

Обмен опытом

УДК 543.427.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТА ВИСМУТА И ФЕРРОНЕОБАТА СВИНЦА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ¹

Статья поступила 16 февраля 2016 г.

Элементный состав, наряду с кристаллической структурой — параметр, определяющий электрические и магнитные свойства многокомпонентных твердых оксидных растворов типа $AB'B''O_3$ [1, 2] (например, системы твердых растворов $(1-x)BiFeO_3 - xPbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, где $BiFeO_3$ и $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ — высокотемпературные мультиферроики). Интерес к ним вызван сочетанием как сегнетоэлектрических, так и магнитных свойств в широком диапазоне температур, которое, в свою очередь, обладает устойчивым пьезоактивным состоянием [3].

Для того чтобы контролировать свойства таких материалов, необходимо знать количественное соотношение между содержаниями компонентов. Обычно эту проблему решают эмпирически, основываясь на массовом соотношении спекаемых компонентов и данных рентгеноструктурного анализа, позволяющих получить параметр кристаллической решетки уже готовой керамики [2]. Однако технологические проблемы, связанные с процессом отжига, заставили задуматься о возможности прямого эксперимента по определению стехиометрического коэффициента x .

Среди всего многообразия методов контроля элементного состава наиболее подходящий — метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО, или TXRF) [4, 5], в рамках которого параметр x — аргумент для формирования функции аналитического сигнала (спектра рентгеновской флуоресценции). Действительно, коэффициент x с физической точки зрения — число, характеризующее соотношение между количеством атомов сорта A (висмут и свинец). В свою очередь, количество атомов играет решающую роль в формировании интенсивности рентгеновской флуоресценции, и решение проблемы заключается в том, чтобы аналитические линии элементов A лежали в области чувствительности применяемого спектрометра.

Цель работы — разработка методики определения стехиометрического состава твердых растворов на основе сложных оксидов при помощи РФА ПВО-метода и сравнением полученных результатов с массовыми характеристиками компонент спекаемых оксидов.

Специалисты в области рентгенофлуоресцентного анализа возможно отнесутся к подобной идее с заметной долей скепсиса, так как матричные эффекты (поглощение и рассеяние вторичного излучения веществом исследуемой пробы) и межэлементное влияние (эффекты искажения сигнала третичным излучением) заметно сказываются на формировании рентгеновской флуоресценции от пробы. Однако эти обстоятельства играют существенную роль при традиционном РФА, во-первых, при анализе массивной пробы, а во-вторых, при использовании больших углов падения первичного излучения. Если анализируемое количество уменьшить до нескольких миллиграммов и исследовать пробу в виде достаточно тонкого слоя, то матричные эффекты можно не учитывать. Эффекты межэлементного влияния в рамках данной задачи также не важны вследствие близости энергий $L\alpha$ линий висмута и свинца ($BiL\alpha \approx 10,84$ кэВ, $PbL\alpha \approx 10,55$ кэВ). Таким образом, для решения поставленной задачи достаточно чтобы спектрометр для РФА обладал необходимой чувствительностью и должным энергетическим разрешением.

В исследованиях использовали спектрометр РФС-001, работающий в режиме ПВО рентгеновского излучения [6]. Состав прибора: рентгеновская трубка (Мо — материал анода, мощность — 7,5 Вт, напряжение — 50 кВ), рентгеновское зеркало из аморфного кварца SiO_2 , система коллимирующих щелей, полупроводниковый энергодисперсионный детектор компании Amptek с энергетическим разрешением ~ 180 эВ. Регистрацию и обработку спектров рентгеновской флуоресценции осуществляли в программе UniverRS [7].

Методика производства керамик твердых растворов $(1-x)BiFeO_3 - xPbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ хорошо известна [8]. Синтез осуществляли методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов (PbO — чда, Fe_2O_3 — чда, Nb_2O_5 — Нбо-Пт, Bi_2O_3 — чда) обжигом в две стадии с промежуточным помолотом.

Приготовили 15 образцов керамики в виде мелкодисперсного порошка с различным, заложенным при синтезе, линейно увеличивающимся (шаг — 0,025) от 0,25 до 0,95 стехиометрическим коэффициентом x . Линейное увеличение x необходимо для анализа зависимости электрофизических свойств от стехиометрического состава.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект № 2132, 1927 и СП-1689.2015.3), а также в рамках гранта Южного федерального университета (тема № 213.01.-07.2014/13ПЧВГ).

