

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 533.9; 537.5

МОДИФИКАЦИЯ НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА ВИСМУТА BiFeO_3 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ГИРОТРОНА

З. Г. Рагимханова¹, Г. Б. Рагимханов², С. Х. Гаджимагомедов²,
Д. В. Малахов¹, А. С. Соколов³, Е. В. Воронова³, Н. Н. Скворцова^{1,3},
Н. Г. Гусейн-заде^{1,3}

Микроволновое излучение гиротрона при воздействии на порошковые смеси инициирует плазмохимические экзотермические процессы в воздухе с участием компонентов исходного порошка. В проведенных экспериментах использовали нанопорошки феррита висмута (BiFeO_3) с размером частиц 40–50 нм, которые трансформировались в сфероподобные микрочастицы размером до 100 мкм, обладающие сложной структурой и морфологией поверхности. Поверхность полученных микрочастиц имеет разноразмерные вкрапления и углубления, за счет которых площадь поверхности частиц возрастает (в ~ 1.5 раза). На поверхности полученных частиц на фоне висмута обнаружены два типа включений (зерен) размером до 3 мкм с повышенным содержанием железа и, имеющих форму шести- и четырехугольников.

Ключевые слова: феррит висмута, наноструктуры, микроволновый разряд, гиротрон, плазмохимия, синтез микро- и наноматериалов.

Введение. В современной альтернативной энергетике перовскитоподобные системы на основе ферритов RFeO_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{Sr}$) рассматриваются как одни из наиболее

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Россия, Москва; email: zaira.karchugaeva@mail.ru.

² Дагестанский государственный университет, 367000 Россия, Махачкала,

³ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

перспективных материалов для твердотопливных элементов [1]. Особое место среди них занимает феррит висмута BiFeO_3 (BFO) – неорганическое соединение с перовскитной структурой, проявляющее выраженные мультиферроидные свойства [2, 3].

Благодаря особенностям кристаллической структуры BFO возможно заполнение вакансий эквивалентными ионами железа [2]. При комнатной температуре он кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}c$ и может быть получен как в объёмной, так и в тонкоплёночной форме. Обе модификации демонстрируют антиферромагнитное упорядочение G-типа с температурой Нееля $T_N \approx 640$ К [4] и сегнетоэлектрические свойства с температурой Кюри T_C ($T_C \sim 1103$ К), при этом величина спонтанной поляризации достигает 90–95 мкКл/см² вдоль псевдокубического направления. Объёмный BiFeO_3 характеризуется антиферромагнитным упорядочением и пространственной модуляцией намагниченности в виде спиновой циклоиды с периодом $\lambda \approx 62$ нм, причём подавление этой модуляции при уменьшении размеров частиц представляет значительный технологический интерес. Сопротивление при комнатной температуре около 10^8 Ом. При увеличении температуры до 600 °С возможно снижение сопротивления до 20 Ом.

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO), по-видимому, является единственным материалом, который одновременно проявляет магнитные свойства и выраженный сегнетоэлектрический эффект при комнатной температуре ($T_N > 300$ К). Эта уникальная особенность обусловила широкий интерес к BFO для применения в спинтронике, фотовольтаике и других областях. На протяжении последнего десятилетия интенсивные исследования были сосредоточены на изучении различных форм BFO, включая объёмные керамические материалы, тонкоплёночные структуры и наноструктурированные системы [2]. Наноструктурированные формы BFO привлекают внимание благодаря структурным модификациям, вызванным размерными эффектами, а также улучшенным магнитным характеристикам и повышенной фотокаталитической активности.

Под действием мощного СВЧ-излучения могут возникать интересные модификации поверхности как порошков, так и керамик, такие как структурные трансформации, рекристаллизация зерен, заполнение дефектов, создание высокой пористости, упрочнения каркаса, в том числе изменения, связанные с кислородной стехиометрией. В данной работе исследуется возможность получения наноструктурированных керамических материалов на основе BFO при взаимодействии мощного импульсного СВЧ-излучения гиротрона с наноструктурированным порошком феррита висмута (BiFeO_3) [5].

