

Структура и свойства наноструктурированных материалов: YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BiFeO₃, Fe₃O₄

*С.Х. Гаджимагомедов, Н.М.-Р. Алиханов, Р.М. Эмиров,
Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Рабаданов,
С.А. Садыков, М.М. Хамидов, А. Д. Х. Хашафа*

Дагестанский государственный университет (г. Махачкала)

Structure and Properties of Nanostructured Materials: YBCO, BiFeO₃, Fe₃O₄

*S.H. Gadzhimagomedov, N.M.-R. Alikhanov, R.M. Emirov,
D.K. Palchaev, Zh.Kh. Murlieva, M.Kh. Rabadanov,
S.A. Sadykov, M.M. Khamidov, A.D.H. Hashafa*

Dagestan State University, Makhachkala

Рассмотрена проблема создания новых наноструктурированных материалов на основе соединений YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BiFeO₃ и Fe₃O₄. Исследованы структура, морфология и свойства этих материалов. Показаны возможности изготовления из нанопорошков в один этап энергоэффективным методом керамики состава YBa₂Cu₃O_{7-δ} с заданными значениями плотности, а также получения сверхпроводящих пленок того же состава на кремниевой подложке (на SiO₂-слое). Разработана методика изготовления нанопорошка BiFeO₃, позволяющая получать наноструктурированную керамику без побочных сопутствующих фаз, обычно возникающих при синтезе BiFeO₃. Представлены два способа одноэтапного синтеза нанопорошка Fe₃O₄: метод сжигания нитрат-органических прекурсоров и электрохимический трехэлектродный метод, в котором в качестве одного из электродов – анода, служащего расходным материалом, используется железный лом и шлам.

Ключевые слова: наноматериалы; высокотемпературные сверхпроводники; феррит висмута; магнетит; технологии; структура и свойства.

The creation of new nanostructural materials based on the compounds YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BiFeO₃ and Fe₃O₄ has been described. Their structure, morphology and properties have been investigated. The nanopowders of these materials have been produced by burning the nitrate of organic precursors. The possibilities of producing by the energy efficient method from the nanopowders the ceramics of YBa₂Cu₃O_{7-δ} composition with the specified density values in a single step and the ability to obtain the superconducting films of the same composition on a silicon substrate on a SiO₂-layer have been shown. The methods of producing the BiFeO₃ nanopowder, permitting to obtain the nanostructured ceramics without corresponding secondary phases usually associated with the BiFeO₃

synthesis have been developed. Two methods of the the single synthesis of the Fe_3O_4 nanopowder have been presented. They are: the method of burning the nitrate-organic precursors; the electrochemical three-electrode method, in which as one of the electrodes – anode, serving as consumed material, scrap iron and slurry are used.

Keywords: nanomaterials; high-temperature superconductors; bismuth ferrite; magnetite; technology; structure and properties.

Введение. Оксиды $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, BiFeO_3 и Fe_3O_4 являются перспективными функциональными материалами, которые применяются в электроэнергетике, электронике и медицине. В наноструктурированном виде они приобретают новые свойства, благодаря чему расширяются области их использования. На сегодняшний день исследования направлены на создание высокоэффективных технологий получения нанопорошков этих оксидов и функциональных наноструктурированных материалов на их основе.

В настоящей работе решается задача оптимизации известных химических технологий получения нанопорошков и физических методов изготовления керамики и тонких пленок. Нанопорошки на основе соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и BiFeO_3 получали методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, а Fe_3O_4 – электрохимическим методом. Керамические мишени из наноструктурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ использовались для получения сверхпроводящих пленок.

Технология получения. В работе [1] описана технология синтеза нанопорошков методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, обеспечивающая формирование наноструктурированной керамики на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащей фазу, оптимально насыщенную кислородом, с плотностью от 2,5 до 6 г/см³ и различной дисперсностью частиц. Варьирование количеством глицерина, добавляемого в водные растворы нитратов Y, Ba и Cu, приводит к различным скоростям сгорания «геля», образующегося в результате выпаривания раствора. Учет количества глицерина в исходном растворе при прочих равных условиях позволяет управлять дисперсностью и значением плотности наноструктурированной керамики.

