

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi-Fe-O}$

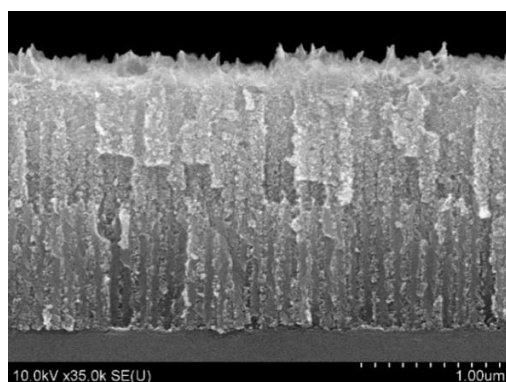
Исследовано влияние концентрации исходных растворов на структурно-фазовое состояние композитных плёнок системы  $\text{Bi-Fe-O}$ , сформированных методом ионного наплавления в порах анодного оксида алюминия. Матрицы получали двухстадийным анодированием в 0,2 М растворе щавелевой кислоты. Осаждение проводили с использованием растворов нитратов висмута и железа с последующим отжигом при 500 °С. Методами СЭМ и рентгенофазового анализа установлено формирование пространственно упорядоченной многофазной структуры, включающей  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ . Показано, что изменение концентрации прекурсоров влияет на процессы нуклеации, рост кристаллитов и фазовое соотношение компонентов.

Оксидные композиты системы  $\text{Bi-Fe-O}$  представляют интерес с точки зрения физики конденсированного состояния благодаря способности формировать различные структурные конфигурации, включая отдельные оксидные фазы и перовскитную фазу  $\text{BiFeO}_3$ , обладающую мультиферроическими свойствами. Структурные изменения сопровождаются перераспределением компонентов, изменением степени кристаллической упорядоченности и формированием межфазных границ, что определяет совокупность физических характеристик материала [1–3].

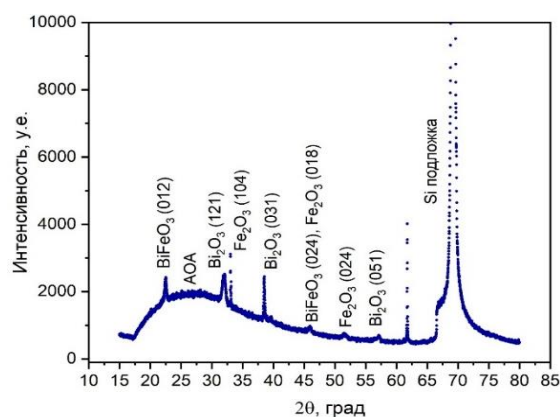
Дополнительные возможности управления структурным состоянием открываются при формировании композита в пространственно упорядоченной архитектуре. Ограничение роста фаз в объёме регулярных пор позволяет контролировать размер кристаллитов и плотность межфазных границ, а также способствует стабилизации метастабильных состояний, включая перовскитную фазу  $\text{BiFeO}_3$ . Использование пористых матриц анодного оксида алюминия (АОА) обеспечивает формирование пространственно упорядоченной структуры с развитой удельной поверхностью, что является благоприятным фактором для сенсорных, каталитических и мультиферроических применений.

Композитные плёнки системы  $\text{Bi-Fe-O}$  формировали в порах АОА, полученного методом двухстадийного анодирования алюминия в 0,2 М растворе щавелевой кислоты. Сформированные матрицы характеризовались регулярной пористой структурой с диаметром пор порядка 50 нм. Осаждение проводили методом ионного наплавления. В качестве катионных прекурсоров использовали растворы нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,01–0,10 М) и нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  той же концентрации; стабилизацию ионов  $\text{Bi}^{3+}$  обеспечивали добавлением триэаноламина (ТЕА). Один цикл включал выдержку в растворе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (15 с), промывку в дистиллированной воде (5 с), обработку в подогретой до 70 °С воде (15 с), затем выдержку в растворе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  (15 с) с последующей промывкой и обработкой в подогретой воде. Количество циклов составляло 15. После завершения осаждения образцы подвергали отжигу при 500 °С.

На рисунке 1а представлено СЭМ-изображение поперечного сечения композита  $\text{АОА/Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  после 15 циклов ионного наплавления. Из изображения видно, что поры матрицы АОА равномерно заполнены композитным материалом без формирования выраженного поверхностного слоя, что свидетельствует о преимущественном протекании осаждения внутри пор и сохранении геометрии пористой структуры. На рисунке 1б приведена рентгеновская дифрактограмма полученных композитных плёнок.



а



б

Рисунок 1 – Структурно-морфологическая характеристика композитных плёнок  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сформированных в матрице анодного оксида алюминия: а) СЭМ-изображение поперечного сечения; б) рентгеновская дифрактограмма

Дифрактограмма образца характеризуется сочетанием узких кристаллических рефлексов и выраженного диффузного фона в области 20–30° по 2 $\theta$ . Широкий максимум в данном диапазоне обусловлен преимущественно аморфной природой анодного оксида алюминия и свидетельствует о сохранении структуры пористой матрицы после термообработки.

