

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 11882

(13) С1

(46) 2009.04.30

(51) МПК (2006)

С 04В 35/26

В 22F 3/10

С 30В 29/10

С 01G 29/00

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА

(21) Номер заявки: а 20080346

(22) 2008.03.24

(71) Заявитель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(72) Авторы: Корзун Борис Васильевич; Соболев Валерий Романович; Волчик Татьяна Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(56) PRADHAN A.K. et al. J. Appl. Phys., 2005. V. 97, 093903.

JP 10303012 A, 1998.

US 2007/0029593 A1.

US 2006/0131627 A1.

(57)

Способ получения феррита висмута, включающий твердофазный синтез из смеси взятых в стехиометрическом соотношении исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , отличающийся тем, что синтез осуществляют в три стадии по 10-20 мин каждая: на первой стадии при 600-620 °С, затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью 125-150 °С/ч до 730-740 °С и осуществляют вторую стадию синтеза, затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью 130-150 °С/ч до 800 °С и осуществляют третью стадию синтеза, после чего производят закалку на воздухе.

Изобретение относится к области электронной промышленности, в частности к технологии получения материалов для сенсорной техники, микроэлектроники, систем магнитной памяти, и направлено на получение однофазного материала феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ), являющегося одним из наиболее известных мультиферроиков - материалов, обладающих одновременно сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами.

Известным способом получения  $\text{BiFeO}_3$  является керамическая технология. Исходные оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятые с избытком  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , гомогенизируют и отжигают при повышенных температурах. После завершения синтеза избыток дополнительных фаз удаляют травлением полученного продукта в концентрированной кислоте  $\text{HNO}_3$  [1].

Недостатком известного способа является многофазность получаемого материала, который содержал включения дополнительных фаз - силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения феррита висмута твердофазным синтезом из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2]. Берут смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (содержание основного вещества не менее 99,9 % или 99,9995 %) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (содержание основного вещества не менее 99 % или 99,9995 %) с небольшим недостатком от стехиометрии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , затем гомогенизируют в агатовой ступке и проводят синтез при температуре 800 °С в течение 5 ч.

ВУ 11882 С1 2009.04.30

Недостатками прототипа являются многофазность и длительность процесса получения феррита висмута. Использование этого способа для получения  $\text{BiFeO}_3$  из оксидов висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не учитывает наличие нескольких полиморфных форм  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\sigma$ , из которых  $\beta$  и  $\gamma$  являются метастабильными, что приводит к сложности в получении гомогенного по составу образца  $\text{BiFeO}_3$ .

Задачей настоящего изобретения является разработка способа, использование которого позволило бы получить химически чистый  $\text{BiFeO}_3$  однофазного состава, а также сократить время синтеза.

Поставленная задача решается путем того, что, как и в известном способе, сутью синтеза является твердофазная реакция предварительно гомогенизированной смеси исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

Предложен способ получения феррита висмута, включающий твердофазный синтез из смеси взятых в стехиометрическом соотношении исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , синтез осуществляют в три стадии по 10-20 мин каждая: на первой стадии при  $600\text{-}620^\circ\text{C}$ , затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью  $125\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $730\text{-}740^\circ\text{C}$  и осуществляют вторую стадию синтеза, затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью  $130\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $800^\circ\text{C}$  и осуществляют третью стадию синтеза, после чего производят закалку на воздухе.

Новым, по мнению авторов, является то, что синтез осуществляют в три стадии по 10-20 мин каждая: на первой стадии при  $600\text{-}620^\circ\text{C}$ , затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью  $125\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $730\text{-}740^\circ\text{C}$  и осуществляют вторую стадию синтеза, затем нагревают печь вместе с находящимся в ней веществом со скоростью  $130\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $800^\circ\text{C}$  и осуществляют третью стадию синтеза, после чего производят закалку на воздухе.

Сущность способа заключается в том, что осуществляются 2 дополнительные стадии при температурах, превышающих температуру перехода из моноклинной в гексагональную модификацию  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (первая стадия), и при температурах, превышающих температуру перехода из гексагональной в кубическую модификацию  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (вторая стадия). Предложен способ получения чистого феррита висмута следующим образом. Предварительно гомогенизированную смесь исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятых в стехиометрическом соотношении, располагают в уже выведенную на температурный режим печь сопротивления. Температура печи на первой стадии составляет  $600\text{-}620^\circ\text{C}$ , время выдержки от 10 до 20 мин. Затем проводят нагрев печи вместе с находящимся в ней веществом до  $730\text{-}735^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $125\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  и выдерживают в течение 15-20 мин. В заключение печь вместе с находящимся в ней веществом нагревают со скоростью  $130\text{-}150^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $800^\circ\text{C}$ , проводят отжиг в течение 15-20 мин, после чего производят закалку на воздухе.