Эксперимент. Следует отметить, что феррит висмута не встречается в природе и для его синтеза разработаны различные методы, среди которых химические подходы

обладают существенными преимуществами, обеспечивая высокую однородность прекурсоров и минимизируя потери висмута за счет более низких температур синтеза.

Нанопорошки BFO, используемые в данной работе, были синтезированы путем сжигания нитраторганических прекурсоров, полученных выпариванием смеси эквимольных водных растворов нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с глицином [6]. Исходные реагенты $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение Bi^{3+} и Fe^{3+} 1:1, чистота не менее 98%) растворяли в дистиллированной воде, затем к смеси добавляли глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, чистота не менее 98%). Нагревали полученный раствор при температуре 573 К в течение 1.5 ч до обезвоживания, а для лучшей гомогенизации при приготовлении раствор непрерывно перемешивали при помощи магнитной мешалки. Образовавшийся гель самопроизвольно воспламенялся с выделением газов и образованием порошка, который обрабатывался при температуре 973 К на воздухе с использованием печи Nabertherm LF-15/14 в течение 30 мин. Синтезированный BFO-порошок представляет собой наноструктурированный феррит висмута BiFeO_3 с высокой степенью чистоты основной фазы, составляющей не менее 90%. Размеры кристаллитов 40–50 нм, при этом порошок характеризуется сильной агломерацией наночастиц (размеры агломератов варьируются от сотен нанометров до одного микрона). Величины намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивная сила (H_c) для образцов этой серий примерно: $M_s \sim 2$ ед/г; $M_r \sim 0.06$ ед/г; $H_c \sim 42.90$ Ое. Для исследования морфологических особенностей и элементного состава материалов использовался сканирующий электронный микроскоп ASPEX Express производства FEI Company (США), оборудованный энергодисперсионным детектором OmegaMax. Анализ проводился в режиме вторичных электронов при следующих рабочих параметрах: ускоряющее напряжение 20 кВ, давление в камере около 10^{-5} Торр, ток эмиссии 50–60 мкА.

Эксперименты по воздействию мощного СВЧ-излучения на нанопорошок феррита висмута проводились на плазмохимическом стенде [7] с использованием импульсного микроволнового излучения мощного трехэлектродного гиротрона “Борец 75/08” с рабочей частотой 75 ГГц, мощностью излучения в диапазоне 35–450 кВт, длительностью импульсов до 12 мс и диаметром пучка в зоне взаимодействия 4–5 см [8, 9].

Процесс взаимодействия СВЧ-излучения с нанопорошками BiFeO_3 осуществлялся в специально разработанном плазмохимическом реакторе (рис. 1) с нижним четверть-волновым согласованным кварцевым окном. Нанопорошок феррита висмута наносился слоем толщиной 1 мм на кварцевую подложку. На порошок подавалась серия из 5

одиноким импульсом мощностью 300 кВт и длительностью 8 мс. Интервал между импульсами составлял 1 минуту. Эмпирически было показано, что такой серии достаточно для того, чтобы большая часть материала модифицировалась и переносилась на стенки реактора.

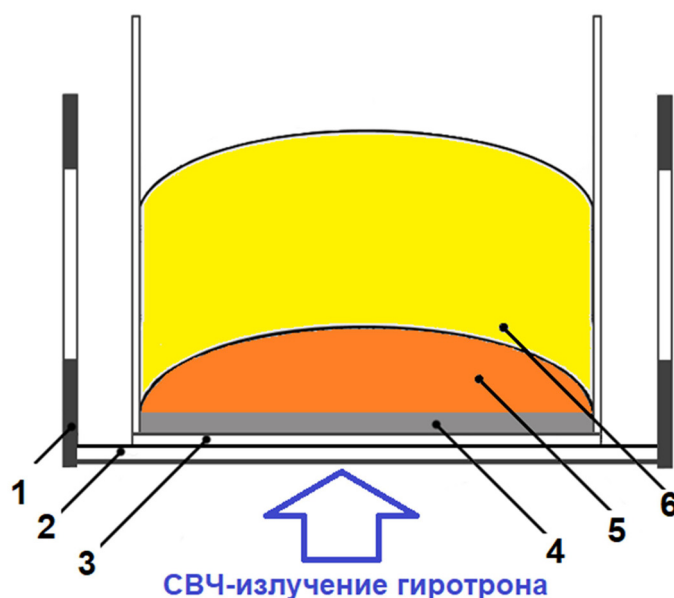


Рис. 1: Схема плазмохимического реактора: 1 – стенка реактора; 2 – СВЧ-согласованное кварцевое окно; 3 – подложка для порошка; 4 – порошок феррита висмута (BiFeO_3); 4 – плазменная фаза разряда; 5 – газовая фаза разряда.

