

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© 2017 г. В.С. Руднев^{*,**}, М. В. Адигамова^{*}, И. А. Ткаченко^{*}, В. И. Сергиенко^{*}, К. И. Янушкевич^{***}, С. С. Аплеснин^{****}, И. В. Лукиянчук^{*}, В. П. Морозова^{*}, М. А. Медков^{*}

^{*} Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток, Россия

^{**} Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^{***} Национальная академия наук Беларуси, Научно-производственный центр по материаловедению, Минск, Беларусь

^{****} Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.02.2016 г.

Изучено влияние замены Na_3PO_4 на Na_2HPO_4 в водном фосфатно-боратно-вольфраматном электролите, дополнительно содержащем $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, на магнитные и магниторезистивные характеристики композитов “оксидное покрытие/титан”, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Установлено, что в электролите, содержащем Na_3PO_4 ($\text{pH} \sim 11$), после добавления оксалата железа(III) на титане образуются ПЭО-покрытия с ферромагнитными характеристиками; замена Na_3PO_4 на Na_2HPO_4 и соответственно понижение pH базового электролита до 9.8 приводит к формированию покрытий, содержащих фазы с различными магнитными характеристиками. Для последних показана корреляция между изменениями величины энергии активации носителей заряда и магнитной восприимчивостью. Обнаружено увеличение электросопротивления покрытий в магнитном поле и установлен вид температурной зависимости магнитосопротивления.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, оксидные покрытия, магнитные характеристики

DOI: 10.7868/S0044453717030244

Ранее нами показано, что Fe- и Co-содержащие оксидные покрытия, сформированные в электролитах-суспензиях на титане или алюминии методом плазменно-электролитического оксидирования (далее по тексту ПЭО) проявляют ферро- или ферримагнитные свойства [1–5]. Электролиты готовили путем добавления оксалата Fe(III) и/или ацетата Co(II) в базовый щелочной электролит $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{pH} \sim 11$ (электролит PBW). В результате процессов гидролиза солей переходных металлов в щелочном растворе самопроизвольно образуется золь, содержащий коллоидные частицы отрицательно заряженных в щелочной среде гидроксидов этих металлов [6, 7]. В таких электролитах при анодировании в условиях действия в прианодной области электрических искровых или микродуговых разрядов (метод ПЭО [8–12]) формировали на алюминии или титане анодные оксидные покрытия с ферромагнитными свойствами. По имеющимся на сегодня данным [1–5] ферромагне-

тизм покрытий определяется встраиванием в покрытия коллоидных частиц гидроксидов Fe(III) и/или Co(II) с последующими их преобразованиями под действием электрических разрядов.

Экспериментальные результаты позволяют считать, что в покрытиях образуются окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой частицы, содержащие преимущественно восстановленные ферромагнитное железо с парамагнитными титаном и вольфрамом [2–5]. Наличие восстановленных металлов в составе покрытий, по-видимому, связано с выделением водорода вследствие термализации воды в каналах электрических пробоев [9], где и образуются такие частицы. Наличие восстановленного железа в составе покрытий подтверждают данные рентгенофазового анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Цель работы — выяснить, как изменятся характеристики покрытий, если изменить условия образования коллоидных частиц (их концентрацию, строение и заряд) в электролите, например,

в результате изменения величины pH раствора. Приведены данные по влиянию замены в PBW + $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ водном электролите ортофосфата натрия Na_3PO_4 гидрофосфатом Na_2HPO_4 на магнитные и магниторезистивные характеристики формируемых методом ПЭО композитов “оксидное покрытие/титан”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрывают получали на плоских образцах технического титана ВТ1-0 размерами $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ и $0.7 \times 3 \times 0.1$ см³. Для стандартизации поверхности перед ПЭО образцы полировали в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3:\text{HF}=3:1$ (по объему) при 70°C, после промывали дистиллированной водой и сушили при 70°C на воздухе. Для формирования ПЭО-покрытий готовили базовый электролит (моль/л): $0.14\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0.034\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006\text{Na}_2\text{WO}_4$ (P*BW-электролит, pH 9.8). Каждый из компонентов предварительно растворяли в дистиллированной воде, затем смешивали растворы в заданном отношении. К базовому электролиту добавляли водный раствор $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и выдерживали при перемешивании не менее 1 ч. При добавлении образовывалась суспензия светлого желто-оранжевого цвета (pH 7.4). Концентрация оксалата Fe(III) в электролите составляла 0.04 моль/л.