Феррит висмута является одним из перспективных мультиферроиков благодаря магнитоэлектрическому эффекту при высоких температурах. Для его реализации частицы BiFeO_3 не должны превышать периода пространственно-модулированной спиновой циклоиды (62 нм).

Разработанный метод сжигания нитрат-органических прекурсоров [2] позволяет в один этап получать нанопорошок феррита висмута, в котором отсутствуют кристаллы другой стехиометрии, кроме BiFeO_3 .

При синтезе нанопорошка магнетита в качестве прекурсора использовалась смесь глицина и трехвалентного нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Изменяя технологические параметры этого метода, можно получать нанопорошки с фазами магнетита и гематита в различных количественных соотношениях, вплоть до нанопорошка, содержащего преимущественно фазу магнетита (Fe_3O_4). В электрохимическом методе использовались титановый катод, аноды из стали (СТ-3) и диоксида свинца (PbO_2). Электролитом служил 0,2 молярный раствор NaCl.

Методы исследования образцов. Структура и морфология нанопорошков, наноструктурированной керамики и пленок исследованы с помощью сканирующего зондового микроскопа «LEO-1450» с EDX-анализатором «INCA Energy», рентгеноструктурного дифрактометра «PANalytical Empyrean series 2», сканирующего электронного микроскопа

(СЭМ) ASPEX Express с EDX-анализатором. Толщина пленок и их структурное совершенство оценивались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tecnai TF20. Измерения электросопротивления высокотемпературных сверхпроводников проводились четырехзондовым методом, диэлектрической проницаемости BiFeO_3 – с использованием измерителя LCR-78110G фирмы «Goodwill Instrument Co».

Результаты исследований. На рис.1 приведены дифрактограммы и морфологии керамик, полученных из двух партий порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих преимущественно фазу состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. Образцы порошков в различных партиях отличались способом получения и содержанием глицерина в исходном растворе (прекурсор). После термообработки и прессования порошки спекались при 920°C в течение 1 ч. Наличие фазы оксида меди (5 %) в кристаллическом состоянии свидетельствует о возможности существования в нанопорошке оксида Y_2BaCuO_5 (211) в рентгеноаморфном состоянии. После длительной термообработки исходных порошков в результате их рекристаллизации фаза (211) проявляется. Однородное распределение наночастиц фазы Y_2BaCuO_5 в матрице $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ способствует пиннингу магнитного потока [3], что необходимо для повышения плотности критического тока.

