

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 544.653.23

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СТОЛБИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Горох Г.Г.\*, Федосенко В.С., Эм М., Янушкевич В.В., Таратын И.А.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

\*gorokh@bsuir.by

*В работе предлагается новый технологический подход создания двойных, тройных и четверных металлоксидных соединений, основанный на формировании регулярных матриц столбиковых наноструктур из металлоксидов вентильных металлов (Ti, Nb, Zr и др.) и ионного последовательного осаждения на них оксидов других соединений (Bi, Fe, Te и др.). Приведены результаты исследования металлоксидных систем Bi-Ti-O, Bi-Fe-Nb-O и Bi-Te-Fe-Zr-O методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа, а также фазовых преобразований в системе Bi-Ti-O в результате высокотемпературного отжига.*

**Ключевые слова:** столбиковые наноструктуры, смешанные оксиды металлов, осаждение из растворов, ионное наслаивание, электрохимическое анодирование вентильных металлов.

## MULTI-COMPONENT OXIDE SYSTEMS BASED ON COLUMN NANOSTRUCTURES OF VALVE METALS

Gorokh G.G., Fiadosenka U.S., Em M., Yanushkevich V.V., Taratyn I.A.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics*

*The paper proposes a new technological approach to the creation of binary, ternary and quaternary metal oxide compounds based on the columnar nanostructures regular matrices formation from valve metal oxides such as Ti, Nb, Zr, etc. and successive ion deposition of other metal oxides (Bi, Fe, Te, etc.) on them. The studying results of the metal oxide systems Bi-Ti-O, Bi-Fe-Nb-O and Bi-Te-Fe-Zr-O using scanning electron microscopy and electron probe X-ray spectral microanalysis, as well as phase transformations in the Bi-Ti-O system as a result of high-temperature annealing are presented.*

**Keywords:** columnar nanostructures, mixed metal oxides, solution deposition, ionic layer deposition, electrochemical anodization of valve metals.

## Введение

Двойные, тройные и четверные оксидные соединения металлов привлекают широкое внимание у исследователей благодаря уникальным свойствам, и находят применения в качестве люминесцентных, фотовольтаических, каталитических, газочувствительных, медицинских и керамических материалов [1–3]. В этой связи актуальным становится формирование и исследование многокомпонентных оксидных систем, создание моделей фазообразования и физико-химических процессов, изучение свойств образующихся в системах новых фаз и их трансформаций [4].

В настоящей работе предлагается новый технологический подход при синтезе соединений системы  $\text{Bi-Ti-O}$ ,  $\text{Bi-Fe-Nb-O}$  и  $\text{Bi-Te-Fe-Zr-O}$ , основанный на электрохимическом анодировании двухслойной композиции  $\text{Al/Ti}$ ,  $\text{Al/Nb}$  и  $\text{Al/Zr}$  [5–7] и осаждения на матрицу образованных металлоксидных столбиков оксидов металлов других групп из водных растворов. Приведены результаты исследований микроструктуры и состава образованных оксидных систем и фазовых преобразований в результате высокотемпературного отжига на примере смеси оксидов  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первоначально формировали металлоксидные столбиковые наноструктуры  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  путем электрохимического анодирования двухслойных тонкопленочных систем  $\text{Ti/Zr/Nb-Al}$ , нанесенных на кремниевые подложки [5–7]. Анодирование алюминия проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при плотности тока 6  $\text{mA/cm}^2$  (42 В); затем, когда фронт анодирования достигал подслоя вентильного металла (титана, циркония или ниобия), локально в порах анодного оксида алюминия (АОА) формировали наностолбики  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в 0,1 М растворе лимонной кислоты путем медленного подъема (0,1 В/с) анодного потенциала до 250 В. Затем удаляли пористый АОА в 50 %-ном растворе ортофосфорной кислоты при 50 °С. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока Keysight N5752A, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров процесса проводили с помощью цифрового мультиметра Keysight 34470A, соединенного посредством USB интерфейса с персональным компьютером с установленным программным обеспечением BenchVue. После реанодирования маску АОА удаляли в 50 %-ном водном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 323 К. После чего на кремниевой пластине оставался наноструктурированный слой с массивом наностолбиков  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Морфологию поверхности сформированных пленок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в электронном микроскопе Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 10 кВ.

СЭМ изображения сформированных структур представлены на рис. 1. Высота наностолбов  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла  $136 \pm 5$  нм; 111 нм и  $120 \pm 3$  нм, соответственно. Особой регулярностью и однородностью по размерам обладали массивы наностолбиков оксида циркония. На сформированные столбиковые наноструктуры наносили методом ионного наплавления металлооксиды на основе соединений  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Te}$ .