Покрывают на титановых анодах формировали в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм² в течение 10 мин. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Электрохимическая ячейка представляла собой стакан из термостойкого стекла объемом 1 л, в который помещали обрабатываемый образец (анод) и катод, выполненный в виде полого змеевика из сплава никеля. Электролит перемешивали при помощи магнитной мешалки, поддерживая образовавшиеся коллоидные частицы во взвешенном состоянии, и охлаждали пропусканием холодной водопроводной воды через полый змеевик. Температура электролита в ходе ПЭО процесса не превышала 30°C. Толщину слоев определяли при помощи толщиномера ВТ-201 (Россия). Измерения толщины покрытия для набора статистики проводили по 12 раз с каждой стороны образца. Полученные данные усредняли. Величину pH растворов определяли с помощью pH-метра/ионметра “Мультитест ИПЛ-102” (Россия).

Данные по элементному составу, снимки поверхности получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония), дополнительно оснащенном энергодисперсионной (рентгеноспектральной) приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав определяли на

основе результатов сканирования пяти случайно выбранных участков поверхности площадью ~250 мкм² каждый на глубину до 5 мкм. Предварительно на покрытия напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности. Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении. Магнитные измерения выполняли в Институте химии ДВО РАН на магнитометре SQUID MPMS 7 (США) при температурах 3 и 300 К. Образцы намагничивали параллельно направлению магнитного поля. При расчете намагниченности измеренный магнитный момент нормировали на массу образца с покрытием. Массовая доля покрытий в образцах составляла ~1–3%.

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ и удельной магнитной восприимчивости $\chi = f(T)$ ПЭО-покрытий на техническом титане ВТ1-0 также изучали в лаборатории “Физики магнитных материалов” ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению” пондеромоторным методом на сертифицированной установке в атмосфере аргона. Установка позволяет изучать указанные магнитные характеристики в непрерывном режиме (без переустановки образца, замены термостатов и т.п.) в интервале температур ~80–1400 К в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Т. Погрешность результата измерения удельной намагниченности, отнесенной к массе измеряемого образца, составляет $\Delta\sigma \pm 0.005$ А м² кг⁻¹, погрешность измерения магнитной восприимчивости образца известной массы – $\Delta\chi \pm 1 \times 10^{-11}$ м³ кг⁻¹.

Электросопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом на универсальном вольтметре Alignment без магнитного поля и в постоянном магнитном поле до 8 кЭ в интервале температур 300–650 К в Сибирском государственном аэрокосмическом университете им. М.Ф. Решетнева.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На титановых образцах были сформированы покрытия толщиной 10 ± 2 мкм. Согласно результатам микрозондового анализа, усредненный элементный состав поверхности покрытий (глубина анализа до 5 мкм в зависимости от состава материала), ат. %: 16.4 С, 62.3 О, 1.3 Na, 7.6 Р, 5.2 Ti, 6.6 Fe, 0.6 W. По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая структура исследуемых покрытий заметным образом аморфизирована (рис. 1).

