

УДК 621.35

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

© 2020 г. А. В. Храменкова^{а, *}, Д. Н. Арискина^а, А. И. Изварин^а,
А. В. Арзуманова^а, О. Е. Положенцев^б

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия

^бЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2019 г.

После доработки 23.12.2019 г.

Принята к публикации 25.12.2019 г.

Показана возможность использования метода нестационарного электролиза, основанного на поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, для получения гибридных материалов на основе ферритов висмута на твердом носителе из водных растворов электролитов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что сформированные на поверхности стали материалы являются многофазными системами. Исследовано влияние температуры термообработки на элементный, фазовый состав и морфологию поверхности разработанных гибридных материалов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено зарядовое состояние висмута и железа в поверхностных слоях и по глубине ионного травления гибридного материала, а также установлен послойный характер осаждения компонентов гибридного материала.

Ключевые слова: гибридные материалы, нестационарный электролиз, переменный асимметричный ток, ферриты висмута.

DOI: 10.31857/S1028096020070110

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма перспективной областью исследований является создание новых гибридных и композиционных материалов на твердом носителе [1, 2], в том числе материалов, сочетающих в себе диэлектрические и магнитные свойства, так называемых мультиферроиков [3]. Такие материалы могут находить применение в микроэлектронике, различных сенсорных устройствах, в спинтронике. Одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого получают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута, BiFeO_3 [4]. Он характеризуется высокими температурами сосуществования магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений [5]. Кроме того, это единственный известный однофазный материал, который является мультиферроиком при комнатной температуре. В связи с этим, феррит висмута, BiFeO_3 , обладает огромным потенциалом применения в устройстве энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом и микроволновой техники в датчиковой аппаратуре [6]. В то же время основная проблема, ограничиваю-

щая возможность практического применения однофазных магнитоэлектрических материалов, сопряжена с недостаточной величиной магнитоэлектрического взаимодействия, что может быть решено созданием композиционных материалов – гетерогенных мультиферроиков.

Кроме того, получение беспримесного BiFeO_3 методом твердофазных реакций – достаточно сложная задача [7]. Это связано с образованием побочных, термодинамически более стабильных фаз: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [8]. В связи с чем часто используют химические методы [9–12], которые достаточно трудоемки и многостадийны.

Поэтому весьма актуальными представляются исследования по поиску принципиально новых подходов к созданию гибридных и композиционных материалов на основе ферритов висмута. Одним из них может являться метод нестационарного электролиза, который основан на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов [13]. Применение этого метода позволяет получать покрытия на твердых носителях и дает возможность регулировать фазовый состав и свойства материа-

лов электрическим путем (регулируя плотности токов), а также наносить покрытия на основу разной химической природы и геометрии [14].

МЕТОДИКА

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из стали марки Ст. 3 размером $30 \times 20 \times 0.2$ мм (с обеих сторон), противэлектрод – нержавеющая сталь. Состав электролита для получения феррита висмута состоял ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$) из нитрата висмута(III) ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 100.0; нитрата железа(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – 100.0; винной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) – 30.0. Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов ($j_k : j_a$) составлял 2 : 1 при температуре 65–70°C, pH довели до 0.1 М раствором NaOH до значения 11.0. Время электролиза составило 60 мин.

Морфологию и элементный состав полученных гибридных материалов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Vega-Tescan с вольфрамовым катодом с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра (EDX) с программным обеспечением INCAEnergy.

Рентгенофазовый анализ (РФА) гибридных материалов проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phase τ с детектором Lynxeye (1D). Съемку вели на излучении $\text{CuK}\alpha_1$ (длина волны 1.5418 Å) в диапазоне 25°–90° с шагом 0.02° и временем измерения 0.4 с на точку. Мощность рентгеновской трубки составляла 300 Вт. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием комплексного пакета полнопрофильных программ Pwsc 2.3.