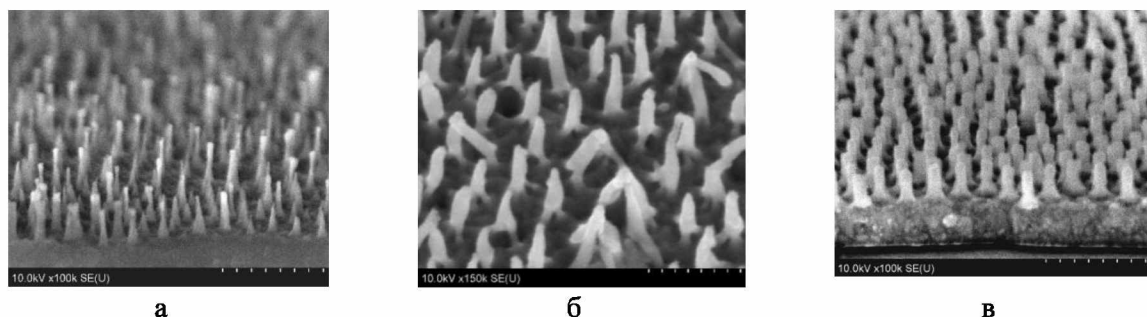


Рис. 1. СЭМ изображения столбиковых наноструктур  $\text{TiO}_2$  (а);  $\text{ZrO}_2$  (б);  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (в)

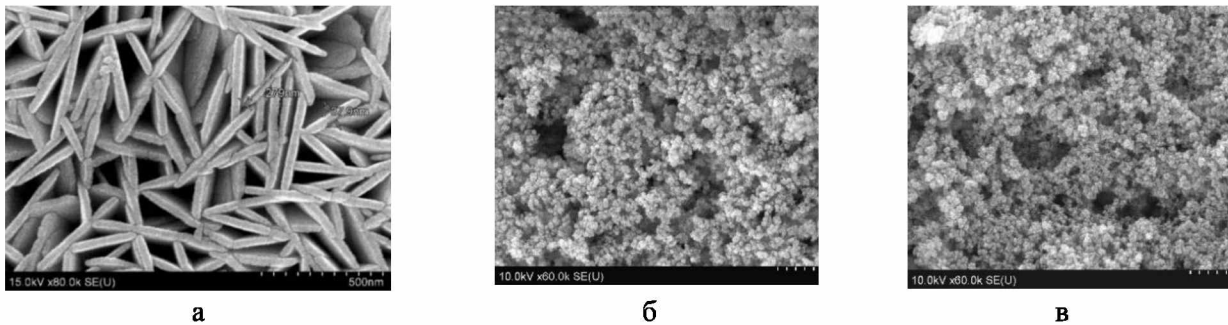
На сформированную пленку из наностолбиков оксида титана [7] наносили слой оксида висмута ионным послойным циклическим осаждением [8–9] из катионного водного раствора  $0.1 \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 70$  капель триэтанолamina и анионного раствора – подогретой до 70 °С дистиллированной воды. После проведения 150 циклов матрицы со сформированными композиционными пленка-

ми были подвергнуты отжигу в атмосфере очищенного воздуха при температурах 150, 300, 500 и 700 °С в течение 40 мин. На *рис. 2а* показана поверхность осажденной пленки системы оксидов  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ .

Формирование композиционных пленок из системы оксидов  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  осуществляли на матрицах с массивами ниобиевых столбиков [6]. Перед процессом ионного наслаивания проводили предварительную подготовку поверхности матриц для создания центров адсорбции путем их обработки в подогретой до 70 °С воде в течение 5 мин. В качестве анионного раствора использовали теплую воду, а в качестве катионного – растворы 0,05  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 0,05 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Циклическую обработку исходной матрицы проводили в катионных растворах в течение 15 с и анионом в течение 5 с. Всего было проведено 50 циклов. На *рис. 2б* приведена поверхность трехкомпонентного оксида  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$ .

Композиционную систему из оксидов соединений  $\text{Bi}-\text{Te}-\text{Fe}$  формировали на матрице столбиковых циркониевых наноструктур. Ионное осаждение оксидов осуществляли из растворов: 0,01  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,05 М  $\text{TeO}_2 + 0.1 \text{NaOH}$ ; и 0,05 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с промежуточной промывкой в течение 5 с и обработкой в подогретой до 70 °С воде в течение 15 с. Всего было проведено 30 циклов. На *рис. 2в* показано СЭМ изображение поверхности четырехкомпонентного оксида системы  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$ .

