

**С.А. Хахомов¹, В.Е. Гайшун¹, А.В. Семченко¹, Д.Л. Коваленко¹,
В.В. Сидский¹, В.А. Солодуха², Н.С. Ковальчук², А.Н. Петлицкий²,**

¹УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

²ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга
«ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК СОСТАВА BiFeO_3

Введение

Необходимость получения функциональных материалов, обладающих контролируемыми характеристиками, является причиной исследовательского интереса, проявляемого к сложным оксидам переходных металлов с перовскитоподобной структурой. Известно, что ферроики обладают уникальными свойствами, такими как усиление намагничивания и связи между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими параметрами вблизи границ фаз [1]. Контролируемость функциональных параметров может быть достигнута, в частности, за счет использования золь-гель метода, обеспечивающего требуемые свойства путем изменения химического состава, структурных параметров и управления дефектностью и стехиометрией соединений. BiFeO_3 со структурой перовскита представляет интерес для последующего создания устройств записи информации высокой плотности (MRAM), магнитных сенсоров, электрически переключаемых постоянных магнитов и др. Известно, что BiFeO_3 (BFO) имеет ромбоэдрическую структуру перовскита, описываемую пространственной группой R_{3c} . BFO характеризуется сегнетоэлектрическим упорядочением при высокой температуре Кюри (1103 K) и антиферромагнитным упорядочением G-типа с температурой магнитного перехода 643 K. Керамика состава BFO была исследована авторами [2-3]. Электрические свойства ромбоэдрической фазы BFO

определяются высокой проводимостью, которая связана с высокой плотностью дефектов [3-5]. Известно [6-7], что введение небольшой примеси (до 10 %) редкоземельного иона в состав ВFO облегчает образование перовскитной фазы и, следовательно, приводит к увеличению антиферромагнитных свойств $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ в сравнении с BiFeO_3 .

Химические методы являются перспективными для получения тонких пленок и гомогенных порошков оксидов [8-9]. В данной работе для получения материалов состава BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ предлагается использовать золь-гель метод.

1. Методы исследования

Дифракция рентгеновских лучей проводилась на дифрактометре PANalytical X'Pert MPD Pro в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием излучения Cu-K α . Идентификация дифракционных пиков была выполнена с использованием программного обеспечения JCPDS базы данных Search-Match. Обработка дифрактограмм проводилась в программе JANA2006.

Для исследования топографии поверхности порошки состава BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ (предварительно введенные в этиловый спирт) наносили на подложку методом центрифугирования. В качестве подложки использовали монокристаллическую кремниевую пластину. Термическую обработку проводили при температуре 100 С в течение 10 минут. Сканирование поверхности проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на 47 SOLVER-PRO и анализировали с помощью программы Gwyddion.

2. Экспериментальная часть

При синтезе порошков BiFeO_3 использовали нитраты Fe и Bi, азотную и лимонную кислоту. Соединения растворяли в дистиллированной воде, которую затем выпаривали на горячей плите при 80-90 °С до образования геля (около 4-5 часов). Далее полученный гель нагревали в печи при температуре 180 °С в течение 2 часов. Температура отжига для порошков составляла 550 °С (в течение 3 или 10 часов), 600 °С (в течение 3 часов), 700 °С (в течение 3 часов), 800 °С (в течение 3 часов). Пленки ВFO получены методом центрифугирования с использованием пленкообразующего раствора (золя). Температура обработки составляла 550, 600, 700, 800 °С в течение 60 минут.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из данных рентгенограмм (рисунок 1), полученные порошки ВFO не являются монофазными. Увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению содержания фазы перовскита из-за слабой силы связи ионов висмута в кристаллической решетке ВFO. Дальнейшее увеличение температуры обработки образцов не приводит к увеличению содержания требуемой фазы (рисунок 1, таблица 1).