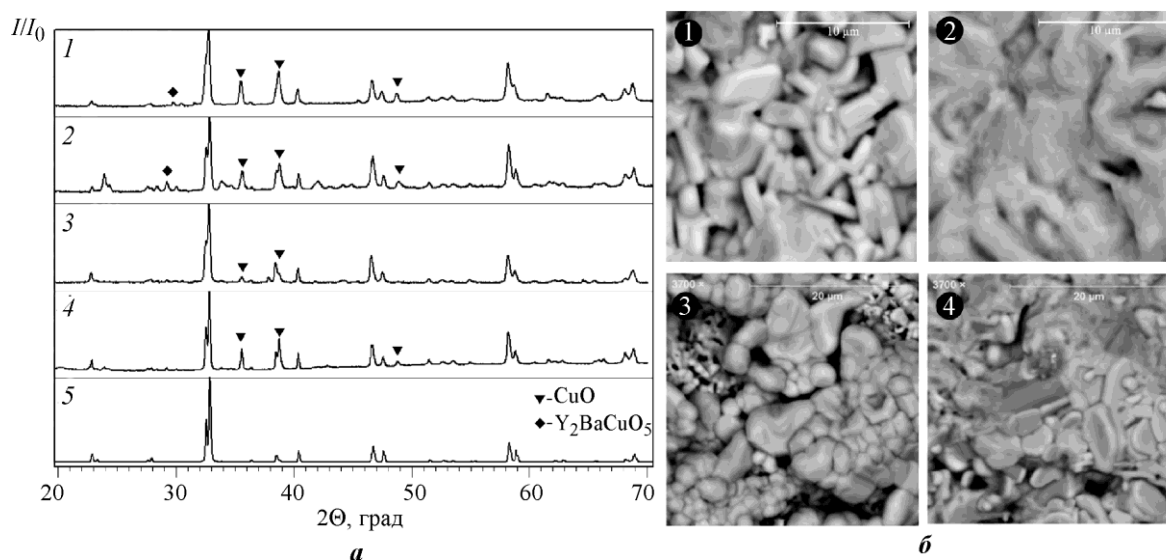


Рис.1. Дифрактограммы (а) и морфологии (б) керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из двух партий порошков, предварительно термообработанных при температуре 350°C в течение 1 ч (1 и 3) и 910°C в течение 20 ч (2 и 4). Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ (5) из базы данных PAN-ICSD

Морфологии наноструктурированных керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с плотностями 2,5; 6; 3; 5,7 г/см³ представлены на рис.1,б,1, 2, 3, 4 соответственно. Высокопористая и плотная керамики состоят из зерен размерами порядка микронов, которые представляют собой агломераты наночастиц. Об этом свидетельствует анализ дифрактограмм, согласно которому размер наночастиц в среднем составляет ~ 50 нм. В плотной керамике агломераты срастаются (см. рис.1,б,2, 4).

На рис.2 приведены температурные зависимости электросопротивления наноструктурированных керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из нанопорошков, термообработанных при температуре 350 и 910°C . Оказалось, что переход в сверхпроводящее состояние как для плотной (рис.2, кривые 2, 4), так и для пористой (рис.2, кривые 1, 3) керамик приходится на температуру ~ 96 К. Абсолютные значения сопротивления у керамики с большей пористостью на порядок выше.