При воздействии микроволнового излучения гиротрона при энергии импульса 2.4 кДж (длительность СВЧ-импульса 8 мс при мощности гиротрона 300 кВт) наблюдался СВЧ-пробой порошка и разлет атомов и ионов, составляющих исходный порошок, а также светящихся (горячих) микрочастиц с верхней поверхности порошка в объем реактора, о чем свидетельствуют описанные ниже спектры (рис. 2). В течение СВЧ-разряда и после окончания СВЧ-импульса гиротрона в реакторе происходили плазмохимические реакции. Подобные реакции в других порошках описаны в [10, 11]. Интегральная длительность свечения частиц в реакторе превышала длительность СВЧ-импульса более чем в два раза. Важно, что все интермедиаты, обнаруженные нами в спектре, принимают участие в цепных реакциях. Новые синтезированные материалы, осажденные на стенках реактора, исследуются в настоящей работе.

В течение процесса синтеза над порошком в реакторе с помощью обзорного спектрометра AvaSpec-ULS4096CL-2-EVO s/n 2109527U2 (спектральный диапазон 219–381 нм,

среднее спектральное разрешение $\Delta\lambda = 0.1$ нм, размер входной щели 10 мкм) были зарегистрированы спектры, представленные на рис. 2 для двух моментов времени, в начале разряда (синий спектр) и в середине нагревающего импульса гиротрона (коричневый спектр). В спектрах присутствуют множественные линии атомарного железа, слабые линии однозарядного иона железа, линии атомарного висмута и тепловой континуум, что свидетельствует о высокой температуре в газоплазменной смеси в разряде (потенциал ионизации железа составляет 7.9 эВ).