Пробоподготовка заключалась в нанесении нескольких миллиграмм порошка исследуемой керамики (средний размер гранул — ~10 мкм) на подложку из аморфного кварца с последующим закреплением его этиловым спиртом. Порошок высушивали в течение 3 мин при комнатной температуре, затем подложку помещали на кассету и размещали в камере облучения спектрометра. Для определения относительного стандартного отклонения результатов анализа проводили по 10 измерений каждого образца. Статистическую обработку полученных данных осуществляли в соответствии со стандартными методиками статистической обработки результатов, применяемыми в аналитической химии [9].

Данные для расчета стехиометрического коэффициента x состава твердых растворов получали на спектрометре РФС-001 по методике РФА-анализа мелкодисперсных порошков, основанной на анализе соотношения интенсивностей аналитических линий химических элементов. Расчет вели по полученным величинам интенсивностей аналитических линий BiLa , β, γ и PbLa , β, γ .

При выводе расчетной формулы сделали следующие основанные на общих принципах формирования интенсивностей рентгеновской флуоресценции [10] предположения: 1) искомые массы химических элементов (свинца и висмута) прямо пропорциональны произведению сумм интенсивностей I характеристических линий $L\alpha$, $L\beta$ и $L\gamma$ и градуировочных коэффициентов соответствующих элементов Q ; 2) в то же время они пропорциональны $xAr(\text{Pb})$ [$Ar(\text{Pb})$ — атомная масса свинца] и $(1-x)Ar(\text{Bi})$ [$Ar(\text{Bi})$ — атомная масса висмута].

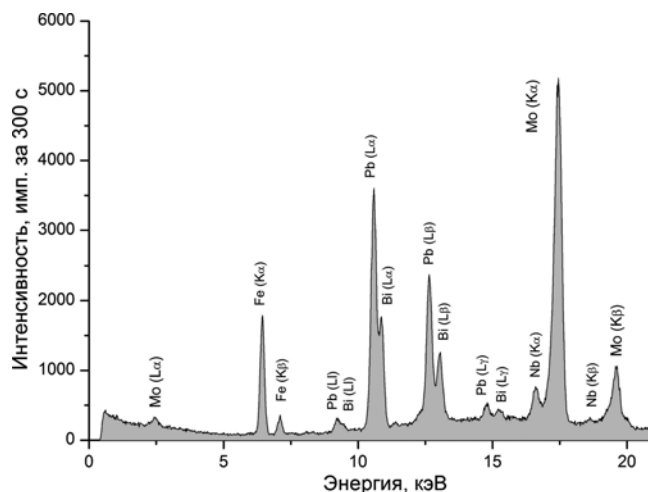
Таким образом, для отношения масс элементов справедливы следующие выражения:

$$\frac{m_{\text{Bi}}}{m_{\text{Pb}}} = \frac{I_{\text{Bi}} Q_{\text{Bi}}}{I_{\text{Pb}} Q_{\text{Pb}}} \quad \text{и} \quad \frac{m_{\text{Bi}}}{m_{\text{Pb}}} = \frac{(1-x)Ar(\text{Bi})}{xAr(\text{Pb})}.$$

Откуда для стехиометрического коэффициента x получим:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{Ar(\text{Pb})I_{\text{Bi}}Q_{\text{Bi}}}{Ar(\text{Bi})I_{\text{Pb}}Q_{\text{Pb}}}}.$$

Из последнего выражения следует, что для определения x методом РФА ПВО достаточно знать отношение интенсивностей рентгеновской флуоресценции определяемых элементов в каждом из исследуемых образцов, а также их градуировочные коэффициенты Q_{Bi} и Q_{Pb} . Толщина образцов (~10 мкм) и наличие ПВО позволяют не учитывать в формуле для зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от массы элемента межэлементное влияние и матричные эффекты. Градуировочные коэффициенты для каждого элемента определяли на этапе аналитической градуировки спектрометра с использованием государ-



Спектр рентгеновской флуоресценции мелкодисперсного порошка смеси твердых растворов

ственных стандартных растворов соответствующих металлов [11].