Исследования материалов, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), проводили на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего $\text{MgK}\alpha$ -излучения с энергией 1253.6 эВ при энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150 (оборудование ЦКП УдмФИЦ УрО РАН). Измерения проводились при остаточ-

ном давлении в камере анализатора 2×10^{-9} Торр. Фотоэлектронные спектры снимали в диапазоне энергий связи от 0 до 1100 эВ. Послойный анализ проведен с использованием травления ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ при плотности ионного тока $30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Скорость травления, измеренная на эталонных пленках, составляла 0.9–1.1 нм \cdot мин $^{-1}$. Глубина РФЭС-анализа без ионного травления составляла 2–4 нм. Обработка результатов проведена с использованием программного обеспечения Casa XPS. Концентрации элементов рассчитаны с учетом сечений фотоионизации соответствующих электронных уровней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что магнитные, диэлектрические и тепловые свойства ферритов висмута в высокой степени зависят от выбора температуры обработки, при которой происходит рекристаллизация [15]. При этом предпочтительная ориентация тонких пленок BiFeO_3 достигается после отжига при температуре 300°C [16]. Рентгеноструктурные исследования, проведенные авторами [17], показали, что реакция образования BiFeO_3 из чистых оксидов происходит при температуре порядка 550–700°C. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование зависимости элементного состава и морфологии поверхности от температуры термообработки. Она составила 300, 500 и 700°C соответственно. Как показали данные рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1), в состав вещества гибридных материалов входят кислород, железо и висмут. Однако их количественный состав в зависимости от температуры термообработки сильно отличается.

Из анализа СЭМ-изображений (рис. 1) видно, что морфология поверхности полученных покрытий также зависит от температуры термообработки. Так, морфология гибридных материалов, термообработанных при 300 и 700°C имеет ярко выраженную фрагментарную, блочную структуру, в то время как материалы, термообработанные при 500°C и не подвергавшиеся термообработке, имеют более однородную плотную структуру.

Характерной особенностью многокомпонентных систем на основе оксидов и сложных оксидов висмута и железа является образование метаста-

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа

Температура термообработки, °C	Масс. %			Атомное соотношение Bi/Fe
	O	Fe	Bi	
300	12.1	1.2	86.7	18.9
500	20.6	13.2	65.6	1.3
700	10.6	4.0	85.4	5.7
Без термообработки	4.8	20.0	75.1	1.0

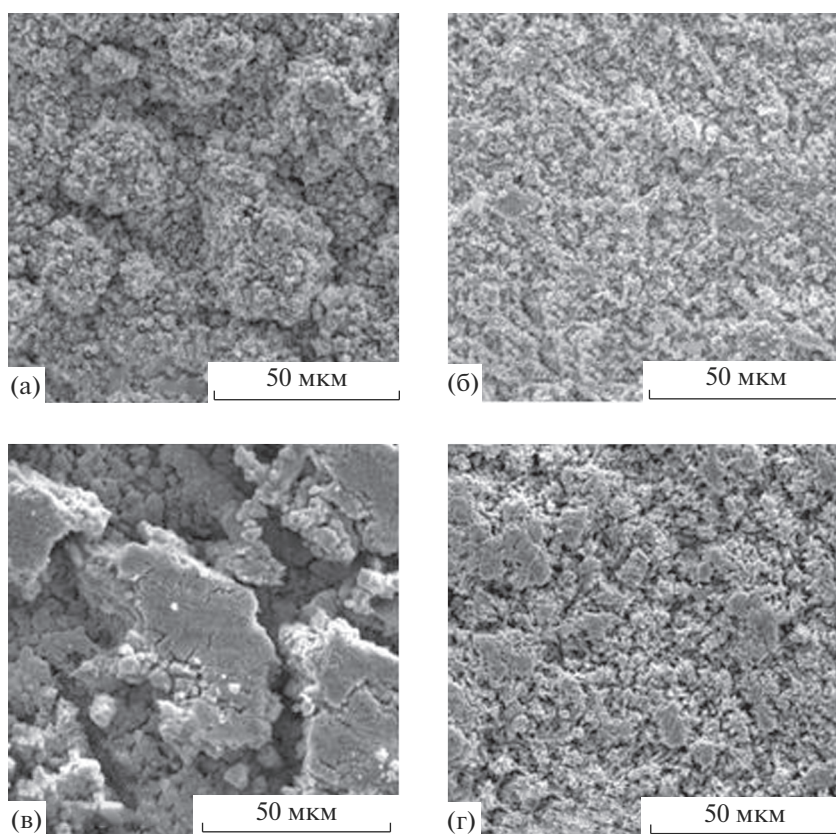


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности гибридных материалов на основе ферритов висмута, термообработанных при температурах 300, 500, 700°C и без термообработки – а, б, в, г, соответственно.