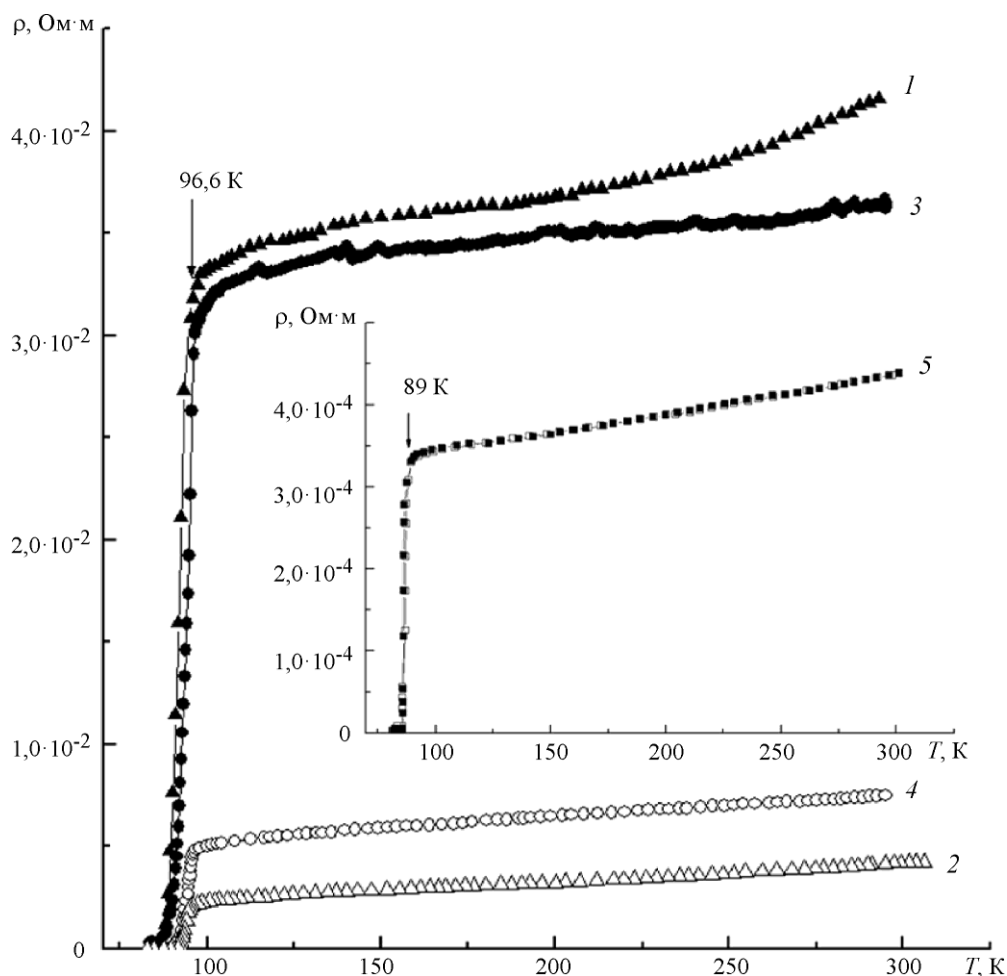


Рис.2. Температурные зависимости электросопротивления керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из двух партий порошков, предварительно термообработанных при температуре 350°C в течение 1 ч (1 и 3) и 910°C в течение 20 ч (2 и 4). На вставке – температурная зависимость электросопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (5)

Для осаждения пленок методом магнетронного распыления из порошка, полученного по рассмотренной технологии, изготавливались плотные наноструктурированные керамические мишени (от $4,5$ до 6 г/см^3). Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ осаждались на кремниевых подложках в различных средах (Ar , Ar/O_2 , O_2) при конфигурации расположения мишень–подложка $45^\circ \text{ off-axis}$. Давление рабочего газа создавалось в пределах $1\text{--}20 \text{ Па}$, ток разряда $100\text{--}600 \text{ мА}$, температура подложки варьировалась от 400 до 800°C . Эти режимы в магнетронной распылительной системе позволяют получать сверхпроводящие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на оксидном (SiO_2) слое подложки кремния со скоростями роста от $0,3$ до 2 мкм/ч при токах разряда $100\text{--}500 \text{ мА}$ соответственно. Установлено также, что скорости роста пленок при использовании мишеней из керамики, полученной по обычной технологии, и из наноструктурированной керамики практически не отличаются.

Морфология скола пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной на кремниевой подложке в среде $\text{Ar}/50\%\text{O}_2$, приведена на рис.3. Давление рабочего газа $\sim 10 \text{ Па}$, ток разряда $\sim 200 \text{ мА}$, температура подложки $\sim 750^\circ\text{C}$. На рис.3 с разрешением 10 нм снизу вверх просматриваются монокристаллический кремний с аморфным слоем оксида кремния, затем переходный слой от SiO_2 к слою $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Аморфный слой блокирует моно-