На рисунке представлен спектр рентгеновской флуоресценции образца твердого раствора состава $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (стехиометрический коэффициент — 0,7). Видно, что образец содержит только элементы твердых растворов BiFeO_3 и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, а концентрации сторонних примесей, которые могли попасть в образец в процессе спекания и ухудшить его электрические и магнитные свойства, находятся за пределами обнаружения спектрометра РФС-001.

В таблице приведены экспериментально полученные и закладываемые при синтезе твердых растворов из соотношения масс спекаемых компонент значения стехиометрического коэффициента x . Относительное стандартное отклонение составило 6 %, что свидетельствует о применимости метода для определения стехиометрического состава и исследования зависи-

Значения стехиометрического параметра, полученные из данных о массах спекаемых компонент ($x_{\text{масс}}$) и методом РФА ПВО ($x_{\text{РФА ПВО}}$), %

$x_{\text{масс}}, \pm 0,01$	$x_{\text{РФА ПВО}}$
0,25	$0,261 \pm 0,007$
0,275	$0,286 \pm 0,011$
0,325	$0,335 \pm 0,001$
0,35	$0,351 \pm 0,010$
0,375	$0,401 \pm 0,016$
0,45	$0,453 \pm 0,013$
0,55	$0,558 \pm 0,022$
0,6	$0,598 \pm 0,018$
0,65	$0,631 \pm 0,012$
0,7	$0,689 \pm 0,027$
0,75	$0,742 \pm 0,022$
0,8	$0,79 \pm 0,03$
0,85	$0,840 \pm 0,025$
0,9	$0,88 \pm 0,03$
0,95	$0,939 \pm 0,028$

мости от него свойств электрического и магнитного полей в мультиферроиках.

Таким образом, в процессе разработки методики РФА ПВО-анализа мелкодисперсных порошков твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ предложена формула для определения стехиометрического коэффициента x . Полученные спектрометрические данные хорошо согласуются со значениями коэффициента x , закладываемыми при синтезе твердых растворов. Малая толщина пробы (~10 мкм) анализируемого образца позволяет не учитывать межэлементное влияние (проба в этом случае равномерно распределена тонким слоем по поверхности кварцевой подложки). Показано также, что для определения стехиометрического коэффициента достаточно получить экспериментальное значение отношения интенсивностей рентгеновской флуоресценции. Экспериментально подтверждены возможность определения стехиометрического состава мелкодисперсных порошков по данным полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа и отсутствие необходимости количественного анализа с сопутствующим усложнением пробоподготовки при использовании внутреннего либо внешнего стандарта.

Полученные результаты можно использовать для исследования связи между стехиометрическим составом и температурой, при которой проявляются сегнетоэлектрические и магнитные свойства в мультиферроиках [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rajevsky I. P., Kubrin S. P., et al.** Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{BO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (B-Nb, Ta) solid solution ceramics / Springer Proc. Phys. 2014. Vol. 152. P. 109 – 120.
2. **Teplyakova N. A., Verbenko I. A., Reznichenko L. A., et al.** Research of Structure Ordering in Ceramic Ferroelectromagnets $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ by Raman Spectroscopy / Springer Proc. Phys. 2016. Vol. 175. N 1. P. 259 – 267.
3. **Gusev A. A., Rajevsky I. P., Sarychev D. A., et al.** Dielectric and Mossbauer studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics sintered from mechanoactivated powders / Ferroelectrics. 2015. Vol. 475. N 1. P. 41 – 51.
4. **Alov N. V.** Total reflection X-ray fluorescence analysis: Physical foundations and analytical application (review) / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1487 – 1499.
5. **Pashkova G. V., Revenko A. G.** A review of application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to water analysis / Appl. Spectrosc. Rev. 2015. N 50. P. 443 – 472.
6. **Raznomazov V. M., Novikovskii N. M., et al.** X-ray fluorescent spectrometer with total X-ray reflection for studies of kinetics of thin film deposition / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1569 – 1573.
7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615318, 18.08.2010 г. Программа для регистрации и обработки рентгеновских спектров UniveRs / Новиковский Н. М., Сарычев Д. А., Брюггеман С. А. — М.: ФИПС, 2010.