Результаты изучения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости ПЭО-покрытий на образцах технического титана ВТ1-0 в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Т и интервале температур ~80–850 К пондеромоторным мето-

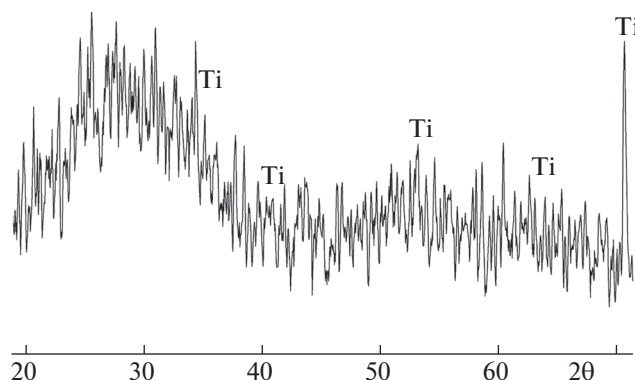


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия в CuK_α -излучении.

дом представлены на рис. 2. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости и удельной намагниченности (вставка, рис. 2) композита “покрытие + технический титан”, полученные в режиме нагрева и охлаждения, практически идентичны. Это послужило основанием для вывода об устойчивости магнитных свойств покрытия в диапазоне температур $\sim 300 \text{ K} \leq T \leq 850 \text{ K}$.

В температурном интервале $\sim 300 \text{ K} \leq T \leq 850 \text{ K}$ изменения величины удельной магнитной восприимчивости незначительны. Это позволяет сделать вывод, что в указанном интервале температур композит “покрытие + технический титан” обнаруживает свойства парамагнетика Паули ($\chi \approx \text{const}$). Ниже температуры $\sim 300 \text{ K}$ зависимость $10^{-2}/\chi = f(T)$ демонстрирует наличие нескольких магнитных фазовых превращений с изменением

спинового состояния. Экстраполяция участка зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ в температурном интервале $100 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ на ось температур попадает в отрицательную область, величина $\theta_{\text{эфф}} \approx |-220| \text{ K}$. Отрицательное значение температуры Кюри–Вейса обусловлено наличием антиферромагнитного упорядочения в области низких температур.

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности, полученные на магнитометре SQUID MPMS 7 при двух температурах 300 и 3 K. Из зависимостей $M = f(H)$ следует, что при комнатной температуре намагниченность линейно растет с увеличением напряженности поля. Этот результат подтверждает вывод о парамагнитном поведении изученного образца выше 300 K, сделанный на основе температурной зависимости намагниченности. Понижение температуры до 3 K приводит к изменению характера зависимости намагниченности от напряженности поля и ее увеличению. Увеличение намагниченности с ростом напряженности внешнего магнитного поля может свидетельствовать о том, что в исследуемом покрытии содержатся частицы, проявляющие суперпарамагнитные свойства.

Измерение электросопротивления проведено в интервале температур 300–650 K в атмосфере аргона (рис. 4а). В окрестности температуры 430 K наблюдается увеличение энергии активации с ростом температуры от 0.1 до 0.4 эВ (вставка к рис. 4а). При этой температуре магнитная восприимчивость имеет минимум и медленно растет с повышением температуры (рис. 2). Эти два эффекта можно объяснить увеличением концентрации электронов на дне зоны проводимости. В магнит-