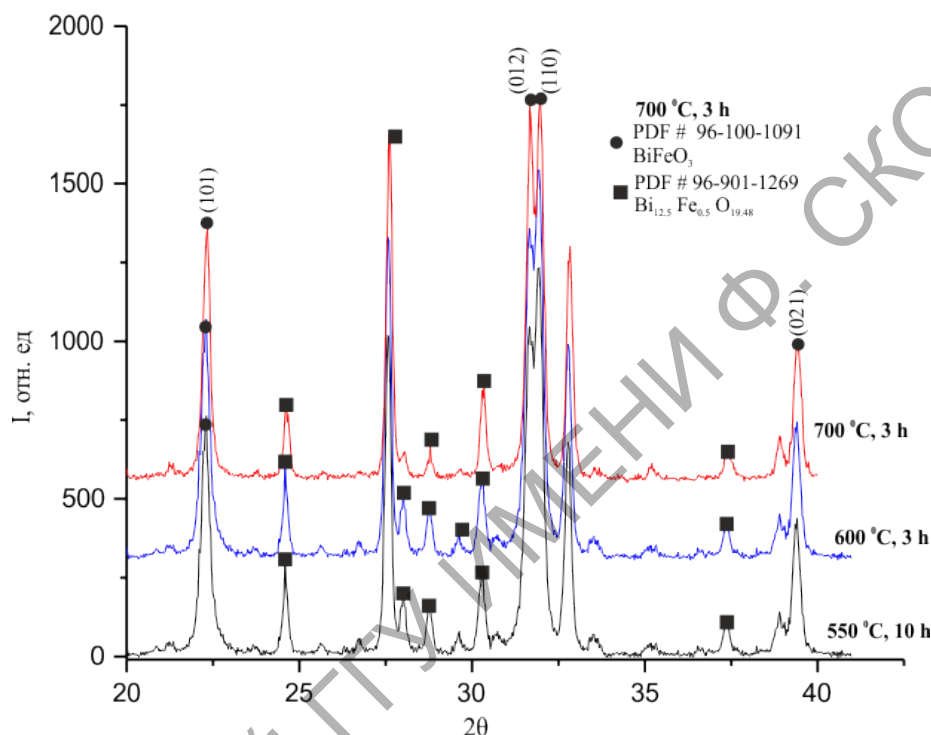


Рисунок 1 – Рентгенограмма порошка BiFeO_3 после термообработки при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов и после $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов

Таблица 1 – Содержание фазы перовскита в полученных образцах BiFeO_3

Порошок	Температура и время обработки, $^\circ\text{C}$	Содержание фазы, BiFeO_3 , %
ВFO	550-10 ч	74
	700-3 ч	64
	800-3 ч	63

Результаты исследования поверхности синтезированного порошка после термообработки при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов показаны на рисунке 2 (изображение АСМ). Было установлено, что средний размер частиц составляет около 125 нм при субшероховатости поверхности порядка 30 нм.

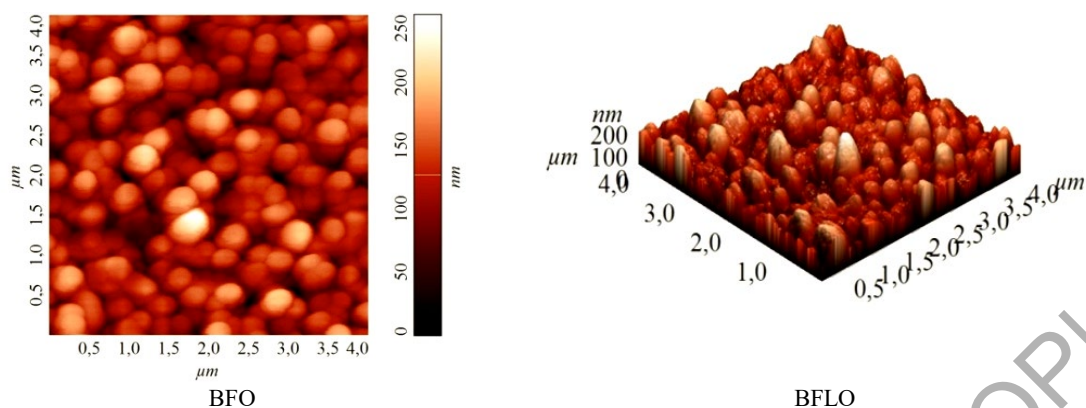


Рисунок 2 – АСМ изображение BiFeO_3 – содержащего порошка

На рисунке 3 представлены АСМ изображения поверхности плёнок ВFO; в таблице 2 параметры поверхности плёнок ВFO в зависимости от температуры обработки.