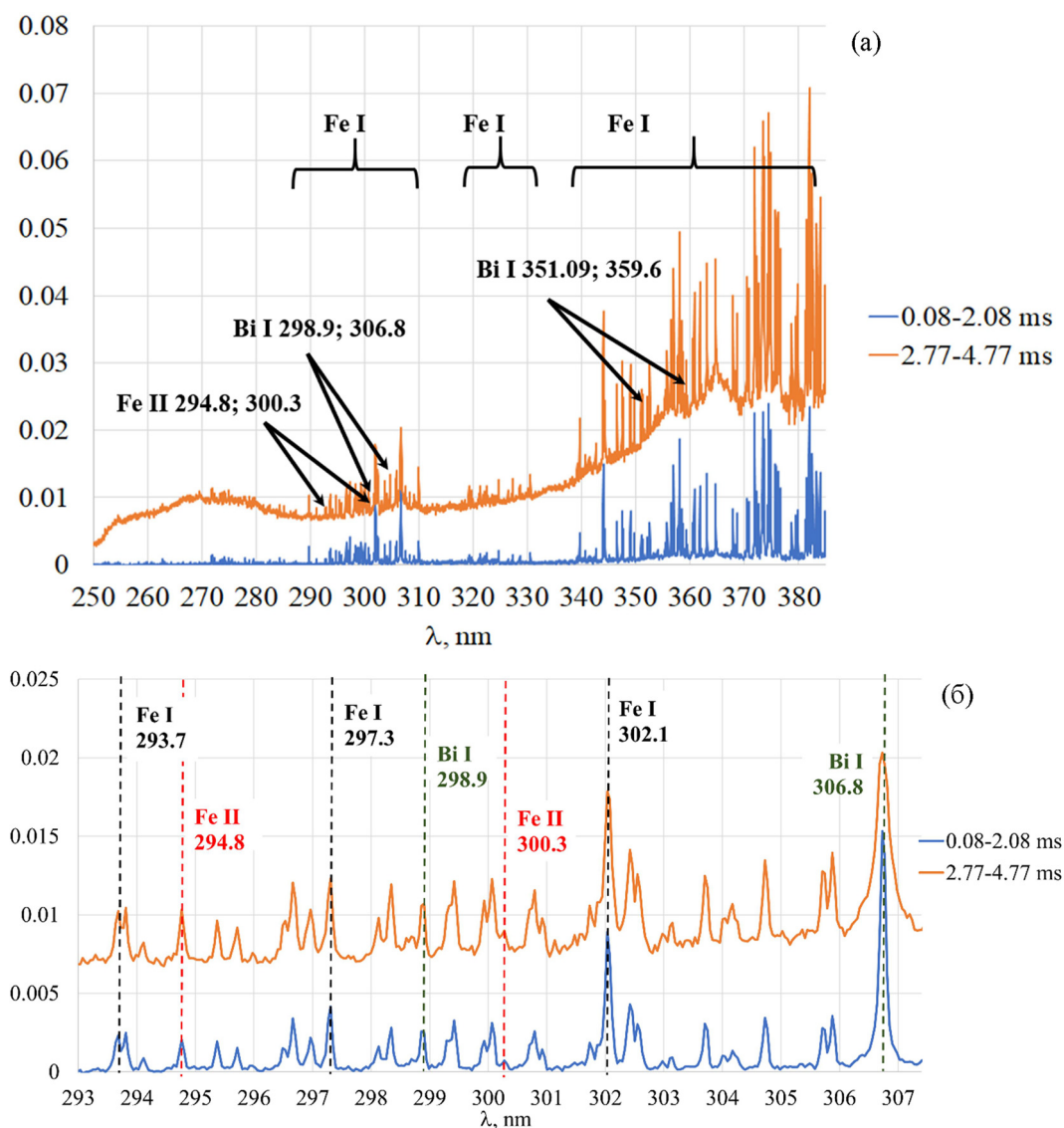


Рис. 2: (а) спектр излучения разряда в газовом объеме над порошком; (б) спектральный диапазон 293-308 нм с характерными линиями Bi I и Fe II.

Анализ полученных микроструктур. Наноразмерные частицы исходного вещества трансформировались в сфероподобные микроразмерные частицы (до 100 мкм) со сложной структурой. Соответственно, температуры в реакторе превышали температуру создания исходных веществ (973 К), что подтверждается возникновением ионов железа, линии излучения которых наблюдались в спектре. Микрофотографии полученных веществ, сделанные в разных масштабах, показаны рис. 3. Видно, что частицы веществ имеют форму сфероидов с полый структурой, образованных из жидкой фазы путем перекристаллизации. Данная керамика имеет визуально различимые темные включения в виде четырех- и шестиугольников размерами до 3 мкм, которые также образовались в жидкой фазе путем перекристаллизации. Исходные наночастицы расплавились или аморфизировались, а затем выросли до микронных размеров.

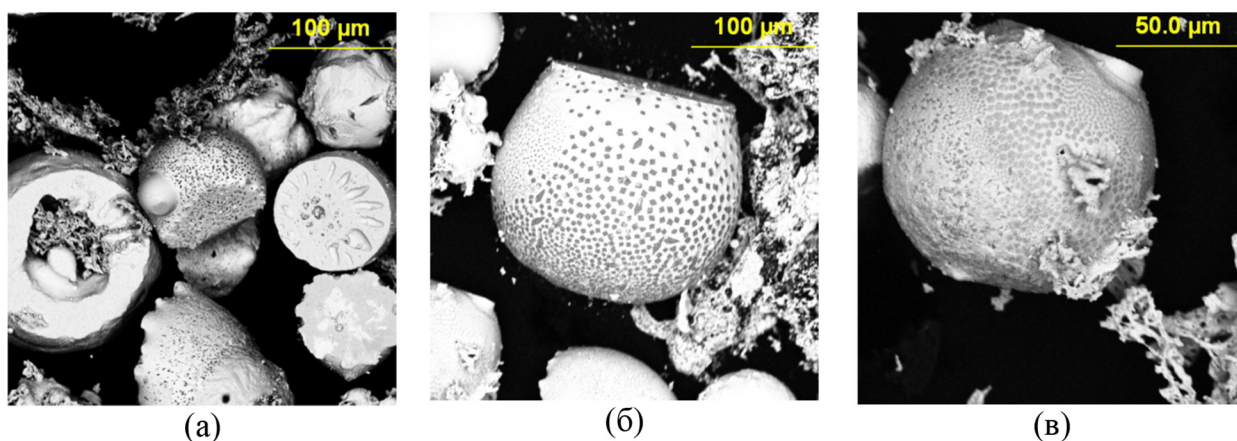


Рис. 3: Микрофотографии полученных веществ.