бильных состояний [17]. Известно, что при определенных условиях изготовления BiFeO_3 может происходить образование промежуточных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Однако природа метастабильных состояний в оксидных висмутосодержащих системах еще до конца не выявлена. Поэтому возникает необходимость исследования механизма образования этих метастабильных состояний в данной системе [18].

Для определения фазового состава разработанных гибридных материалов использовали дисперсные осадки вещества такого материала, сформированного на фольге из технического титана марки ВТ1-0, с которой они легко удалялись ввиду крайне низкой адгезии. Рентгенофазовому анализу подвергали как нетермообработанные образцы гибридных материалов, так и обожженные в атмосфере воздуха при температурах 300, 500 и 700°C (рис. 2).

Установлено, что на дифрактограмме нетермообработанного порошка обнаружен только металлический висмут пространственной группы R-3m:H тригональной кристаллической системы (параметры ячейки $a = 4.5350 \text{ \AA}$, $c = 11.8140 \text{ \AA}$). Соединения железа с кислородом идентифицировать не удалось. Последнее, вероятно, можно объяснить сложным механизмом осаждения ме-

таллов и их соединений. РФА проводили в объеме вещества покрытия, а осаждение железосодержащих компонентов может носить послойный характер. На дифрактограмме вещества, термообработанного при 300°C, обнаружены пики, соответствующие моноклинному оксиду висмута(III)

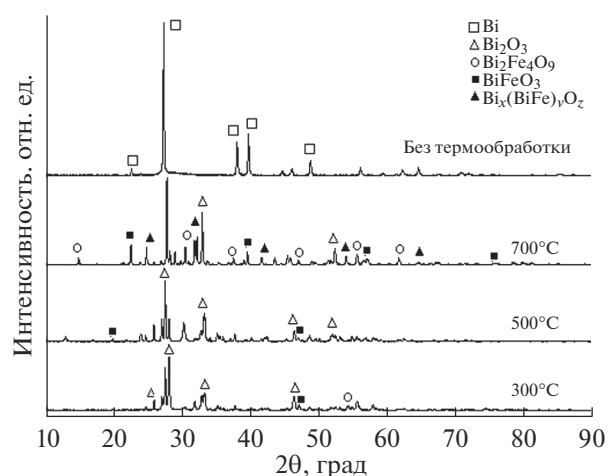


Рис. 2. Дифрактограммы вещества гибридных материалов при различных температурах.

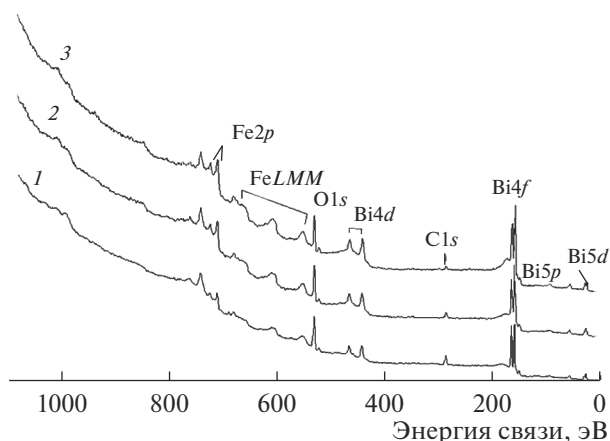
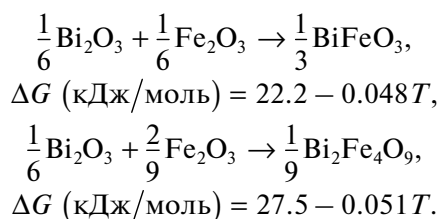


Рис. 3. Обзорные рентгеноэлектронные спектры поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая 1) и после ионного травления в течение 1 и 15 мин – кривые 2 и 3 соответственно.

α - Bi_2O_3 (параметры ячейки $a = 5.8300 \text{ \AA}$, $b = 8.1400 \text{ \AA}$, $c = 7.4800 \text{ \AA}$, $\beta = 67.070^\circ$). Некоторые малоинтенсивные пики были определены путем анализа литературных данных. Так, сопоставление углов 2θ на дифрактограмме и углов 2θ соединений, синтезированных авторами [12], позволило определить наличие фаз BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Это согласуется с литературными данными [19], где установлено, что при выдержке при температурах около 250°C термодинамически возможны две конкурирующие реакции:



На дифрактограмме вещества гибридного материала, термообработанного при 500°C , наблюдается сужение пиков, присущих и веществу гибридного материала, термообработанного при 300°C . Однако, они более интенсивны и имеют ярко выраженный характер. Основными фазами в этом случае также являются α - Bi_2O_3 , BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При этом более четким становится пик, соответствующий углу 2θ , равному 30 градусам. Он может соответствовать оксиду железа(III) [20], что согласуется с данными элементного анализа. Возможна еще одна интерпретация этого пика. Авторами [21] методом импульсного лазерного осаждения получены эпитаксиальные пленки $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (001), на дифрактограмме его пик также соответствует углу 2θ , равному 30 градусам. При термообработке вещества гибридного материала при 700°C на дифрактограмме идентифицировано наибольшее число соединений. Все пики хорошо окристаллизованы. Здесь присутству-

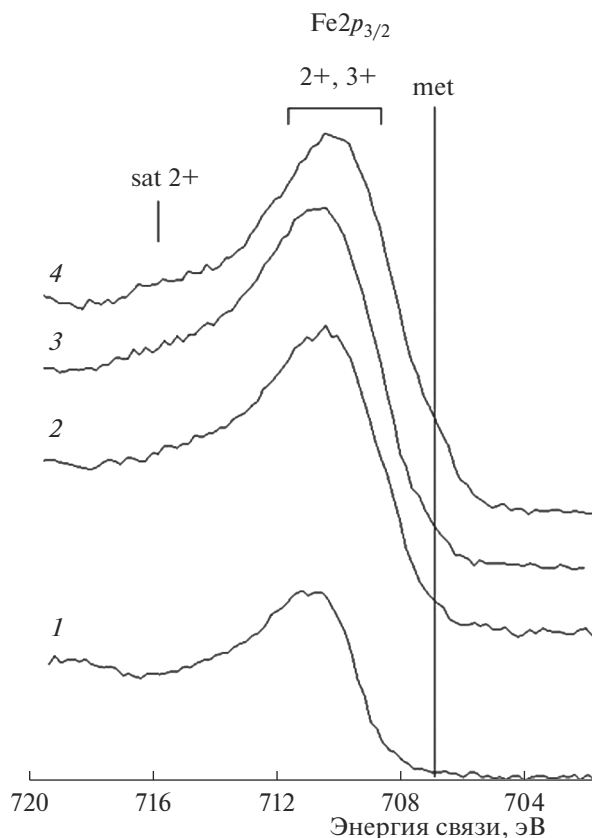


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая 1) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые 2, 3, 4 соответственно.

ют орторомбический $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (пространственная группа Pbam), тригональный BiFeO_3 (пространственная группа $\text{R}\bar{3}\text{c}:\text{H}$), а также кубическая фаза состава $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ (пространственная группа $\text{I}\bar{2}3$), также наблюдается пик Fe_3O_4 .

Для объяснения данных РФА нетермообработанного вещества гибридного материала проводили анализ химического состава поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Анализ характерных полос на спектрах РФЭС позволил определить состояние висмута и железа в приповерхностных слоях покрытия. При этом учитывали возможность присутствия на высоко-развитой поверхности материала молекул абсорбированной воды. Обзорные спектры, позволяющие качественно оценить состав исследуемых поверхностных слоев, приведены на рис. 3. Они представлены набором пиков железа, кислорода, висмута и углерода, а также пиков Оже-серий от этих же элементов. Для анализа химического состояния элементов были подробно исследованы отдельные участки спектров $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Bi}4f$ и $\text{O}1s$.

На всей глубине анализа железо окислено (рис. 4). Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ характерны для оксидов