Примеры конкретного выполнения способа получения феррита висмута.

### Пример 1.

Взвешивали порошки оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятые в стехиометрическом соотношении, соответствующем составу соединения  $\text{BiFeO}_3$  (0,5 молярных доли  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 0,5 молярных доли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Для синтеза 5 г  $\text{BiFeO}_3$  масса  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  составляла 3,7238 г, а масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,2762 г. Затем проводили гомогенизацию смеси путем сухого перемешивания в течение трех часов в яшмовой ступке, после чего осуществляли прессование в таблетки диаметром 5 мм.

Приготовленные таблетки размещали в кварцевой ампуле. После этого проводили синтез соединения  $\text{BiFeO}_3$ , причем ампулу с находящимся в ней веществом располагали в уже выведенную на температурный режим печь сопротивления. На первой стадии температура печи составляла  $615^\circ\text{C}$ , что выше температуры сосуществования моноклинной и гексагональной полиморфных модификаций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , и выдержка на этой стадии составляла 15 мин, после чего проводили нагрев печи вместе с находящимся в ней веществом до  $730^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $150^\circ\text{C}/\text{ч}$ . На второй стадии температура печи составляла

730 °С, что превышало температуру перехода из гексагональной в кубическую полиморфную модификацию  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (729 °С), и время выдержки 20 мин, после чего проводили нагрев печи вместе с находящимся в ней веществом до 800 °С со скоростью нагрева 150 °С/ч. На третьей стадии температура печи составляла 795 °С, что ниже температуры перитектического разложения  $\text{ViFeO}_3$ , и время выдержки 20 мин, после чего проводили закалку полученного вещества на воздухе.

Полученное вещество представляло собой однородный по составу слиток. Микроструктурные исследования и рентгенофазовый анализ указали на отсутствие включений дополнительных фаз, параметры решетки полученного вещества соответствовали соединению  $\text{ViFeO}_3$ .

## Пример 2.

Взвешивали порошки оксидов  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятые в стехиометрическом соотношении, соответствующем составу соединения  $\text{ViFeO}_3$  (0,5 молярных доли  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и 0,5 молярных доли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Для синтеза 5 г  $\text{ViFeO}_3$  масса  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  составляла 3,7238 г, а масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,2762 г. Затем проводили гомогенизацию смеси путем сухого перемешивания в течение 3 ч в яшмовой ступке, после чего осуществляли прессование в таблетки диаметром 5 мм.

Приготовленные таблетки размещали в кварцевой ампуле. После этого проводили синтез соединения  $\text{ViFeO}_3$ , причем ампулу с находящимся в ней веществом располагали в уже выведенную на температурный режим печь сопротивления. На первой стадии температура печи составляла 610 °С, что выше температуры сосуществования моноклинной и гексагональной полиморфных модификаций  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , и выдержка на этой стадии составляла 20 мин, после чего проводили нагрев печи вместе с находящимся в ней веществом до 735 °С со скоростью нагрева 125 °С/ч. На второй стадии температура печи составляла 735 °С, что превышало температуру перехода из гексагональной в кубическую полиморфную модификацию  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (729 °С), и время выдержки 20 мин, после чего проводили нагрев печи вместе с находящимся в ней веществом до 800 °С со скоростью нагрева 130 °С/ч. На третьей стадии температура печи составляла 800 °С, что ниже температуры перитектического разложения  $\text{ViFeO}_3$ , и время выдержки 20 мин, после чего проводили закалку полученного вещества на воздухе.

Полученное вещество представляло собой однородный по составу слиток. Микроструктурные исследования и рентгенофазовый анализ указали на отсутствие включений дополнительных фаз, параметры решетки полученного вещества соответствовали соединению  $\text{ViFeO}_3$ .

Преимуществом заявляемого способа по сравнению с известными является получение однофазного материала, а также сокращение времени синтеза.

Источники информации:

1. Achenbach G.D. J. Am. Ceram. Soc. 50, 437, 1967.
2. Valant M., Axelsson A.-K., Alford N. Chem. Mater., 19, 5431-5436, 2007.