Детальный анализ элементного состава (спектры и соответствующее содержание элементов) для включений (точка № 1) и соседних областей (точка № 2) представлен на рис. 4 и 5. При увеличении микрофотографий становятся более отчетливо видны темные включения четырехугольной формы (рис. 4 – увеличенная микрофотография рис. 3(б)), которые состоят в основном из кислорода (83.1%) и железа (15.5%), что, вероятнее всего, соответствует оксиду железа. К сожалению, информации недостаточно для точного определения типа оксида (Fe_2O_3 или Fe_3O_4). В то время как в соседней светлой области (основная часть поверхности частицы) доминирует висмут (69.3%), а железа всего 4.1%.

Темные включения шестиугольной формы (рис. 5 – увеличенная микрофотография рис. 3(в)) состоят из кислорода (71.5%), висмута (18.1%) и железа (10.4%), на светлой

соседней области, по-прежнему, доминируют висмут (45.6%) и кислород (45.3%).

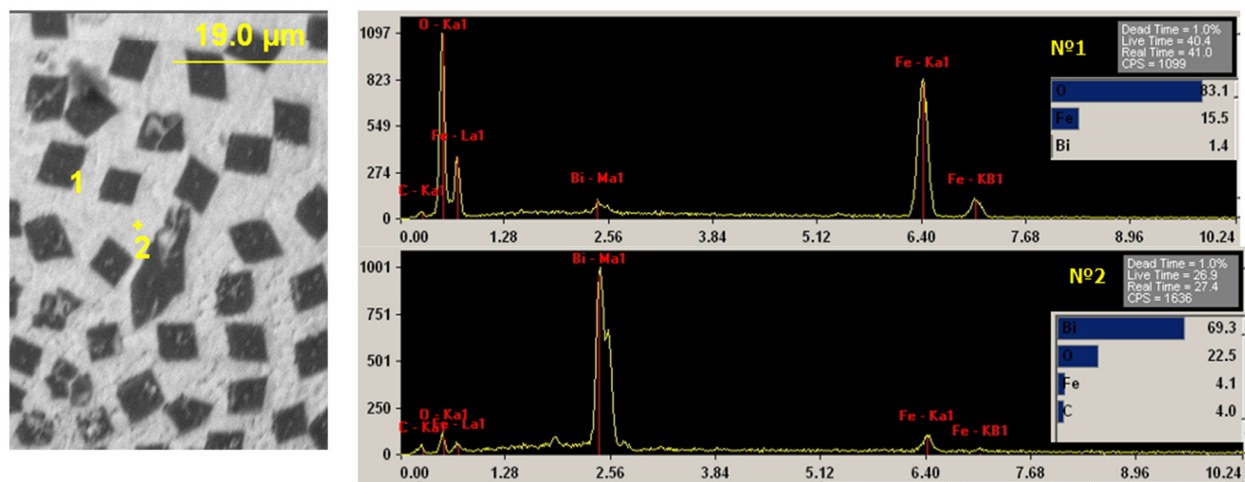


Рис. 4: Спектры элементного анализа после воздействия (в точках № 1 и № 2) для четырехугольных включений.