На фоне диффузного максимума фиксируются кристаллические рефлексы, относящиеся к оксидным фазам системы Bi–Fe–O. Интенсивный пик при 2 $\theta$   $\approx$  31,8–32,0° соответствует отражению (121) моноклинной фазы  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 41-1449, ICDD). Дополнительные рефлексы при 2 $\theta$   $\approx$  38,1° ((031)) и 57,1° ((051)) подтверждают присутствие данной фазы в составе покрытия. Рефлексы в областях 33,0°, 49,5° и 54–55° могут быть отнесены к гематитной фазе  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 33-0664, ICDD), соответствуя отражениям (104), (024) и (018).

В области малых углов (2 $\theta$   $\approx$  22,2–22,6°) наблюдается слабый дифракционный максимум, который может быть сопоставлен с отражением (012) ромбоэдрической перовскитной фазы BiFeO<sub>3</sub> (пространственная группа R3c, PDF 86-1518). Низкая интенсивность данного пика и его расположение на фоне аморфного максимума указывают на ограниченную долю перовскитной фазы и начальный характер её формирования при выбранной температуре термообработки. В диапазоне 31–35° по 2 $\theta$  наблюдается перекрытие рефлексов  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и возможных отражений BiFeO<sub>3</sub>. Такое перекрытие отражает многофазный характер системы и свидетельствует о сосуществовании нескольких кристаллических модификаций в объёме композитного слоя. Интенсивные узкие пики при 2 $\theta$   $\approx$  61,7–61,8° и 68,9–69,2° соответствуют отражениям (311) и (400) монокристаллической кремниевой подложки (PDF 27-1402) и не связаны с фазовым составом сформированного покрытия.

Изменение концентрации растворов нитрата висмута существенно влияет на процессы нуклеации и роста фаз. При низкой концентрации (0,01 М) формируется тонкий прерывистый слой, что свидетельствует о недостаточной плотности центров кристаллизации. Низкая степень пересыщения раствора приводит к ограниченной скорости образования зародышей фазы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и замедленному росту кристаллитов. В этих условиях формируется структурно неоднородное покрытие с неполной реализацией гетерофазного взаимодействия.

При концентрации 0,05 М достигается баланс между скоростью гидролиза и диффузией ионов в объёме пористой матрицы. Стабильность комплекса Bi<sup>3+</sup>–TEA обеспечивает контролируемое высвобождение ионов, что способствует равномерной нуклеации и формированию более однородной многофазной структуры. В данных условиях наблюдается более выраженная кристалличность покрытия и формирование устойчивого соотношения фаз. Дальнейшее увеличение концентрации до 0,075 М сопровождается ростом степени пересыщения и ускорением гидролитических процессов. Это приводит к увеличению скорости роста кристаллитов и их агрегации, что отражается в укрупнении зеренной структуры и снижении морфологической однородности покрытия. Усиление объёмного гидролиза вызывает конкуренцию гетерогенного осаждения на подложке и образования частиц в объёме раствора, что влияет на структурное состояние формируемой системы. При концентрации 0,10 М осаждение практически не реализуется вследствие потери устойчивости комплекса Bi<sup>3+</sup>–TEA и усиления объёмного гидролиза. Образование нерастворимых соединений в растворе приводит к подавлению селективного формирования оксидного слоя и нарушению механизмов направленного роста.

Полученные результаты показывают, что варьирование концентрации прекурсоров оказывает существенное влияние на процессы нуклеации, рост кристаллитов и фазовое соотношение в системе Bi–Fe–O. Использование пористых матриц анодного оксида алюминия в сочетании с методом ионного наплавления позволяет получать пространственно упорядоченные наноструктурированные композиты с развитой межфазной границей. Предложенный подход создаёт условия для управляемого формирования структурно-фазового состояния системы Bi–Fe–O и может быть использован для целенаправленного получения функциональных оксидных материалов.

#### Список литературы

1. Multiferoic behavior of the functionalized surface of a flexible substrate by deposition of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / S. Ramazanov, A. A. Guseinov, R. S. Mammadov [et al.] // *Microscopy Research and Technique*. – 2022. – Vol. 85, № 4. – P. 1300–1310.
2. Structure, performance, and application of BiFeO<sub>3</sub> nanomaterials / N. Wang, Y. Chen, X. Li [et al.] // *Nano-Micro Letters*. – 2020. – Vol. 12, № 1. – P. 81.
3. Nayak A. K. Phase- and crystal structure-controlled synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and BiFeO<sub>3</sub> nanomaterials for energy storage devices / A. K. Nayak, T. Gopalakrishnan // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – Vol. 5, № 10. – P. 14663–14676.

Bi–Fe–O oxide composites are of interest due to the formation of multiphase structures, including the perovskite phase BiFeO<sub>3</sub>. The precursor concentration influences nucleation, crystallization and phase composition of the coatings. Porous anodic alumina matrices provide spatial confinement and promote ordered nanostructure formation. In this work, the effect of precursor concentration on the structural and phase state of Bi–Fe–O nanocomposites prepared by ionic layer deposition was studied.

*Федосенко Владимир Сергеевич*, аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, v.fedosenko@bsuir.by.

Научный руководитель – *Горох Геннадий Георгиевич*, кандидат технических наук, заведующий НИЛ 4.10 «Нанотехнологии» НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, gorokh@bsuir.by.