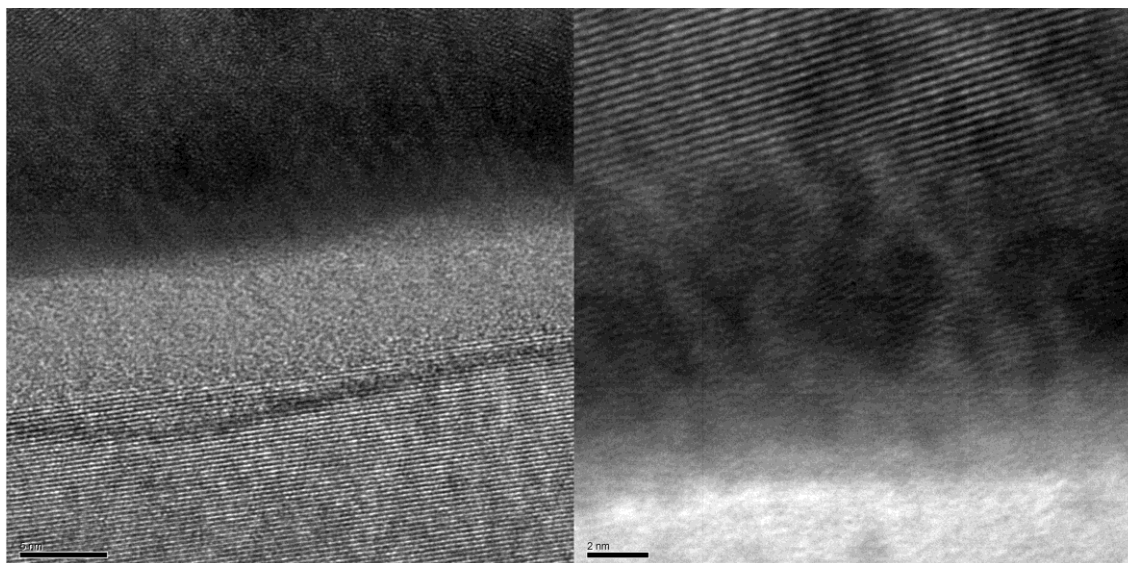


Рис.3. ПЭМ-изображение структуры Si /SiO₂/YBa₂Cu₃O_{7- δ} на сколе

кристаллическую структуру, тем не менее на поздних стадиях роста осаждаемый слой (см. рис. 3 с разрешением 2 нм) приобретает блочную поликристалличность. На переходном слое (интерфейсе толщиной ~ 10 нм) наблюдается плавный переход осаждаемой пленки от аморфного к нанокристаллическому состоянию, после которого растет поликристаллический слой сверхпроводящей пленки. На вставке рис.2 показана температурная зависимость электросопротивления этой пленки.

На рис.4 приведены результаты исследования структуры и морфологии нанопорошка BiFeO_3 и керамики из него. После термообработки нанопорошка, начиная с 600°C , в нем образуются побочные фазы [4], что является негативным фактором при изготовлении наноструктурированной керамики. Оптимизация данной технологии позволила получить порошки с размером частиц от 35 до 45 нм, прокаливание которых при температуре 600°C не приводит к росту доли побочной фазы (рис.4,а,2). Фазовый анализ исходного порошка (рис.4,а,1) показывает наличие примесей ($\sim 6\%$), представляющих, вероятно, смесь рентгеноаморфных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Прокаливание этого порошка при температуре 600°C в течение 0,5 ч приводит к уменьшению количества побочных фаз до 4 % и увеличению размера кристаллитов примерно на 10–15 % (рис.4,а,2). Расчет размеров проводился по формуле Вульфа–Шерера. Дифрактограмма керамики из этого порошка приведена на рис.4,а,3. Видно, что рефлексы побочных фаз подавлены.

Морфология нанопорошка, полученного по оптимизированной технологии (рис.4,б,4), свидетельствует о том, что он представляет собой агломераты нанокристаллов феррита висмута. Плотность керамики, полученной из этого порошка ($\sim 7,8 \text{ г/см}^3$), приближается к теоретической, а морфология свидетельствует о ее достаточно высокой однородности (рис.4,б,5). Наличие пор в ограненных зернах керамики указывает на то, что они не являются монокристаллами, а также представляют собой агломераты наночастиц. Это подтверждают результаты дифракционного анализа, согласно которому размеры кристаллитов составляют ~ 50 нм, в то время как размер крупных ограненных фрагментов – порядка микрон. Видимо, огранку агломераты приобретают при спекании под давлением.