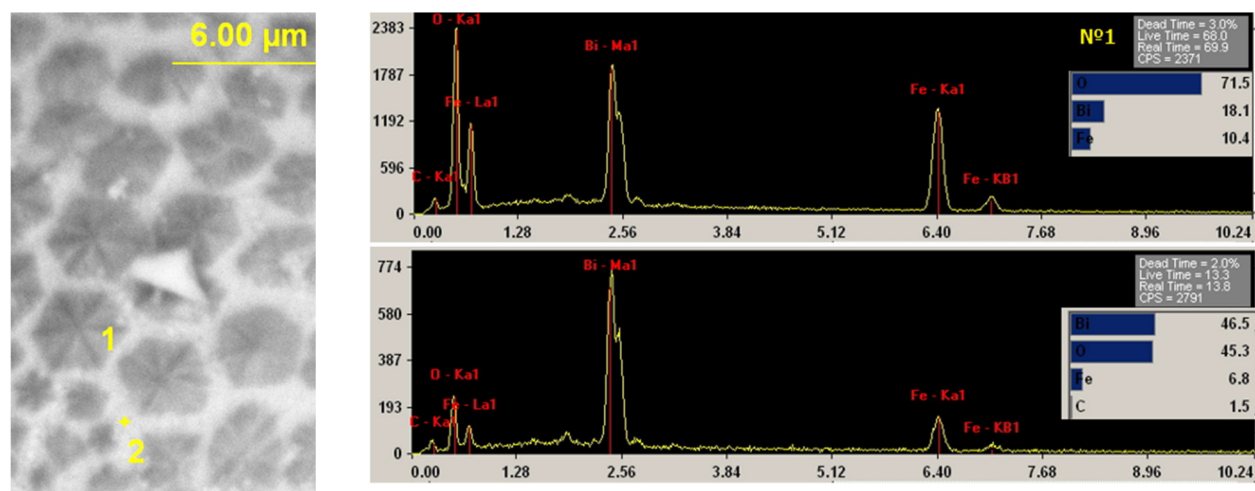


Рис. 5: Спектры элементного анализа после воздействия (в точках № 1 и № 2) для шестиугольных включений.

Начало процесса разложения соединений BiFeO_3 зависит от метода приготовления, термической обработки, размера частиц и их распределения по объему. Известно из различных источников [6], что процесс разложения осуществляется в интервале $\sim 500^\circ\text{C}$ до $\sim 930^\circ\text{C}$. В присутствии оксидных “примесей” чистая фаза BiFeO_3 не стабильна. Поскольку энергия разложения/образования чистой фазы близка к нулю, то наличие

небольшого количества таких примесей может изменить направление протекания реакции формирования фазы BiFeO_3 . Образование примесей связано с испарением висмута при высоких температурах. Сравнивая элементный состав в точках № 2 (рис. 4, 5), можно отметить, что содержание элементов: Fe практически одинаковое; Bi отличается в ~ 1.5 раза, а O – в ~ 2 раза.

Обнаруженные сфероподобные структуры внутри полые. Видимо, при разложении поверхностного слоя керамики идет выделение газового продукта реакции, финальный продукт вспучивается, что и демонстрируют микрофотографии. Плоская часть этих частиц, возможно, формировалась при ударе о стенки сосуда частиц в жидкой фазе (капель) и при быстром охлаждении.

Оценка увеличения площади сферы при формировании объемных включений и впадин. На рис. 5 четко видны темные шестиугольные включения разного размера (до 3 мкм), выступающие над висмутовой сферообразной поверхностью, которые напоминают ячейки Бенара, возникающие при сильно неравномерном нагреве/остывании [12–14]. Эти квазирегулярные выступы отвечают за увеличение площади поверхности микрочастицы по сравнению с площадью сфероида.

Рассмотрим сферическую частицу диаметром 100 мкм (радиус $R = 50$ мкм). Её площадь:

$$S_{\text{Сферы}} = 4\pi R^2 \approx 3.14 \cdot 10^4 \text{ мкм}^2.$$

Выпуклые/вогнутые остывшие капельки оксида железа на поверхности синтезированных микрочастиц слегка напоминают тупые шестигранные пирамидки.

Если высота пирамиды равна a и равна стороне основания в виде правильного шестиугольника $R = a$, то ребро пирамиды $= \sqrt{2}a$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{общ}} &= \left(\frac{S_{\text{Сферы}}}{S_{\text{Гексагона}}} \right) \cdot (S_{\text{пирамиды}} - S_{\text{Гексагона}}) = \left(\frac{S_{\text{пирамиды}}}{S_{\text{Гексагона}}} - 1 \right) \cdot S_{\text{Сферы}} = \\ &= \left(\frac{\frac{3\sqrt{7}}{2} R^2}{\frac{3\sqrt{3}}{2} R^2} \right) \cdot S_{\text{Сферы}} = \sqrt{\frac{7}{3}} \cdot S_{\text{Сферы}} = 0.53 \cdot S_{\text{Сферы}}. \end{aligned}$$

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования продемонстрировали сильные изменения морфологии и структуры нанопорошка феррита висмута BiFeO_3 под воздействием мощного импульсного СВЧ-излучения – получены микронные керамики с микроструктурированными поверхностями.