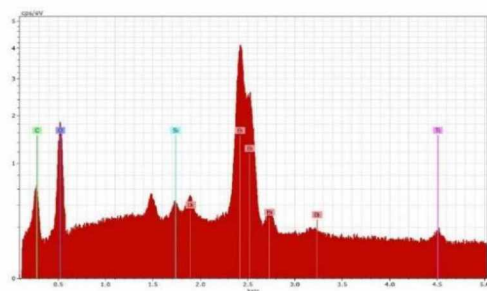
Поверхность системы оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  имеет вид хаотично и вертикально расположенных пластинок, горизонтальные размеры которых по длине колеблются в диапазоне 270–290 нм, а в ширину 35–40 нм. Трех и четырех компонентные оксиды имеют мелкозернистую поверхность.



*Рис. 2.* СЭМ изображения поверхности двойного оксида  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  (а); тройного оксида  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$  (б); и четырехкомпонентного оксида системы  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$  (в)

Идентификацию химических элементов в составе полученных пленок определяли с помощью (EDX) с использованием надстройки «Bruker» QUANTAX 200 с кремниевым дрейфовым детектором XFlash (SDD) с активной площадью 60 мм<sup>2</sup> для сканирующего электронного микроскопа. На *рис. 3* приведены результаты EDX микроанализа сформированных композиционных систем – EDX спектры и таблицы данных.

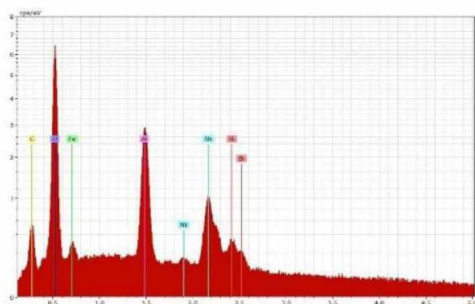
В EDX-спектре металлоксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (*рис. 3а*) присутствуют все элементы исследуемой системы с преобладанием Bi. Атомарное соотношение Bi, Ti и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 31,46 % Bi: 3,78 % Ti: 51,05 % O (*рис. 3б*). Соотношение элементов металлоксидных систем  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  на массивах ниобиевых столбиковых наноструктур с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Nb – 18,67 %; Bi – 7,10 %; Te – 5,06 % (*рис. 3в и 3г*). Атомарное соотношение Bi, Fe, Te и Zr на циркониевых наноструктурах с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Bi – 0,25 %; Te 6,98 %; Fe – 5,45 % и Zr – 6,21 % (*рис. 3д и 3е*).



а

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
O	8	K-series	8.81	10.49	51.05	1.2
Bi	83	M-series	70.91	84.40	31.46	2.5
C	6	K-series	1.35	1.61	10.42	0.2
Ti	22	K-series	1.95	2.33	3.78	0.1
Si	14	K-series	0.99	1.18	3.28	0.1
Total:			84.02	100.00	100.00	

б

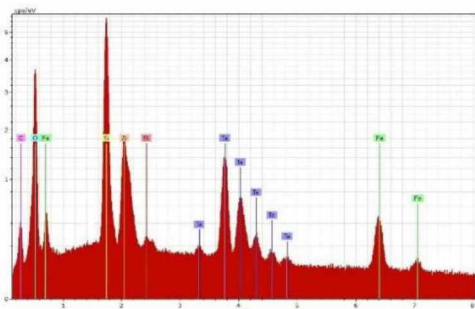


в

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
O	8	K-series	35,42	40,42	65,31	4,1
Al	13	K-series	17,01	19,41	18,60	0,8
C	6	K-series	2,78	3,17	6,82	0,5
Nb	41	L-series	21,25	24,24	6,75	0,9
Fe	26	L-series	2,45	2,79	1,29	0,5
Bi	83	M-series	8,74	9,97	1,23	0,4
Total:			87,64	100,00	100,00	

г

Высокое напряжение: 15,4кВ



д

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
O	8	K-series	22,45	22,41	46,54	2,7
Si	14	K-series	18,38	18,34	21,70	0,8
C	6	K-series	4,66	4,65	12,87	0,8
Te	52	L-series	26,87	26,81	6,98	0,8
Zr	40	L-series	17,08	17,04	6,21	0,7
Fe	26	K-series	9,17	9,15	5,45	0,3
Bi	83	M-series	1,61	1,60	0,25	0,1
Total:			100,22	100,00	100,00	

е

Рис. 3. EDX спектры и таблицы данных композиционных металлоксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (а,б);  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$  (в,г) и  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$  (д,е)