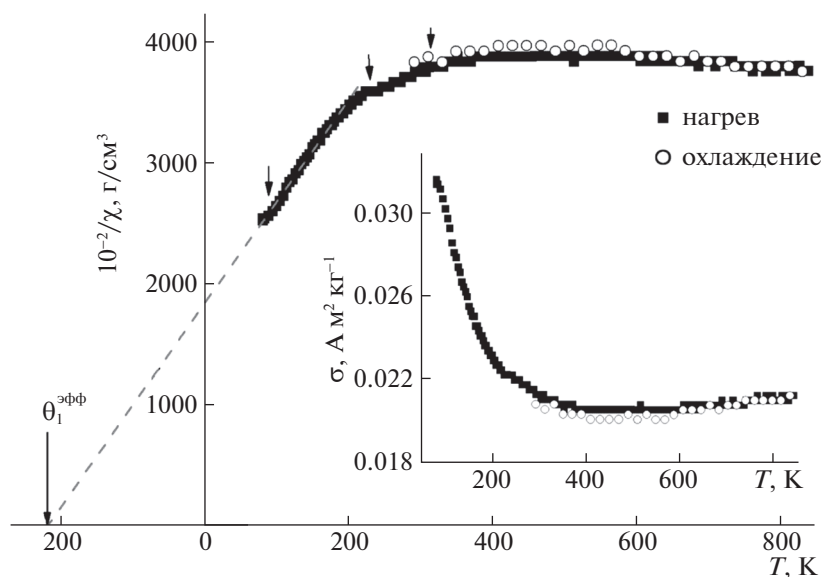


Рис. 2. Результаты изучения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости ПЭО-покрытий на образцах технического титана ВТ1-0 в магнитном поле с индукцией $B = 0.86 \text{ T}$ и в интервале температур $\sim 80\text{--}850 \text{ K}$.

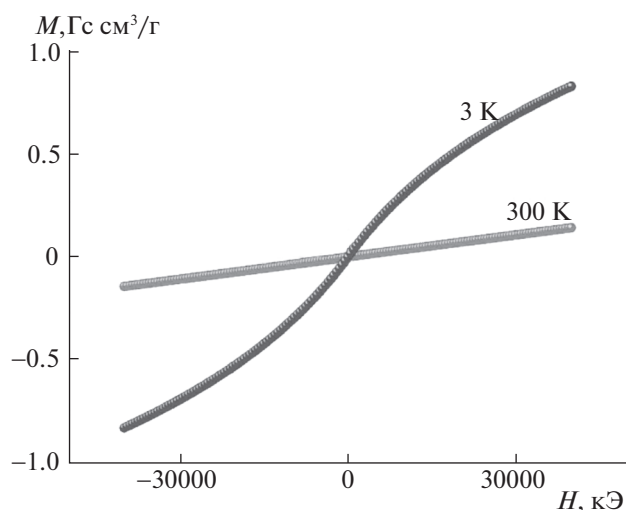


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности при температурах 3 и 300 К, полученные на магнитометре SQUID MPMS.

ном поле 2 кЭ сопротивление увеличивается на 20%, и в поле 8 кЭ электросопротивление возрастает в 2 раза (рис. 4а). При нагревании магнитосопротивительный эффект уменьшается ($R(H) - R(0))/R(0)$, проходит через небольшой минимум, достигает максимума при $T = 425$ К и асимптотически исчезает при дальнейшем повышении температуры (рис. 4б).

Эффект магнитосопротивления в ПЭО-покрытиях на образцах технического титана ВТ1-0 объясняется за счет неоднородности и дисперсий в функции распределения подвижности носителей. Многократное рассеивание электронов в областях с низкой подвижностью в неоднородных полупроводниках приводит к индуцированному беспорядку, при этом свободные носители замораживаются в каналах с высокой подвижностью при некоторой температуре. Канал высокой подвижности, вероятно, находится в приповерхностном слое и не связан с примесной подзоной, поскольку его подвижность намного выше, чем у объемного канала. Магнитосопротивление, индуцируемое беспорядком [13], зависит от температуры и не является симметричным относительно приложенного магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований магнитных и электрических свойств покрытий, формируемых в щелочных фосфатно-боратно-вольфраматных электролитах-золях с коллоидными гидроксо соединениями железа(III) методом ПЭО на поверхности титана, установлена их зависимость от pH раствора и/или строения фосфата натрия (основной, кислый). В электролите на ос-