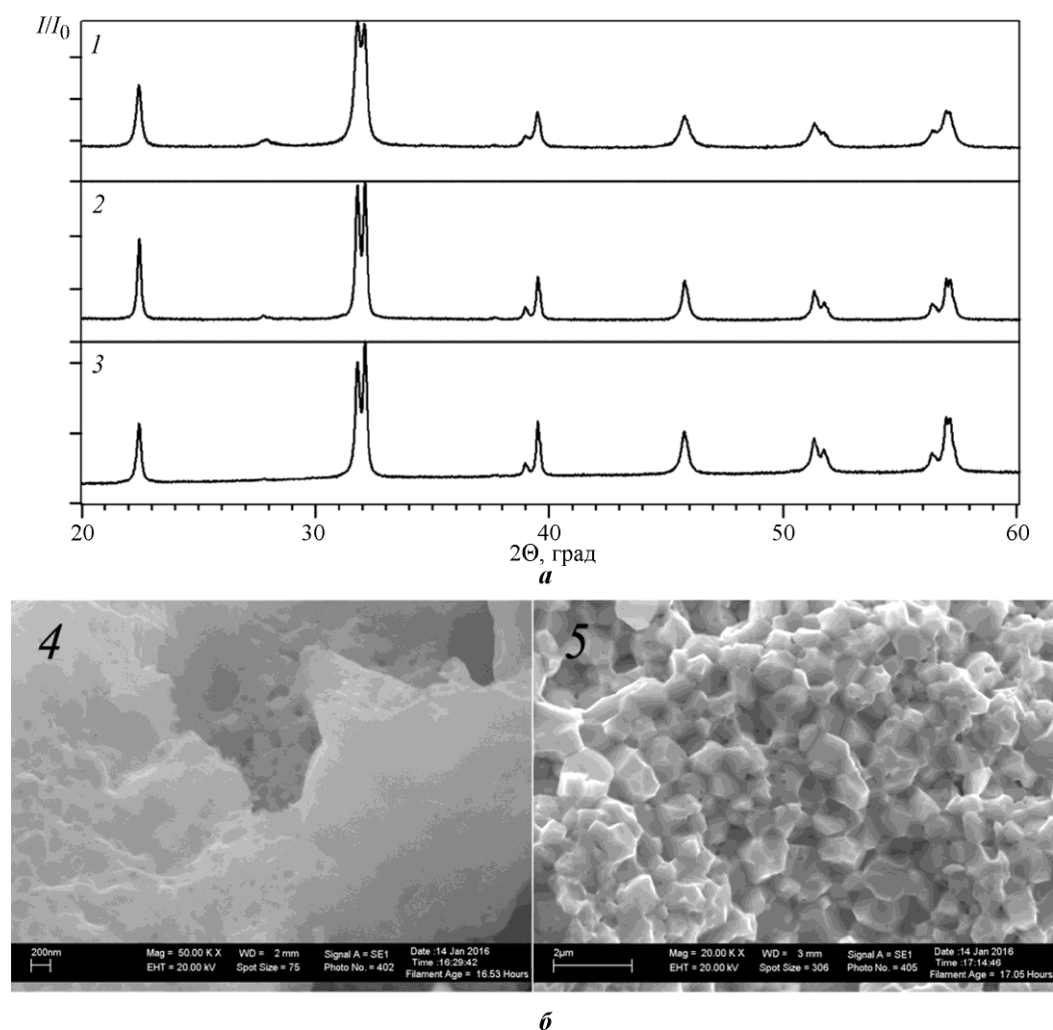


Рис. 4. Дифрактограммы (а) и морфологии (б) порошков BiFeO_3 : 1, 4 – исходный; 2 – обработанный при температуре 600 °С; 3, 5 – нанокерамика

Высокая пористость BiFeO_3 керамических материалов является серьезным препятствием для большинства областей практического применения. В процессе спекания рост зерен и уплотнение керамики происходят одновременно [5]. Поэтому в дальнейшем актуален поиск технологических режимов спекания, при которых уплотнение будет превалировать над увеличением размеров кристаллитов. При исследованиях теплоемкости [6] порошков BiFeO_3 обнаружился эффект сохранения в них гидратированной влаги, в то же время в керамическом образце она практически не проявляется.