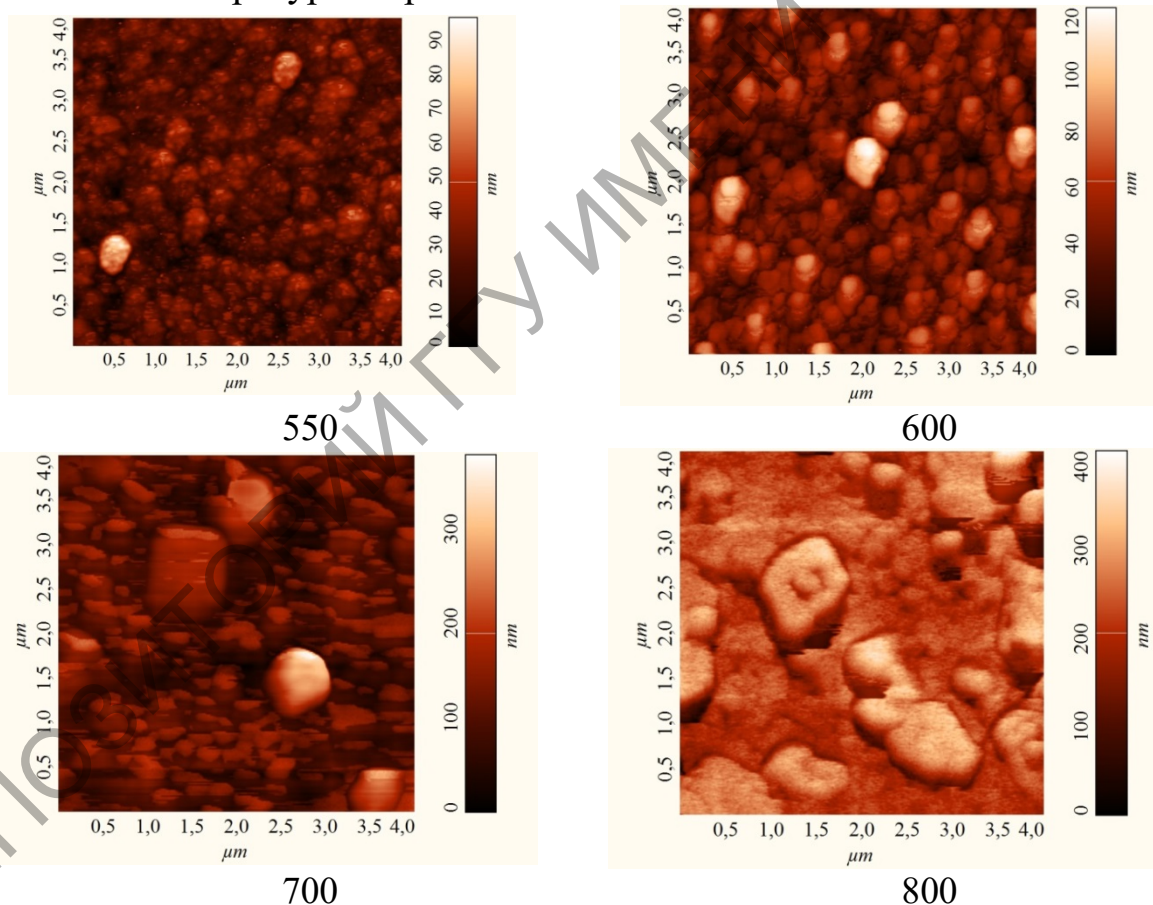


Рисунок 3 – АСМ изображения пленок ВFO

Было установлено, что увеличение температуры обработки пленок ВFO приводит к значительному (примерно в 2 раза) увеличению среднего размера зерна и увеличению (примерно в 7 раз) субшероховатости поверхности. С точки зрения потенциального использования

в нанoeлектронике необходимо достичь минимальной шероховатости поверхности пленки, что делает предпочтительной температуру отжига 550 °С.

Таблица 2 – Параметры поверхности плёнок ВFO в зависимости от температуры обработки

T, °С	550	600	700	800
Субшероховатость R_a , нм	7	9	36	48
Средний размер частиц, нм	53	60	110	124

Заключение

Золь-гель-методом получены порошки ВFO с содержанием фазы перовскита до 75 %, при этом средний размер частиц составляет около 130 нм. Наибольшее содержание требуемой фазы наблюдается для ВFO, отожженного в течение 10 часов при температуре обработки 550 °С. Увеличение температуры синтеза ВFO приводит к уменьшению доли фазы перовскита, увеличению среднего размера частиц и росту субшероховатости. Формирование примесных фаз происходит из-за потери висмута при пиролизе вследствие длительного отжига (10 ч) порошков ВFO. Можно предположить, что затруднение формирования структуры перовскита вызваны трудностью обеспечения необходимого стехиометрического состава (BiFeO_3), а также сложностями возникновения устойчивых химических связей между элементами

Работа выполнена в рамках гранта Марии Склодовска-Кюри № 778070 программы ЕС Горизонт 2020.

Литература

1. Damjanovic, D.J. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension / D.J. Damjanovic // *Appl. Phys. Lett.* – Vol.97, Issue 6. – 2010: 062906.
2. Phase coexistence in $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ceramics / I.O. Karpinsky [et al.] // *J. of Materials Science.* – 2014. – Vol. 49, Issue 20. – P. 6937 – 6943.
3. Arnold, D. «Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review» / D. Arnold // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2015. – Vol. 62, Issue 1. – P. 62–82.
4. Structural and magnetic phase transitions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ multiferroics / D.V. Karpinsky [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – Vol. 692. P. 955–960.

5. Suastiyanti, D. ARPN Synthesis of BiFeO₃ nanoparticle and single phase by sol-gel process for mul-tiferroic material / D. Suastiyanti, M. Wijaya // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – Vol. 11, Issue 2. – P. 901–905.

6. Finite-Temperature Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO₃ Multiferroic Solid Solutions / Xu B. [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2014. – Vol. 23. – P. 552–558.

7. Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (BiFeO₃) / D.V. Karpinsky [et al.] // npj Computational Materials. – 2017. – Vol. 3, Issue 1. – P. 20.

8. Ferroelectric Properties of Nanostructured SBTN Sol-Gel Layers / V.V. Sidsky [et al.] // Recent Global Research and Education. Springer. – 2017. – Vol. 519. – P. 103–108.

9. Nanostructure and Ferroelectric Properties of Sol-Gel SBTN-Films for Electronic Devices / S.A. Khakhomov [et al.] // Advances in Intelligent Systems and Computing. – 2018. – Vol. 660. – P. 144–150.