Полученные смешанные оксиды в данных системах находятся в промежуточном состоянии. Для придания им специфических свойств их необходимо подвергать высокотемпературному отжигу. На примере двойного оксида системы  $\text{Bi-Ti-O}$  мы проследили последовательность фазовых превращений в нанокompозите  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Фазовый состав и микроструктуру сформированных пленок определяли на основании анализа дифракционных данных, полученных на установке «Bruker» в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 kV; 40 mA) на длине волны 1,54187 Å при комнатной температуре в диапазоне 20,00 – 80,00° со скоростью сканирования 2°/мин с использованием баз данных ICDD PDF-2 Release 2013 и ICDD PDF-2 Release 2003, программ «FULLPROF» и «March! 3». В процессе исследований определяли атомную структуру пленок, пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла. На рис. 4 представлены дифрактограммы для образцов, отожженных при температурах 150, 300, 500 и 700 °C.



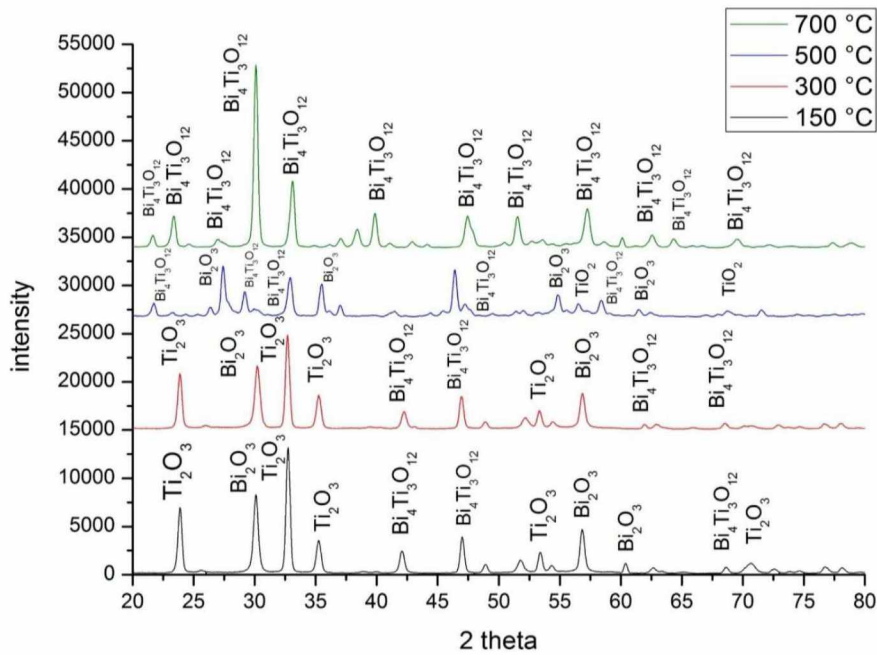


Рис. 4. XRD дифрактограммы композитных пленок  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  отожженных при 150, 300, 500 и 700

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что композитные пленки, отожженные при  $T=150\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ , являются многофазными с содержанием фаз  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (рис. 4). Кристаллическая система фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  гексагональная с пространственной группой кристалла  $P-3m1$ . Между пластинками имеются пустоты разной формы, и размер этих пустот неодинаков по всей поверхности пленки. После отжига при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в исследуемом композите произошли не только морфологические изменения, но и существенные трансформации в микроструктуре. Оксид титана перешел в модификацию рутила с пиками от кристаллических фаз — (220) при  $2\theta = 55,59^\circ$  и (301) –  $68,64^\circ$ , имеющего тетрагональную кристаллическую систему. В объеме пленки окисные фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  стали преобразовываться в трехкомпонентное соединение  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , и завершается этот процесс при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием однофазного нанокompозита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с орторомбической кристаллической системой с линейными параметрами  $a = 5,4100\text{ \AA}$ ,  $b = 5,4480\text{ \AA}$ , и  $c = 32,8400\text{ \AA}$   $Fm\bar{m}m$  пространственной группы. Расчетная плотность полученного  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  составила  $8,039\text{ г/см}^3$ .