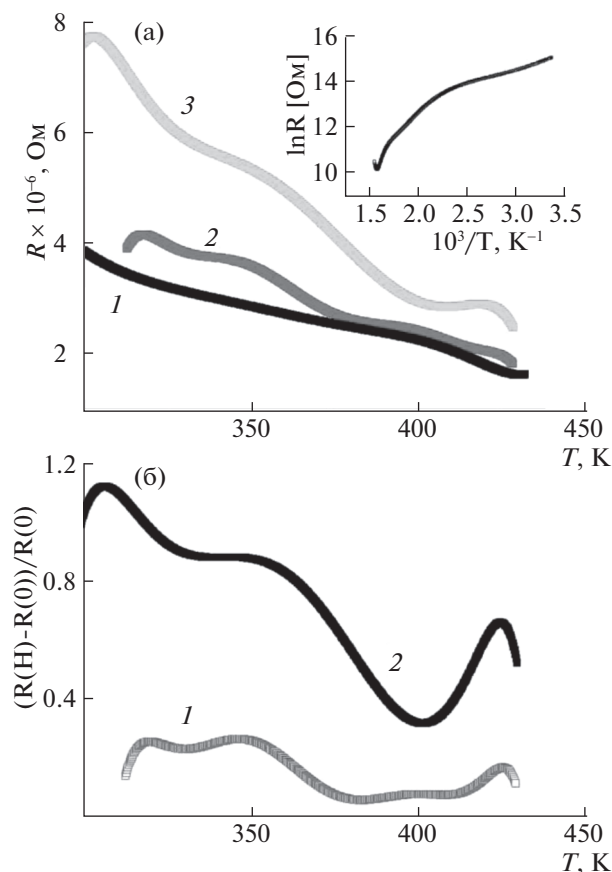


Рис. 4. Зависимость электросопротивления ПЭО-покрытий на образцах технического титана ВТ1-0 от температуры в магнитном поле $H = 0$ (1), 2 (2), 8 кЭ (3) (а). Зависимость магнитосопротивления $(R(H) - R(0))/R(0)$ в магнитном поле $H = 2$ (1), 8 кЭ (2) от температуры (б). На вставке: зависимость логарифма электросопротивления от обратной температуры.

нове ортофосфата натрия Na_3PO_4 (PBW, pH ~ 11) после добавления оксалата железа (III) на титане образуются ПЭО-покрытия с ферромагнитными характеристиками [1–4]. Замена ортофосфата натрия гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 и уменьшение величины pH исходного электролита с 11 до 9.8 приводят к образованию сложного по составу покрытия, содержащего фазы с различными магнитными характеристиками. Согласно полученным результатам, синтезированные покрытия обладают достаточно высоким электросопротивлением. Имеет место корреляция между изменениями величины энергии активации носителей заряда и магнитной восприимчивостью. Обнаружено увеличение электросопротивления в магнитном поле и изучена температурная зависимость магнитосопротивления.

Полученные результаты показывают, что температура и внешние магнитные поля оказывают достаточно сильное влияние на магнитную и

электрическую составляющие свойств оксидных покрытий на титане. Основной вывод по результатам выполненных исследований – изменяя величину рН и/или тип фосфата, можно управлять магнитными и электрическими характеристиками формируемых методом ПЭО оксидных многокомпонентных покрытий на титане, полученных с использованием щелочных фосфатно-боратно-вольфраматных электролитов-золь с коллоидными гидроксосоединениями железа(III).

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-03271) и программой “Дальний Восток”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
2. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.
3. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Там же. 2012. Т. 48. № 5. С. 459.
4. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294.
5. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 618. P. 623.
6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995.
7. Kosmulski M. // J. Colloid Interf. Sci. 2004. V. 275. P. 214.
8. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. 168 с.
9. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 516. P. 460.
10. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. // J. Physics D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 2184.
11. Shimizu K., Thompson G.E., Wood G.C. // Thin Solid Films. 1982. V. 92. P. 231.
12. Vladimirov B.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. 2014. V. 50. № 3. P. 195.
13. Parish M.M., Littlewood P.B. // Nature. 2003. V. 426. P. 162.