8. **Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., Сахненко В. П., Клевцов А. Н., Дудкина С. И., Шилкина Л. А., Дергунова Н. В., Рыбьянец А. Н.** Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетоэлектронических материалов. — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2002. — 800 с.
9. **Смагунова А. Н., Карпукова О. М.** Методы математической статистики в аналитической химии. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. — 346 с.
10. **Павлинский Г. В.** Основы физики рентгеновского излучения. — М.: Физматлит, 2007.
11. **Разномазов В. М., Новиковский Н. М., Сарычев Д. А. и др.** Рентгенофлуоресцентный спектрометр с полным внешним отражением первичного излучения для исследования кинетики напыления тонких пленок / Заводская лаборатория и диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 2. С. 33 – 37.
12. **Reznichenko L. A., Verbenko I. A., et al.** Physics and design of multifunctional ceramic materials with special electrical and magnetic properties / Adv. Nano- Piezoelectric Mater. Appl. 2014. P. 109 – 144.

REFERENCES

1. **Rajevsky I. P., Kubrin S. P., et al.** Studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{BO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (B-Nb, Ta) solid solution ceramics / Springer Proc. Phys. 2014. Vol. 152. P. 109 – 120.
2. **Teplyakova N. A., Verbenko I. A., Reznichenko L. A., et al.** Research of Structure Ordering in Ceramic Ferroelectromagnets $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ by Raman Spectroscopy / Springer Proc. Phys. 2016. Vol. 175. N 1. P. 259 – 267.
3. **Gusev A. A., Rajevsky I. P., Sarychev D. A., et al.** Dielectric and Mossbauer studies of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics sintered from mechanoactivated powders / Ferroelectrics. 2015. Vol. 475. N 1. P. 41 – 51.
4. **Alov N. V.** Total reflection X-ray fluorescence analysis: Physical foundations and analytical application (review) / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1487 – 1499.
5. **Pashkova G. V., Revenko A. G.** A review of application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to water analysis / Appl. Spectrosc. Rev. 2015. N 50. P. 443 – 472.
6. **Raznomazov V. M., Novikovskii N. M., et al.** X-ray fluorescent spectrometer with total X-ray reflection for studies of kinetics of thin film deposition / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1569 – 1573.
7. Certificate of state registration of computer programs N 2010615318, 18.08.2010. Programma dlya registratsii i obrabotki rentgenovskikh spektrov UniveRs [Program for registration and computing of x-ray spectra of UniveRs] / Novikovskii N. M., Sarychev D. A., Bryugge-man S. A. — Moscow: Izd. FIPS, 2010 [in Russian].
8. **Dantsiger A. Ya., Razumovskaya O. N., Reznichenko L. A., Sakhenko V. P., Klevtsov A. N., Dudkina S. I., Shilkina L. A., Dergunova N. V., Rybyanets A. N.** Mnogokomponentnye sistemy segnetoelektricheskikh slozhnykh oksidov: fizika, kristallokhimiya, tekhnologiya. Aspekty dizaina segnetop'ezoelektricheskikh materialov [Multicomponent ferroelectric systems of complex oxides: physics, crystal chemistry, technology]. — Rostov-on-Don: Izd. RGU, 2002. — 800 p. [in Russian].
9. **Smagunova A. N., Karpukova O. M.** Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii [Methods of math statistics in analytical chemistry]. — Rostov-on-Don: Feniks, 2012. — 346 p. [in Russian].
10. **Pavlinkii G. V.** Osnovy fiziki rentgenovskogo izlucheniya [Fundamentals of x-ray physics]. — Moscow: Fizmatlit, 2007.
11. **Raznomazov V. M., Novikovskii N. M., Sarychev D. A., et al.** Rentgeno fluoressentnyi spektrometr s polnym vneshnim otrazheniem pervichnogo izlucheniya dlya issledovaniya kinetiki napyleniya tonkikh plenok [X-ray fluorescence spectrometer with a total external reflection of the primary radiation to study the kinetics of thin films] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 2. P. 33 – 37 [in Russian].
12. **Reznichenko L. A., Verbenko I. A., et al.** Physics and design of multifunctional ceramic materials with special electrical and magnetic properties / Adv. Nano- Piezoelectric Mater. Appl. 2014. P. 109 – 144.

© Н. М. Новиковский², В. М. Разномазов³, А. В. Павленко^{2,4}, И. А. Вербенко², Д. А. Сарычев², Л. А. Резниченко², А. В. Махиборода², А. С. Голофастова², Г. И. Полуянова²

² Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

³ ООО «Рентгеновские аналитические системы», г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия