризация происходит за счет переориентации ионов и деформации электронного облака¹. Диэлектрические потери, характеризующиеся тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), складываются в основном из потерь на проводимость и в меньшей степени – на поляризацию материала и составляют 0,072–0,096 (в температурном интервале 20–600 °C).

Рентгенофазовый анализ образцов исходных керамических фаз и их композиций проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия), детектор – сцинтилляционный счетчик. Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003 и программное обеспечение MATCH фирмы Crystal Impact.

Исследован фазовый состав образца манганита лантана LaMnO_3 . Химический состав соединения представлен оксидами в мол.‰: (La_2O_3 –50; Mn_2O_3 –50), в мас.‰: (La_2O_3 –67,3; Mn_2O_3 –32,7). Дифрактограммы LaMnO_3 , прошедшего обжиг при температурах 1100–1300 °C, представлены на рис. 1.

Согласно данным рентгенофазового анализа основной кристаллической фазой в синтезированных материалах является $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$, которая начинает формироваться в температурном интервале 500–600 °C, с увеличением температуры обжига ее количество растет, о чем свидетельствуют более интенсивные основные дифракционные максимумы в области угла 2θ – 27–33°. В качестве дополнительной фазы в керамике фиксируется $\text{La}_{2/3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, поскольку среда обжига нейтрально-окислительная, однако, судя по небольшим дифракционным максимумам, ее количество незначительно.

В качестве второго компонента для получения композиции LaMnO_3 – BiFeO_3 использован модифицированный феррит висмута, синтезированный методом высокотемпературного спекания. Мультиферроик BiFeO_3 представляет собой двойной перовскит со сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа (G-типа) с достаточно высокими температурами антиферромагнитного ($T_N = 367$ °C) и сегнетоэлектрического ($T_K = 827$ °C) фазовых переходов, что делает возможным его использование в широком диапазоне температур, включая стандартные [7].

¹ Разработка интеллектуальных нанокомпозитов на основе полимеров и металлооксидов для интегрированных исполнительных элементов приборов и устройств автоматики : отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. Е. М. Дятлова; исполн.: Р. Ю Попов, А. В. Бука. Минск, 2020. 180 с. Рег. № 20161733.

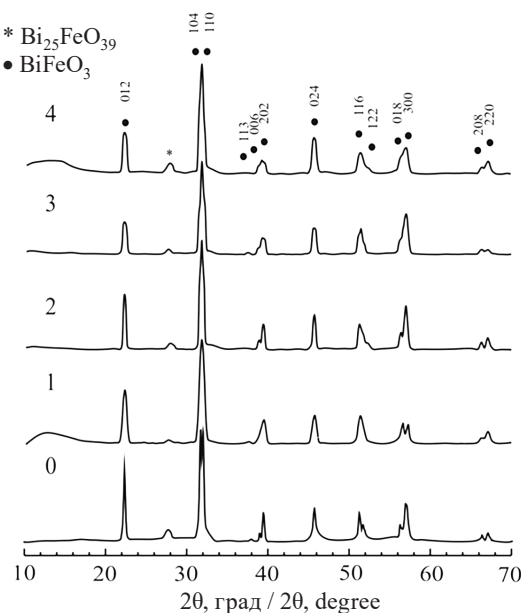


Рис. 2. Дифрактограмма опытного образца BiFeO_3 , прошедшего термообработку при различных температурах и времени прокаливания. Температурно-временные параметры: 0 – необожженный; 1 – 800 °C (30 мин); 2 – 650 °C (180 мин); 3 – 800 °C (10 мин); 4 – 900 °C (30 мин)

Fig. 2. Diffractogram of a BiFeO_3 prototype that has undergone heat treatment at various temperatures and calcination times. Temperature and time parameters: 0 – unburned; 1 – 800 °C (30 min); 2 – 650 °C (180 min); 3 – 800 °C (10 min); 4 – 900 °C (30 min)

В качестве модификатора структуры BiFeO_3 выбраны ионы La^{3+} , которые имеют ионный радиус ($r = 1,16 \text{ \AA}$), близкий к ионному радиусу Bi^{3+} ($r = 1,17 \text{ \AA}$), что позволяет производить их взаимозамену, практически не деформируя решетку феррита висмута. В экспериментальных композициях использован модифицированный феррит висмута состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$. Данный мультиферроик характеризуется следующими свойствами: кажущаяся плотность – 4040 кг/м³, водопоглощение – 1,39 %, диэлектрическая проницаемость – 2210, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,034, коэрцитивная сила – 64 кА/м, остаточная индукция – 1400 Э.

Температура синтеза модифицированного феррита висмута не превышает 900 °C.

Исследован фазовый состав образца феррита висмута BiFeO_3 . Химический состав соединения представлен оксидами в мол. %: (Bi_2O_3 –50; Fe_2O_3 –50), в мас. %: (Bi_2O_3 –74,5; Fe_2O_3 –25,5).

На рис. 2 представлены дифрактограммы опытного образца BiFeO_3 , прошедшего термообработку при различных температурах и времени прокаливания.

Фазовый состав материала представлен в основном ферритом BiFeO_3 с небольшим количеством примесной фазы $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$.

Структура материала однородная, мелкокристаллическая, размер кристаллов 1–3 мкм.

При сравнении указанных составляющих композиций можно отметить, что феррит висмута отличается более высокими показателями диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления по сравнению с манганитом лантана. Диэлектрические потери близки по своим значениям. Размеры кристаллов модифицированного BiFeO_3 ниже, чем у LaMnO_3 , а температура его спекания равна 850–900 °C (на 300–350 °C меньше).

Для дальнейшего исследования были выбраны составы композиций на основе модифицированных манганита лантана и феррита висмута, соотношения между которыми варьировались от 20 : 80 до 80 : 20 мол. %, или от 16,1 : 83,9 до 75,6 : 24,4 мас. %.

Для синтеза модифицированных LaMnO_3 и BiFeO_3 использованы оксиды необходимых элементов марок «хч» и «чда». Некоторые оксиды в процессе хранения гидратируются, содержат физическую, физико-химическую и даже химически связанную воду (особенно оксид лантана), что было учтено при расчете сырьевых смесей.

Исходные кристаллические фазы были синтезированы при ранее определенных оптимальных условиях и измельчены в планетарной мельнице до остатка на сите № 0063 менее 1 %. Из порошков синтезированных кристаллических фаз готовились опытные смеси в микрошаровой мельнице, куда также в качестве связки вводился 10%-ный раствор клея ПВА в количестве 3 %.

Изготовление образцов диаметром 10–12 мм и высотой 1,5 мм из указанных композиций осуществлялось полусухим двухступенчатым прессованием на гидравлическом прессе при давлении 40–50 МПа. Температура обжига опытных образцов была выбрана исходя из оптимальных температур спекания составляющих ее компонентов (LaMnO_3 и BiFeO_3) и находилась в пределах 950–1050 °C с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Установлено, что степень спекания опытных образцов зависит как от состава композиций, так и от температуры обжига. Чем выше содержание BiFeO_3 в композиции, тем ниже водопоглощение и выше плотность образцов, что вполне закономерно, поскольку температура спекания этой кристаллической фазы составляет около 850 °C. На образцах, содержащих 60 мол.% и более феррита висмута, при температуре обжига 1050 °C наблюдались признаки пережога в виде вспучивания и деформации образцов.

Результаты и их обсуждение. Значения основных свойств образцов в зависимости от температуры обжига приведены в табл. 1.

Таблица 1. Водопоглощение (B) и кажущаяся плотность (ρ_k) опытных композиций в зависимости от состава и температуры обжига ($T_{\text{обж}}$)
Table 1. Water absorption (B) and apparent density (ρ_k) of experimental compositions depending on the composition and firing temperature ($T_{\text{обж}}$)

Номер композиции Composition number	Молярное соотношение $\text{LaMnO}_3/\text{BiFeO}_3$ Molar ratio $\text{LaMnO}_3/\text{BiFeO}_3$	$T_{\text{обж}} = 950^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1000^\circ\text{C}$		$T_{\text{обж}} = 1050^\circ\text{C}$	
		$B, \%$	$\rho_k, \text{кг/м}^3$ $\rho_k, \text{kg/m}^3$	$B, \%$	$\rho_k, \text{кг/м}^3$ $\rho_k, \text{kg/m}^3$	$B, \%$	$\rho_k, \text{кг/м}^3$ $\rho_k, \text{kg/m}^3$
1	8:2	12,6	3260	8,9	3480	5,2	3640
2	6:4	9,2	3610	6,4	3610	3,8	3910
3	4:6	6,8	3680	4,8	3980	Деформация образцов Deformation of samples	
4	2:8	2,6	4100	1,8	4380		

Графическая зависимость водопоглощения и плотности опытных образцов от температуры обжига представлены на рис. 3 и 4. Для образцов составов серии № 3 и 4 при температуре обжига 1050 °C наблюдался «пережог», данные физико-химических свойств отсутствуют.

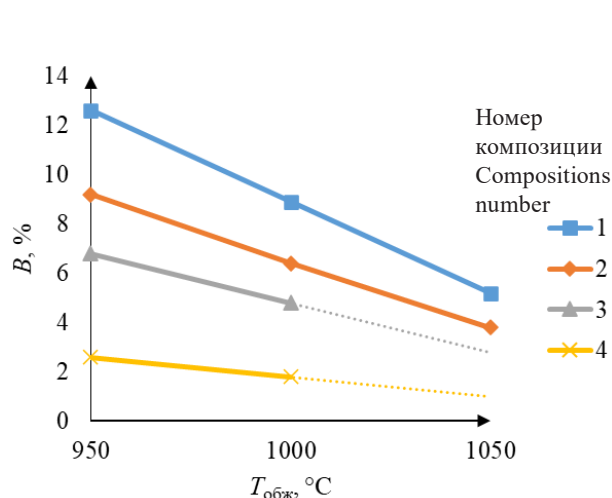


Рис. 3. Зависимость водопоглощения (B) образцов композиций 1–4 от температуры обжига ($T_{\text{обж}}$)

Fig. 3. Dependence of the water absorption (B) of samples of compositions 1–4 on the firing temperature ($T_{\text{обж}}$)

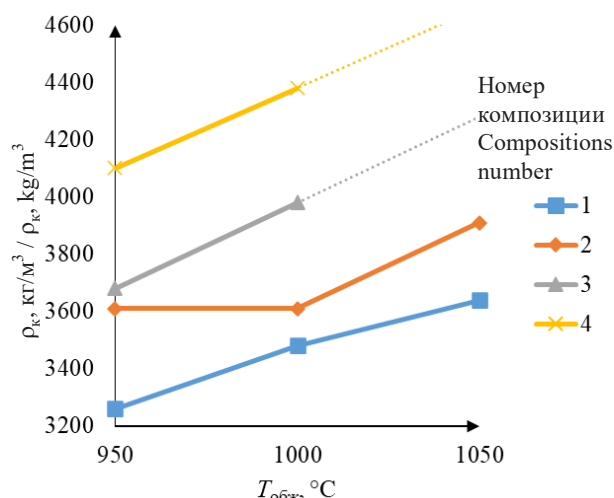


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности (ρ_k) образцов композиций 1–4 от температуры обжига ($T_{\text{обж}}$)

Fig. 4. Dependence of the apparent density (ρ_k) of samples of compositions 1–4 on the firing temperature ($T_{\text{обж}}$)

Устаноўлена, што плотнасць образцов змяняецца ў межах 3260–4380 кг/м³ і на ўзвышэнне іх значэнняў уплываюць два фактары – тэмпература абжыга, спрыяючая масапереносу і запавенню пор, і істинная плотнасць феррыта вісмута, якая наўмнога прывышшае плотнасць манганіта лантана.

Дзіэлектрычныя характэрыстыкі опытных кампозіцый, прашедшых абжыг пры 1000 °С, вызначаны пры частотах 1 кГц і 1 МГц і тэмпературы 20 °С. Значэнне дзіэлектрычнай праніцаемасці і тангенса вугла дзіэлектрычных страт прадставлены ў табл. 2.

Таблица 2. Значения диелектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диелектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в зависимости от состава и частоты электрического поля
 Table 2. Values of the dielectric constant (ϵ) and the tangent of the dielectric loss angle ($\text{tg}\delta$) depending on the composition and frequency of the electric field

Номер композиции Composition number	Частота 1 кГц Frequency 1 kHz		Частота 1 МГц Frequency 1 MHz	
	ϵ	$\text{tg}\delta$	ϵ	$\text{tg}\delta$
1	110	0,61	96	0,76
2	145	0,36	142	0,52
3	308	0,18	298	0,16
4	410	0,09	385	0,11

Как видно из приведенных данных, значения диелектрической проницаемости (ϵ) составляют 110–410 и увеличиваются с повышением количества BiFeO_3 , но эта зависимость не носит полностью аддитивный характер, так как структура композита неоднородная, состоящая из фаз, значительно отличающихся по степени и механизму поляризации.

На рис. 5 представлена зависимость диелектрической проницаемости (ϵ) от используемой частоты (f).