Согласно исследованиям структуры (рис.5, 1), средний размер кристаллитов порошка магнетита, полученного электрохимическим методом, составляет примерно 40–50 нм. Результаты дифракционного анализа (рис.5, 2) и СЭМ-изображения свидетельствуют о том, что нанопорошок, полученный методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, содержит преимущественно фазу магнетита (Fe_3O_4). Кристаллиты магнетита и гематита размером около 30–50 нм образуют агломераты. Нанопорошок темно-фиолетового цвета имеет ярко выраженные магнитные свойства.

Предложенные в настоящей работе методы получения нанопорошков магнетита отличаются высокой эффективностью по сравнению с методами, приведенными в работах [7–10].

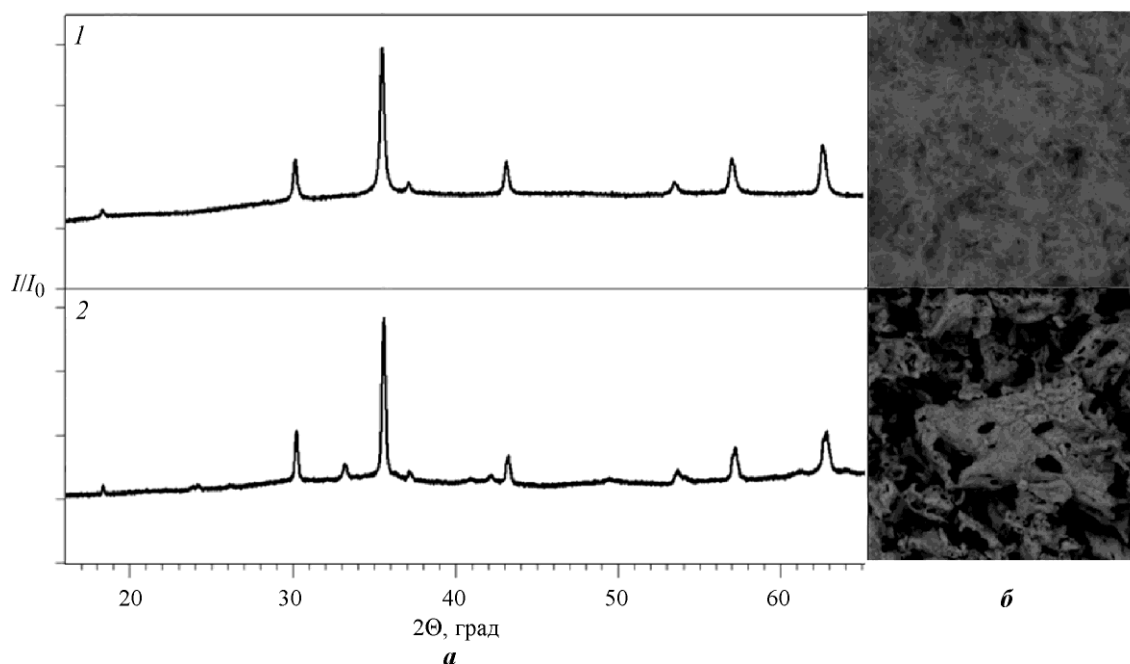


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и морфологии (б) нанопорошков магнетита, полученных электрохимическим методом (1) и методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (2)

Заклучение. Разработанные технологии позволяют в один этап спекания получать наноструктурированную керамику на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, оптимально насыщенную кислородом с плотностью от 2,5 до 6 г/см³. Скорость роста сверхпроводящих пленок при магнетронном распылении мишеней из этой керамики составляет от 0,3 до 2 мкм/ч при токах разряда 100–500 мА соответственно. В нанопорошке феррита висмута отсутствуют кристаллы другой стехиометрии, кроме BiFeO_3 . Прокаливание этого порошка при температуре 600 °С, необходимая для получения керамики из нее, приводит к сохранению доли побочной фазы не более ~ 4 % и рекристаллизации частиц в среднем до размеров менее 60 нм. Это обеспечивает разрушение антиферромагнитной циклоиды. Нанопорошки магнетита получены одноэтапными высокоэффективными методами со средним размером кристаллитов ~ 40 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ГЗ № 2560, № 16.1103.2014/К).