Полученные результаты свидетельствуют о сложном многостадийном процессе, включающем плазмохимическую фазу, жидкофазное состояние материала, динамиче-

ское взаимодействие частиц внутри реактора и быструю кристаллизацию при охлаждении поверхности полученных сфероидов. Наблюдаемое образование керамических полых сферических структур с характерными плоскими участками и формирование зерен с идеальной кристаллографической огранкой подтверждает доминирование процессов перекристаллизации из жидкой фазы при температурах, превышающих 2000 К.

Выявленные зерна размером до 3 мкм, состоящие в основном из оксида железа, имеют четкую геометрическую форму, что указывает на селективное разложение феррита висмута в условиях локального перегрева. Наличие зерен, напоминающих ячеистые структуры Бенара, возникающие при неравномерном нагреве/охлаждении, приводит к увеличению удельной поверхности по сравнению с идеальной сферой. Количественная оценка увеличения поверхности на основе геометрической модели (совокупность выступающих/вдавленных шестиугольных пирамид) показывает суммарное увеличение площади поверхности в полтора раза.

Полученные результаты открывают новые перспективы для модифицирования структуры и поверхности феррита висмута методом СВЧ-воздействия, что может представлять значительный интерес для современных технологий.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] К. Егизбек, Синтез и свойства наночастиц на основе ферритов. В: 13-я Международная конференция “Взаимодействие излучений с твердым телом”, 30 сентября – 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь, с. 381.
- [2] J. Wu, Zh. Fan, D. Xiao, et al., Progress in Materials Science **84**, 335 (2016). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001.
- [3] Н. А. Ломанова, С. Г. Ястребов, ФТТ **66**(12), 2140 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59580.6517РА.
- [4] А. Р. Акбашев, А. Р. Кауль, Успехи химии **80**(12), 1211 (2011). DOI: 10.1070/RC2011v080n12ABEH004239.
- [5] A. G. Litvak, G. G. Denisov, M. Y. Glyavin, IEEE J. Microwaves **1**, 260 (2021). DOI: 10.1109/JMW.2020.3030917.
- [6] N. M.-R. Alikhanov, M. Kh. Rabadanov, F. F. Orudzhev, et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **5**(32), 13323 (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-05911-9.
- [7] А. С. Соколов, Н. С. Ахмадуллина, В. Д. Борзосеков и др., Радиофизика **65**(11), 927 (2022). DOI: 10.52452/00213462_2022_65_11_927.

- [8] Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, М. Ю. Глявин и др., *Радиофизика* **61**(10), 843 (2018). DOI: 10.1007/s11141-019-09933-6.
- [9] Ю. В. Быков, С. В. Егоров, А. Г. Еремеев и др., *Радиофизика* **61**(11), 883 (2018). DOI: 10.1007/s11141-019-09936-3.
- [10] N. S. Akhmadullina, N. N. Skvortsova, E. A. Obraztsova, et al., *Chem. Phys.* **516**(63), 63 (2019). DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.08.023.
- [11] N. N. Skvortsova, O. N. Shishilov, N. S. Akhmadullina, et al., *Ceram. Int.* **47**(3), 3978 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.262.
- [12] Н. С. Шишкин, *Успехи физ. наук*, вып. 4, 461 (1947).
- [13] Д. Е. Трапезников, А. С. Сунцев, Т. М. Рыбальченко, *Вестник пермского университета*, вып. 2 (15), 8 (2012).
- [14] Л. И. Квеглис, А. В. Кузовников, И. В. Тимофеев, И. В. Вершинин, *Поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*, № 10, 58 (2004).

Поступила в редакцию 20 апреля 2025 г.

После доработки 1 мая 2025 г.

Принята к публикации 1 мая 2025 г.