

УДК 538.9
DOI: 10.7868/S25000640260306

О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДОБАВКИ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

© 2026 г. К.М. Жидель¹, С.И. Дудкина¹, Г.А. Гегузина¹

Аннотация. Исследовано влияние концентрации добавки диоксида германия (GeO_2) на особенности спекания, фазовый состав, а также технологические параметры получения твердых растворов бинарной системы состава $0,7\text{BiFeO}_3 - 0,3\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. Керамические образцы были изготовлены методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии с добавлением сверхстехиометрически GeO_2 в массовом количестве 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 и 3,0 %. Добавка GeO_2 вводилась на стадии смешивания исходных реагентов. Оптимизация технологических режимов проводилась на партии образцов, полученных при варьировании температурных параметров синтеза и спекания. Для оценки влияния добавки на керамические и диэлектрические характеристики исследуемых твердых растворов были отобраны составы, в которых примесные фазы отсутствовали либо их количество было минимальным. Для образцов с 0,5 и 1,0 масс.% GeO_2 их относительная плотность превышает 90 % при температурах спекания 1173 и 1223 К. По результатам рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что введение небольшого количества добавки GeO_2 (0,5 масс.%) достаточно для формирования однофазной и высокоплотной керамики. По данным измерения диэлектрических свойств установлено, что образцы с 0,5 и 1,0 масс.% GeO_2 характеризуются увеличенной электрической прочностью материала и снижением диэлектрических потерь. Введение малых количеств GeO_2 (0,5–1,0 масс.%) приводит к снижению температур синтеза и спекания с сокращением длительности термообработки за счет участия жидких фаз и позволяет получить керамику без значительного ухудшения целевых характеристик. Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке базовых компонентов новых керамических материалов широкого спектра применения.

Ключевые слова: мультиферроик, сегнетоэлектрик, керамика, легирование, низкотемпературное спекание.

ON THE POSSIBILITY OF IMPROVING THE TECHNOLOGICAL CONDITIONS FOR PRODUCING SOLID SOLUTIONS BASED ON BISMUTH FERRITE USING GERMANIUM DIOXIDE ADDITIVE

K.M. Zhidel¹, S.I. Dudkina¹, G.A. Geguzina¹

Abstract. The effect of germanium dioxide (GeO_2) additive concentration on sintering characteristics, phase composition, and process parameters for producing solid solutions of the binary system with the $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ composition was studied. Ceramic samples were fabricated by solid-phase reactions followed by sintering using conventional ceramic technology with the superstoichiometric addition of GeO_2 in weight quantities of 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, and 3.0%. The GeO_2 additive was introduced at the stage of mixing the initial reagents. Optimization of the process modes was carried out on a batch of samples obtained by varying the temperature parameters of synthesis and sintering. The compositions with absent impurity phases or their minimum quantity were selected to assess the influence of the additive on the

¹ Южный федеральный университет (Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42, e-mail: zhidel@sfedu.ru

ceramic and dielectric characteristics of the solid solutions under study. It is shown that for samples with 0.5 and 1.0 wt.% GeO_2 , their relative density is greater than 90% at a sintering temperature of 1173 or 1223 K. According to the results of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, it was established that the introduction of a small amount of GeO_2 additive (0.5 wt.%) is sufficient to form single-phase and high-density ceramics. According to the measurement of dielectric properties, it was found that samples with 0.5 and 1.0 wt.% GeO_2 are characterized by increased electrical strength of the material and reduced dielectric losses. It was determined that the introduction of small amounts of GeO_2 (0.5–1.0 wt.%) leads to a decrease in synthesis and sintering temperatures with a reduction in the duration of heat treatment due to the participation of liquid phases and makes it possible to obtain ceramics without a significant deterioration in the target characteristics. A conclusion is drawn on the advisability of taking into account the obtained results when developing basic components of new ceramic materials for a wide range of applications.

Keywords: multiferroic, ferroelectric, ceramics, alloying, low-temperature sintering.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. 1982. Сегнетомагнетики. *Успехи физических наук*. 137(3): 415–448. doi: 10.3367/UFNr.0137.198207b.0415
Smolenski G.A., Chupis I.E. 1982. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*. 25(7): 475–493. doi: 10.1070/PU1982v025n07ABEH004570
2. Dadami S.T., Shivaraja I., Deshpande S.K., Rayaprol S., Angadi B. 2018. BiFeO₃ induced enhancement in multiferroic properties of PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. *Ceramics International*. 44(16): 20449–20456. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.039
3. Carvalho T.T., Tavares P.B. 2008. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*. 62(24): 3984–3986. doi: 10.1016/J.MATLET.2008.05.051

4. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. 2009. On the thermodynamic stability of BiFeO_3 . *Chemistry of Materials*. 21(1): 169–173. doi: 10.1021/CM802607P
5. Stoch A., Maurin J., Kulawik J., Stoch P. 2017. Structural properties of multiferroic 0.5BiFeO_3 – $0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ solid solution. *Journal of the European Ceramic Society*. 37(4): 1467–1476. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.029
6. Farre-Gisbert J., Font-Hernandez R., Mestres-Vila L., Martinez-Sarrion M.L., Herrera O.R. 2008. Effects on the dielectric and ferroelectric properties of an O_2 atmosphere during sintering of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. In: *2008 17th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (Santa Fe, New Mexico, USA, 23–28 February 2008)*. Institute of Electrical and Electronics Engineers: 1. doi: 10.1109/ISAF.2008.4693897
7. Rojac T., Bencan A., Malic B., Tutuncu G., Jones J.L., Daniels J.E., Damjanovic D. 2014. BiFeO_3 Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 97: 1993–2011. doi: 10.1111/jace.12982
8. Woo J.W., Baek S., Song T.K., Lee M.H., Rahman J.U., Kim W.-J., Sung Y.S., Kim M.-H., Lee S. 2017. Nonstoichiometric effects in the leakage current and electrical properties of bismuth ferrite ceramics. *Journal of Korean Ceramic Society*. 54(4): 323–330. doi: 10.4191/kcers.2017.54.4.04
9. Kantha P., Pisitpipathsins N., Pengpat K., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Gua R., Bhalla A.S. 2012. Effects of GeO_2 addition on physical and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic. *Materials Research Bulletin*. 47(10): 2867–2870. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.098
10. Goltzov Y.I., Yurkevich V.E. 1992. PZT-ceramics strength control by means of small additives of glass-modifiers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 39(4): 508–511. doi: 10.1109/58.148542
11. Шилкина Л.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. 2016. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре. *Кристаллография*. 61(2): 262–269. doi: 10.7868/S0023476116020247
Shilkina L.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A. 2016. Phase diagram of the system of $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solutions at room temperature. *Crystallography Reports*. 61(2): 263–269. doi: 10.1134/S1063774516020231
12. Prah U., Dragomir M., Rojac T., Benčan A., Broughton R., Chung C.-C., Jones J.L., Sherbondy R., Brennecke G., Uršič H. 2020. Strengthened relaxor behavior in $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ – $x\text{BiFeO}_3$. *Journal of Materials Chemistry C*. 8(10): 3452–3462. doi: 10.1039/C9TC05883D
13. Павленко А.В., Жидель К.М., Шилкина Л.А. 2020. Структура, диэлектрические и магнетодиэлектрические свойства керамики мультиферроика 0.5BiFeO_3 – $0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 62(10): 1677–1682. doi: 10.21883/FTT.2020.10.49918.117
Pavlenko A.V., Zhidel K.M., Shilkina L.A. 2020. 0.5BiFeO_3 – $0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic ceramic: structure, dielectric and magnetodielectric properties. *Physics of the Solid State*. 62(10): 1880–1885. doi: 10.1134/S1063783420100248
14. Amaral F., Rubinger C.P.L., Valente M.A., Costa L.C., Moreira R.L. 2009. Enhanced dielectric response of GeO_2 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*. 105(3): 034109. doi: 10.1063/1.3075909
15. Kaleva G.M., Politova E.D., Mosunov A.V., Ilina T.S., Kiselev D.A. 2023. Peculiarities of modified ceramics $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 97(5): 965–970. doi: 10.1134/S0036024423050126
16. Levin E.M. 1966. Phase equilibria in the system niobium pentoxide-germanium dioxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*. 70A(1): 5–10. doi: 10.6028/jres.070A.002
17. Y Jorba M.P. 1969. Contribution à l'étude de phases formées par l'oxyde de germanium avec quelques oxydes d'éléments trivalents. *Revue Internationale Des Hautes Températures et Des Refractaires*. 6(4): 283–297.
18. Speranskaya E.I. 1959. The system PbO – GeO_2 . *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*. 8(1): 145–146. doi: 10.1007/BF00914232
19. Amaral F., Valente M.A., Costa L.C. 2010. Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) doped with GeO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356(11–17): 822–827. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.047
20. Kantha P., Pisitpipathsins N., Pengpat K., Rujijanagul G., Guo R., Bhalla A.S. 2011. Microstructure and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ doped with GeO_2 (1–5 wt.%). *Ferroelectrics*. 425(1): 27–38. doi: 10.1080/00150193.2011.634740
21. Köferstein R., Jäger L., Zenkner M., Abicht H.-P. 2008. Preparation and sintering behaviour of a fine grain BaTiO_3 powder containing 10 mol% BaGeO_3 . *Journal of Materials Science*. 43(3): 832–838. doi: 10.1007/s10853-007-2195-4
22. Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic 0.8BiFeO_3 – $0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*. 107(10): 104115. doi: 10.1063/1.3428410

Поступила 24.04.2026

Принята 24.07.2026