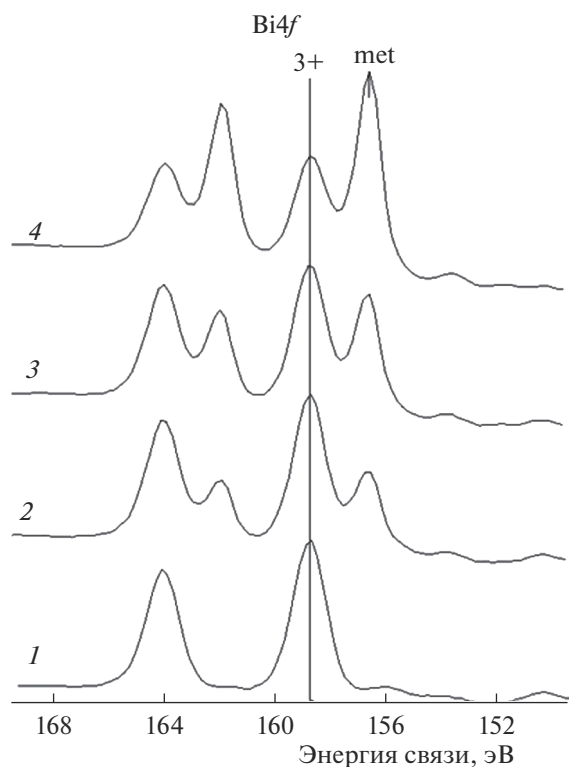


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Bi}4f$ (спин-дублет) поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая 1) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые 2, 3, 4 соответственно.

железа $2+$ и $3+$ и являются суперпозицией этих состояний. Аналогичные спектры получаются для образцов типа Fe_3O_4 переменного состава по катионам различной валентности. Подъем интенсивности в области $E_{\text{св}} = 715$ эВ (сателлит shake-up) обусловлен возрастанием доли Fe^{2+} в глубоких слоях пленки. Большая ширина спектров обусловлена их характерным мультиплетным расщеплением. Металлического (неокисленного) состояния железа не обнаружено.

На поверхности до травления висмут окислен до состояния $3+$ (рис. 5). Далее, по мере травления вглубь пленки, возникает и растет спин-дублет от висмута в металлическом состоянии. Эта компонента после 15 мин травления становится доминирующей. Висмут в промежуточном $2+$ состоянии не обнаружен.

Преимущественное окисление железа, по сравнению с висмутом, в исследованном слое возможно объяснить их различным сродством к кислороду, которое, в свою очередь, можно оценить на основании данных по стандартным энтальпиям образования оксидов из элементов при нормальных условиях: $\Delta H(\text{FeO}) \sim -526$ кДж/моль O_2 , $\Delta H(\text{Bi}_2\text{O}_3) \sim -385$ кДж/моль O_2 .

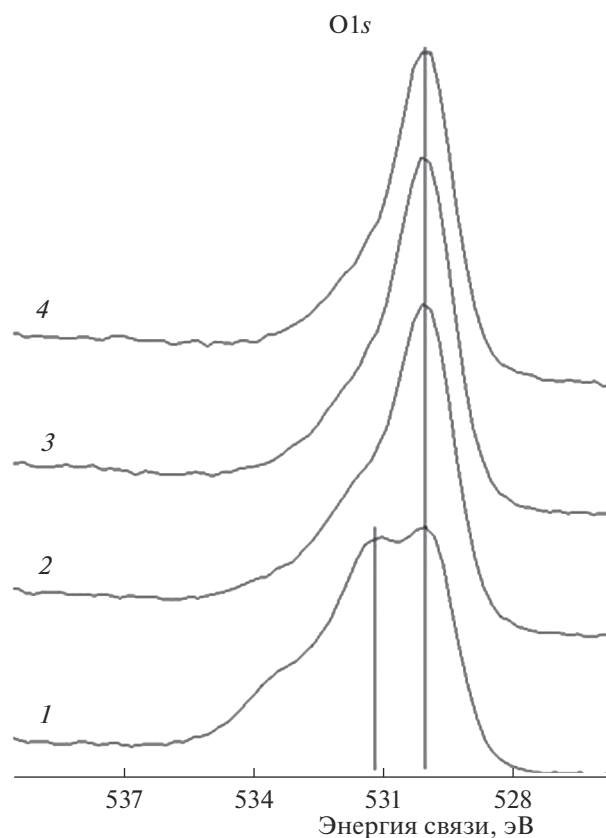


Рис. 6. $\text{O}1s$ спектры образца по глубине поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая 1) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые 2, 3, 4 соответственно.

На свободной поверхности кроме основной компоненты $\text{O}1s$ спектра ($E_{\text{св}} = 530.0$ эВ) наблюдаются еще две компоненты ~ 531.2 эВ (вероятно, адсорбированные $-\text{OH}$ группы) и ~ 533 эВ от кислорода, взаимодействующего с углеводородными загрязнениями поверхности (рис. 6). При травлении адсорбированные компоненты удаляются и остается преимущественно главный пик, энергия связи которого соответствует кислороду в связи с металлами. Значение $E_{\text{св}}$ для кислорода, взаимодействующего с железом и висмутом, по справочным и эталонным данным составляет ~ 530 – 530.3 эВ.