Литература

1. Керамические материалы на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученные из нанопорошков / С.Х. Гаджимомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов и др. // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – Вып. 1. – С. 9–16.
2. Способ получения однофазного нанопорошка феррита висмута / М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, Ш.В. Ахмедов и др. // Патент 2556181 RU. – Оpubл. 10.07.2015. – Бюл. № 19.
3. Pavan Kumar Naik S., Missak Swarup Raju P., Rajasekharan T., Seshubai V. Growth mechanism in infiltration growth processed YBCO composites through quench studies//J. Supercond. Nov. Magn. – 2014. – Vol. 27. – P. 1211–1215.
4. Особенности диэлектрических свойств нанокристаллического феррита висмута / Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, С.А. Садыков и др. // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 21. – С. 54–61.
5. Bernardo M.S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO_3 -based multiferroic materials: a review // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. – 2014. – Vol. 53 (1). – P. 1–14.
6. Теплоемкость нанокристаллического феррита висмута / С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Д.К. Палчаев и др. // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53. – № 4. – С. 1–4.

7. *Bezukladova S.V., Naumenko V.Y., Akopdzhanov A.G., Shimanovskiy N.L.* Magnetic iron oxide nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia // *MHZ*. – 2013. – №4-1 (11). – С. 5–9.
8. *Wang W., Zhu Y., Ruan M.* Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* – 2007. – Vol. 9. – P. 419–426.
9. *He Y.T., Wan J., Tokunaga T.* Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – Vol. 10. – P. 321–332.
10. *Chin S.F., Makha M., Raston C.L., Saunders M.* Magnetite ferrofluids stabilized by sulfonato-calixarenes // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 43. – P. 1948–1950.

Статья поступила
27 июня 2016 г.

Гаджимагомедов Султанахмед Ханахмедович – старший научный сотрудник, старший преподаватель кафедры физики твердого тела Дагестанского государственного университета (ДГУ). *Область научных интересов:* сверхпроводящие материалы, наноматериалы, технология получения, исследование электрических свойств.

Алиханов Нариман Магомед-Расулович – аспирант кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* атомная силовая микроскопия, комбинационное рассеивание света, наноматериалы, технология получения, исследование электрических свойств, мультиферроики.

Эмиров Руслан Мурадович – аспирант кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* рентгенография, кристаллография, структурный и фазовый анализ, наноматериалы, технология получения, исследование электрических свойств, магнитные материалы.

Палчаев Даир Каирович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* сверхпроводящие материалы, наноматериалы, мультиферроики, технологии получения, исследование электрических, тепловых и механических свойств. **E-mail:** dairpalchaev@mail.ru

Мурлиева Жарият Хаджиевна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* сверхпроводящие материалы, мультиферроики, наноматериалы, технологии получения, исследование электрических, тепловых и механических свойств.

Рабданов Муртазали Хулатаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* рентгенография, кристаллография, структурный и фазовый анализ, наноматериалы, мультиферроики, технологии получения.

Садыков Садык Абдулмуталибович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики ДГУ. *Область научных интересов:* мультиферроики, сегнетоэлектрики, наноматериалы, исследование электрических свойств.

Хамидов Марасилав Магомедович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* фотопроводимость, полупроводники, наноматериалы, исследование оптических свойств.

Хашафа Адел Дерхем Хамуд – аспирант кафедры физики твердого тела ДГУ. *Область научных интересов:* сверхпроводящие материалы, наноматериалы, технология получения.