Результаты измерения тангенса угла диелектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в зависимости от частоты измерения (f) приводятся на рис. 6.

Для диелектриков типа манганитов и ферритов характерно сочетание нескольких видов поляризации. Это электронная поляризация – упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов и ионов. Она характерна для любых диелектриков, не зависит от температуры и частоты электрического поля, протекает мгновенно в течение 10^{-15} с.

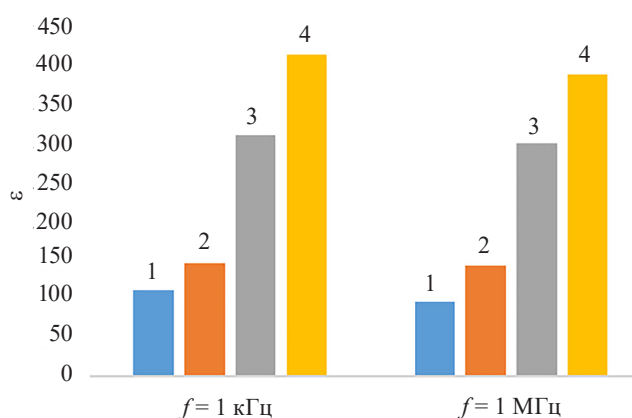


Рис. 5. Зависимость диелектрической проницаемости (ϵ) опытных композиций 1–4 от частоты (f)

Fig. 5. Dependence of the dielectric constant (ϵ) of the experimental compositions 1–4 on the frequency (f)

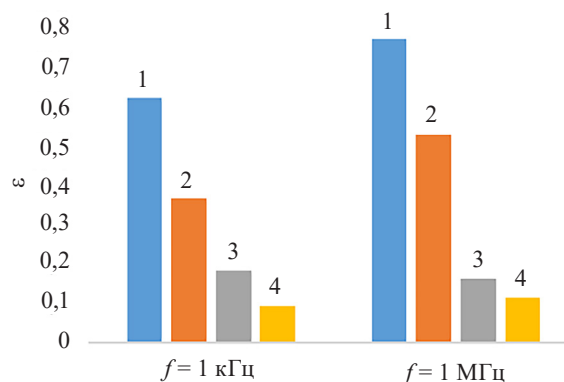


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диелектрических потерь ($\text{tg}\delta$) опытных композиций 1–4 от частоты (f)

Fig. 6. Dependence of the tangent of the dielectric loss angle ($\text{tg}\delta$) of the experimental compositions 1–4 on the frequency (f)

Имеет место также ионная поляризация, обусловленная смещением упругосвязанных ионов под действием электрического поля, которая протекает также мгновенно (10^{-13} с) и практически не зависит от частоты электрического поля, но с повышением температуры она усиливается за счет большей подвижности ионов.

Указанные виды поляризации обуславливают невысокие значения диэлектрической проницаемости (ϵ) системы, поэтому исходя из экспериментальных данных можно предположить наличие в некоторой степени более сильной спонтанной (дипольной) поляризации за счет переориентации имеющихся в композиции доменов.

С увеличением количества модифицированного феррита висмута, вероятно, значительно повышается доля спонтанной поляризации системы по сравнению с другими ее видами, поэтому значения диэлектрической проницаемости возрастают почти в 4 раза. Наличие этого вида поляризации подтверждается снижением значений ϵ при повышении частоты электрического поля, а поскольку спонтанная поляризация происходит не мгновенно, на переориентацию доменов необходимо определенное время [8]. Диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$), наоборот, увеличиваются с повышением LaMnO_3 , что закономерно, так как это соединение характеризуется более высокой проводимостью, что способствует росту тангенса угла диэлектрических потерь. Следует отметить, что значения $\text{tg}\delta$ композиций согласуются с данными [9], а значения ϵ значительно выше (в 2–3 раза).

Рентгенофазовый анализ композиционных материалов свидетельствует о наличии двух кристаллических фаз манганита лантана и феррита висмута, имеются в небольшом количестве и примесные фазы, которые были зафиксированы в исходных синтезированных материалах (см. рис. 1 и 2).