### Заклучение

Разработаны методики формирования двойных ( $\text{Bi-Ti-O}$ ), тройных ( $\text{Bi-Fe-Nb-O}$ ) и четверных ( $\text{Bi-Te-Fe-Zr-O}$ ) смешанных оксидов, основанные на электрохимическом анодировании двухслойных систем  $\text{Ti/Al}$ ,  $\text{Nb/Al}$  и  $\text{Zr/Al}$  и последовательном ионном осаждении оксидов металлов других групп ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Te}$ ) на поверхности сформированных металлоксидных наностолбиков  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Исследована морфология поверхности методом сканирующей электронной микроскопии массивов металлоксидных столбиков и композитных пленок с осажденными на них оксидами  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Te}$ . Высота наностолбиков  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла  $136 \pm 5\text{ нм}$ ;  $111\text{ нм}$  и  $120 \pm 3\text{ нм}$ , соответственно. Особой регулярностью и однородностью по размерам обладали массивы наностолбиков оксида циркония. Композит  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  имеет вид хаотично и вертикально расположенных пластинок, а трех и четырехкомпонентные оксиды имеют мелкозернистую поверхность. Исследован элементный состав сформированных пленок методом электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа. В металлоксидных системах присутствуют все осаждаемые элементы в разных пропорциях. Атомарное соотношение элементов в системе  $\text{Bi-Ti-O}$  составило  $31,46\%$   $\text{Bi}$  и  $3,78\%$   $\text{Ti}$ ; в системе  $\text{Bi-Fe-Nb-O}$  –  $18,67\%$   $\text{Nb}$ ;  $7,10\%$   $\text{Bi}$  и  $5,06\%$   $\text{Te}$ ; а в системе  $\text{Bi-Te-Fe-Zr-O}$  –  $0,25\%$   $\text{Bi}$ ,  $6,98\%$   $\text{Te}$ ,  $5,45\%$   $\text{Fe}$  и  $6,21\%$   $\text{Zr}$ .

Исследована последовательность фазовых преобразований микроструктуры двойного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  в процессе температурного отжига при температурах  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . При отжиге до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в исследуемой системе видимых изменений не происходит, но уже при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  начи-

наются трансформации микроструктуры –  $\text{TiO}_2$  из анатаза переходит в фазу рутила, происходит доокисление титана,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  начинает преобразовываться в титанат висмута, и завершается этот процесс при  $700^\circ\text{C}$  с образованием однофазного нанокompозита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с орторомбической кристаллической системой *Fmmm* пространственной группы. Исследование особенностей разработанных процессов показывает, что данный метод позволяет формировать двух-, трех- и четырехкомпонентные металлоксидные пленки, которые могут найти широкое применение в качестве чувствительных слоев хеморезистивных сенсоров, фотовольтаических систем и термоэлектрических элементов.

**Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ Республики Беларусь на 2021–2025 г. «Материаловедение, новые материалы и технологии» (задание № 1.14 и № 2.19).**

### **Библиография**

1. Клындок А.И. и др. Синтез и свойства лантанзамещенного титаната висмута со структурой фазы Ауривилиуса // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. № 1–2. С. 29–33.
2. Zhang Y., Jie W.J., Chen P., Liu W., Hao, J. Ferroelectric and piezoelectric effects on the optical process in advanced materials and devices // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. Num. 1707007.
3. Feizpoor S., Habibi-Yangjeh A., Vadivel S. Novel  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  nanocomposites: efficient visible-light-driven photocatalysts with n–n heterojunctions // J. Photoch Photobio. 2017. A 341. P. 57–68.
4. Gorokh G., Fiadosenka Ul., Wang X., Taratyn I. Influence of annealing temperature on microstructure and phase transformations of oxide system  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  formed in aqueous solutions // Next Nanotechnology. V. 5. 2024. Art. Num. 100038.
5. Mozalev A.M., Gorokh G.G., Sakairi M., Takahashi H. The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 6399–6407.
6. Gorokh G.G., Pligovka A.N., and Lozovenko A. A. Columnar Niobium Oxide Nanostructures: Mechanism of Formation, Microstructure, and Electrophysical Properties // Technical Physics. 2019. V. 64. N 11. P. 1657–1665.
7. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Татаренко Н.И., Ласточкина В.А. Исследование состава периодических наноразмерных столбиковых структур анодного оксида титана методом ИК спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 2. С. 200–204.
8. Gorokh G., Zakhlebayaeva A., Lazavenka A., Sobolev N., Zhylynski V., Bogomazova N., Yarmolich M., Kalanda N. Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices // Physica Status Solidi (b). 2020. V. 257. N 3. Art. Num. 1900283.
9. Zakhlebayaeva A., Lazavenka A., Gorokh G. Multicomponent Sn–Mo–O-containing films formed in anodic alumina matrixes by ionic layer deposition // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 37. Part 4. P. 4064–4070.
10. Maček Kržmanc M, Daneu N., Čontala A., et al.  $\text{SrTiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoheterostructural Platelets Synthesized by Topotactic Epitaxy as Effective Noble-Metal-Free Photocatalysts for pH-Neutral Hydrogen Evolution // ACS Appl. Mater Interfaces. 2021. V. Jan 13. N 1. P. 370–381.