Таким образом, из анализа приведенных спектров следует, что поверхностные слои полученного на стальной подложке гибридного материала состоят из оксидов железа и висмута. В исследованных слоях железо окислено по всей глубине ионного травления, в то время как висмут находится как в окисленном ($3+$, преимущественно на поверхности), так и в металлическом состоянии по мере продвижения вглубь пленки. Последнее, вероятно, может объяснить обнаружение металлического висмута методом РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом нестационарного электролиза на поверхности стали сформированы гибридные материалы на основе ферритов висмута, основными фазами которых являются Bi , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_x(\text{BiFe})_y\text{O}_z$.

Показана высокая эффективность метода РФЭС при исследовании поверхностных слоев разработанных гибридных материалов, при этом данные РФЭС коррелируют с результатами рентгенофазового анализа и дополняют их.

Гибридные материалы на основе ферритов висмута могут быть использованы для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти, так как содержат в своем составе активные фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoshioka T., Chavez-Valdez A., Rocher J.A. et al. // J. Coll. and Interf. Sci. 2013. V. 392. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.087>
2. Anikin V.A., Borisov A.M., Vostrikov V.G. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 221. <https://doi.org/10.1134/S1027451015020044>
3. Макоед И.И., Ревинский А.Ф. // Вестник БарГУ. Серия: физ.-мат. науки, техн. науки. 2013. № 1. С. 21.
4. Затюпо А.А., Башкиров Л.А., Шичкова Т.А. // Химия и технол. неорган. веществ. 2014. № 3. С. 44.
5. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 2. С. 50.
6. Singh M., Yang Y., Takoudis C.G. et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2009. V. 12. № 5. P. 161. <https://doi.org/10.1149/1.3080612>
7. Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Вербенко И.А. и др. // Известия РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 940.
8. Carvalho T.T., Tavares P.B. // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 3984. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.051>
9. Морозов М.И. // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.
10. Shirahata Y., Oku T. // Coatings. 2016. V. 6. № 68. P. 9. <https://doi.org/10.3390/coatings6040068>
11. Iakovlev S. Multiferroic, Solterbeck C.-H., Kuhnke M. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 6. <https://doi.org/10.1063/1.1881776>
12. Kayani Z.N., Riaz S., Naseem S. // Sci. Int. (Lahore). 2011. V. 23. № 4. P. 255.
13. Килимник А.Б., Дегтярева Е.Э. // Вестник ТГТУ. 2006. Т. 12. № 1. С. 92.
14. Beshpalova Zh.I., Khramenkova A.V. // Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. 2016. V. 7. № 3. P. 433. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450>
15. Садыков С.А., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 929.
16. Ahmed T., Vorobiev A., Gevorgian S. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 13. P. 4470. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.082>
17. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др. // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2012. № 5. С. 146.
18. Lu J., Qiao L.J., Fu P.Z. et al. // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. № 1. P. 936. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.181>
19. Лисневская И.В., Петрова А.В. // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 8. С. 1001.
20. Prabhu Y.T., Rao K.V., Kumari B.S. et al. // Int. Nano Lett. 2015. V. 5. P. 85. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0141-z>
21. Adachi N., Denysenkov V.P., Khartsev S.I. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 5. P. 2734. <https://doi.org/10.1063/1.1287227>

Structure Features of Hybrid Materials on the Basis of Bismuth Ferrites Obtained by Transient Electrolysis Method

A. V. Khramenkova^{1,*}, D. N. Ariskina¹, A. I. Izvarin¹, A. V. Arzumanova¹, O. E. Polozhentsev²

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

The possibility of using transient electrolysis method based on the polarization with an alternating asymmetric current of industrial frequency for preparing hybrid materials based on bismuth ferrites on a solid substrate from aqueous solutions of electrolytes was demonstrated. Using X-ray diffraction (XRD) it was determined that the materials formed on the surface of the steel substrate are multiphase systems. The influence of heat treatment temperature on the elemental, phase compositions and surface morphology of the developed hybrid materials was investigated. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the charge state of bismuth and iron in the surface layers and in the depth of the hybrid material after ion etching were studied, and the layer-by-layer deposition character of the hybrid material components was also established.

Keywords: hybrid materials, transient electrolysis, alternating asymmetric current, bismuth ferrites.