Оптическая микроскопия образцов композиций № 1 и 4, результаты которой представлены на рис. 7 и 8, свидетельствует о микронеоднородности структуры композитов. Видно, что раз-

*a**b*

Рис. 7. Оптические снимки поверхности образцов композиций № 1 (*a*) и № 4 (*b*). Увеличение $100\times$
Fig. 7. Optical images of the surface of samples of compositions no. 1 (*a*) and no. 4 (*b*). Magnification $100\times$

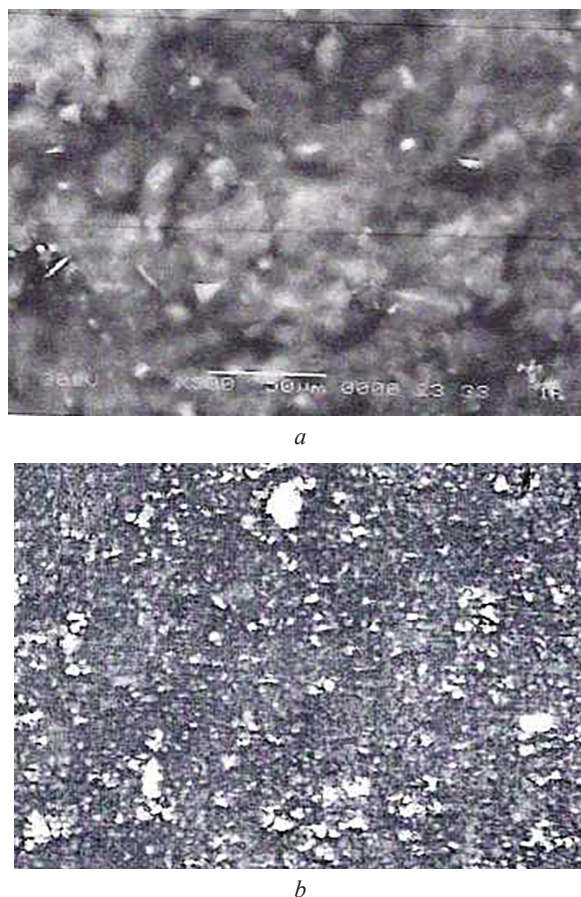


Рис. 8. Оптические снимки поверхности образцов композиций № 1 (a) и № 4 (b). Увеличение 500[×]
 Fig. 8. Optical images of the surface of sample compositions no. 1 (a) and no. 4 (b). Magnification 500[×]

мер зерен увеличивается при переходе от BiFeO_3 к LaMnO_3 , поскольку изначально субстанция модифицированного феррита висмута была более тонкодисперсная, чем у манганита лантана. Размеры кристаллов колеблются от 1 до 10–15 мкм. В образце состава № 1 (80 мол.% LaMnO_3) наблюдаются агрегаты кристаллов около 40–45 мкм.

На основании проведенных исследований был выбран оптимальный состав композиции, содержащий 40 мол.% манганита лантана и 60 мол.% феррита висмута. Физико-химические и электрофизические свойства состава, обожженного при температуре 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Свойства образца оптимального состава
 Table 3. Properties of a sample of optimal composition

Свойство, единица измерения Property, unit of measurement	Показатель Indicator
Водопоглощение, % Water absorption, %	4,8
Кажущаяся плотность, кг/м ³ Apparent density, kg/m ³	3680
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 кГц Dielectric constant at frequency 1 kHz	308
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 кГц Tangent of dielectric loss angle at frequency 1 kHz	0,18
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц Dielectric constant at frequency 1 MHz	298
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц Tangent of dielectric loss angle at frequency 1 MHz	0,16

Благодаря своим свойствам, керамические мультиферроики позволяют вести исследования в различных направлениях с целью создания не только порошковых материалов, но и функциональных покрытий

Заключение. В результате выполненного исследования разработаны опытные керамические материалы на основе композиции модифицированного манганита лантана и феррита висмута. В частности оптимизирована технология синтеза манганита лантана, подобраны температурно-временные режимы, обеспечивающие воспроизводимость результатов. Спекание проводилось при температуре 950–1050 °С с выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Проведена модификация четырех композиций оксидом кальция в количестве 5–10 % при эквимолекулярной замене оксида лантана. Также был синтезирован феррит висмута, модифицированный ионами La^{3+} . Композиции составляли из модифицированных керамических фаз. Для синтеза применяли керамическую технологию.

Исследованы основные физико-химические и электрические свойства композиций, структура материалов. Установлены механизмы поляризации. В связи с чувствительностью структуры керамических материалов-мультиферроиков к различным факторам, исследования будут продолжаться в направлении изучения формирования магнитной структуры материалов и основных магнитных характеристик.

Синтезированные материалы могут быть рекомендованы для использования и изготовления различных компонентов электронной техники, элементов спин-оптики с заданным комплексом сегнетоэлектрических и магнитных свойств, а также в качестве электродов для ячеек с твердым электролитом и других целей.

Список использованных источников

1. Синтез и рентгенографическое исследование новых наноструктурированных медно-цинковых манганитов, содержащих щелочные металлы / Б. К. Касенов, Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева [и др.] // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2021. – Vol. 18, № 1 (35). – P. 29–33. <https://doi.org/10.31489/2021No1/29-33>
2. Disorder-driven ferromagnetic insulator phase in manganite heterostructures / Zhongyuan Jiang, Haoliang Huang, Jie Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, Iss. 6. – P. 8374–8379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.043>
3. Гермов, А. Ю. Ядерный магнитный резонанс в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.11 / Гермов Александр Юрьевич; Ин-т физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН. – Екатеринбург, 2018. – 116 л.
4. Бадаев, А. С. Физические основы микроэлектроники. Физические свойства твердых тел: учеб. пособие / А. С. Бадаев, А. В. Чернышев. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2011. – 294 с.
5. Пчелина, Д. И. Мессбауэровские исследования фазового расслоения манганитов лантана, легированных атомами стронция: дис. ... маг. физ.-мат. наук: 03.04.02 / Пчелина Диана Игоревна; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М., 2018. – 64 л.
6. Методы синтеза LaMnO_3 : обзор / А. Г. Рудская, М. П. Васенко, С. В. Чаговец [и др.] // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – Т. 25, вып. 2. – С. 78–91. – URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1724>
7. Effect of Ho substitution on structure and magnetic property of BiFeO_3 prepared by sol–gel method / Y. Q. Liu, Y. J. Wang, J. Zhang [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 40. – P. 787–795. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.090>
8. Глазкова, Я. С. Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Cd, Pb) и AMnO_3 (A = Tl, Bi): дис. ... канд. хим. наук: 01.04.07 / Глазкова Яна Сергеевна; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М., 2017. – 154 л.
9. Фисенко, Е. Г. Семейство перовскитов и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фисенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

References

1. Kasenov B. K., Kasenova Sh. B., Sagintaeva Zh. I., Nukhuly A., Turtubaeva M. O., Bekturganov Zh. S., Zeinidenov A. K., Kuanyshbekov E. E., Isabaeva M. A. Synthesis and X-ray examination of new nanostructured copper-zinc manganites containing alkali metals. *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, no. 1 (35), pp. 29–33 (in Russian). <https://doi.org/10.31489/2021No1/29-33>
2. Zhongyuan Jiang, Haoliang Huang, Jie Zhang, Mengmeng Yang, Qian Li, Jianlin Wang, Zhengping Fu, [et al.]. Disorder-driven ferromagnetic insulator phase in manganite heterostructures. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, iss. 6, pp. 8374–8379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.043>
3. Hermov A. Yu. *Nuclear Magnetic Resonance in Electron-Doped Cubic Manganites $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$* [dissertation]. Yekaterinburg, 2018. 116 p. (in Russian).

4. Badaev A. S., Chernyshev A. V. *Physical Foundations of Microelectronics. Physical Properties of Solids*. Voronezh, Voronezh State Technical University, 2011. 294 p. (in Russian).
5. Pchelina D. I. *Mossbauer Studies of the Phase Separation of Lanthanum Manganites Doped with Strontium Atoms* [dissertation]. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2018. 64 p. (in Russian).
6. Rudskaya A. G., Vlasenko M. P., Chagovets S. V., Nazarenko A. V., Teslenko P. Yu., Razumnaya A. G., Kofanova N. B., Kupriyanov M. F. Methods of LaMnO_3 synthesis: review. *Inzhenernyi vestnik Dona = Engineering Journal of Don*, 2013, vol. 25, iss. 2, pp. 78–91. Available at: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1724> (in Russian).
7. Liu Y. Q., Wang Y. J., Zhang J., Gao M., Zhang Y. J., Wei M. B., Yang J. H. Effect of Ho substitution on structure and magnetic property of BiFeO_3 prepared by sol–gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 40, pp. 787–795. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.090>
8. Glazkova Ya. S. *Synthesis and Probe Mossbauer Diagnostics of Perovskite-Like Manganites $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) and AMnO_3 ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$)* [dissertation]. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2017. 154 p. (in Russian).
9. Fisenko E. G. *The Perovskite Family and Ferroelectricity*. Moscow, Atomizdat Publ., 1972. 248 p. (in Russian).