

*Antonova A. A., Sviridova T. V., Bojkov E. V., Karpushenkov S. A., Kokorin A. I., Sviridov D. V. Solvothermal synthesis of mixed oxide molybdenum-vanadium catalysts // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 7.*

It has been shown that thermoinduced polycondensation of oxoacids in solvothermal synthesis of mixed molybdenum-vanadium oxides provides to obtain  $xV_2O_5 : yMoO_3$  phases exhibiting catalytic activity in the reaction of benzene oxidation. The method proposed yields mixed oxide phases with high specific surface.

+УДК 535.8; 544.77; 666

**Е. А. БАРЫШНИКОВА, Е. О. ЗАБЕНЬКИНА**

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОПРОЦЕССА В ПЛЕНКЕ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ МОДУЛИРОВАННОЙ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ФОТОТОКОВ**

*Московский государственный технический университет «МАМИ», Москва, Россия*

Метод модулированной по интенсивности спектроскопии фототоков (IMPS-метод, или фотоадмиттансные измерения) находит широкое применение для изучения межфазной границы раздела полупроводник/раствор электролита, фотоэлектрохимических процессов на полупроводниковых и металлических электродах, покрытых пассивирующим слоем оксида [1–5]. Вместе с тем следует отметить, что в последнее время этот подход был успешно использован при исследовании адсорбции поверхностно-активных ионов на пассивном электроде [5]. Впервые установлено, что фотоэлектрохимическая спектроскопия позволяет качественно обнаруживать адсорбцию поверхностно-активных ионов на пассивном железе и судить об их адсорбционной активности, а по зависимости тока генерации от концентрации оценивать величину адсорбции. Было показано, что адсорбция ионов на пассивном железе слабо влияет на импеданс системы и заметно сказывается на величине фототока: анионы (в частности,  $Cl^-$  и  $C_6H_5COO^-$ ) увеличивают фотоэффект, а катионы ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) — уменьшают. Эффекты связаны с перераспределением скачка потенциала в слое Гельмгольца и в пленке. В то же время, несмотря на многочисленные исследования электрохимических и фотоэлектрохимических свойств пассивного железа [6–15], расчет кинетических параметров фотопроцесса не проводился.

В настоящей работе для определения основных кинетических параметров фотопроецесса, протекающего в пленке пассивного железного электрода (ПЖЭ) в нейтральной нитратной среде и в присутствии ионов  $Va^{2+}$  и  $Cl^-$ , а также установления механизма переноса заряда через межфазную границу пассивный электрод/раствор использовали фотоадмиттансные измерения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Комплексная установка и методика измерений фототоков подробно описаны ранее [5, 12, 16, 17]. Фотоэлектрохимические измерения проводили в ячейке (рис. 1), заполненной 0,5 М  $NaNO_3$  деаэрированным раствором с рН 6,8 в присутствии ионов  $Va^{2+}$  и  $Cl^-$  в концентрациях (моль/дм<sup>3</sup>): 0,1; 0,01; 0,001 при 20 °С, на дисковом электроде из железа Армко (диаметром 4 мм), предварительную подготовку которого осуществляли по методике [5]. Электрод освещали монохроматическим светом от гелий-кадмиевого лазера ЛМП-11 (энергия кванта 2,8 эВ). Интенсивность света меняли по периодическому закону путем пропускания светового луча через оптический модулятор МЛ-102А и выдерживали до достижения стационарного фототока при том потенциале, при котором проводили измерения. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Приведенные в статье потенциалы пересчитаны относительно потенциала нормального водородного электрода.

Использованные соли получены из реактивов марок «х. ч.», «о. с. ч.», «ч. д. а.», которые подвергали очистке методом двукратной перекристаллизации. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

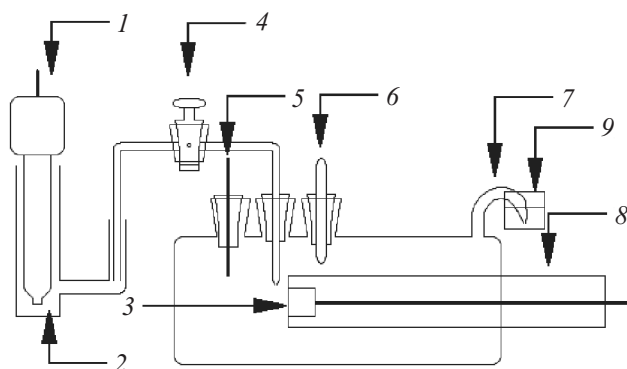


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для фотоадмиттансных измерений:

1 – электрод сравнения ( $Ag/AgCl, KCl_{нас}$ ); 2 – U-образная трубка, заполненная насыщенным раствором  $KCl$ ; 3 – рабочая поверхность электрода; 4 – солевой мостик; 5 – вспомогательный электрод (платиновая проволока  $d = 1$  мм); 6 – трубка для подвода инертного газа; 7 – трубка для отвода инертного газа; 8 – рабочий электрод; 9 – водный затвор

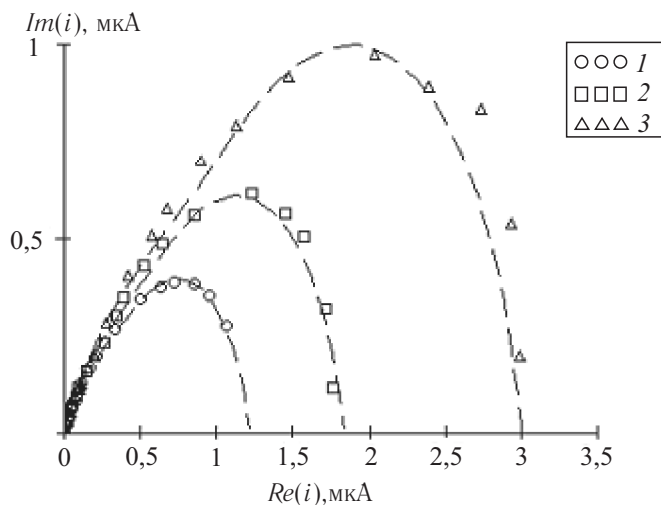


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных с годографами, рассчитанными по уравнению (1) (пунктир) в присутствии в растворе поверхностно-активных ионов при  $E = 1,0$  В и концентрации  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>:

- 1 – с добавкой ионов  $Ba^{2+}$ ;  
 2 – фоновый раствор ( $0,5$  М  $NaNO_3$ );  
 3 – с добавкой ионов  $Cl^-$

Все измеряемые сигналы вводили в компьютер и обрабатывали по специально разработанной для этой цели программе<sup>1</sup>. Расчет кинетических параметров и моделирование фотопроцесса проводили в среде MathCad.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частотные спектры фототока в комплексной плоскости ПЖЭ в  $0,5$  М растворе  $NaNO_3$  и в присутствии поверхностно-активных ионов  $Ba^{2+}$  и  $Cl^-$  представлены на рис. 2. Видно, что основная особенность годографов фототока в растворах, содержащих поверхностно-активные анионы, обнаруживается в области высоких частот и сводится к заметному возрастанию тока генерации по сравнению с раствором фона (ток генерации оценивали по пересечению годографа с осью действительных значений в области высоких частот).

В присутствии катионов наблюдается обратный эффект. Данные явления можно объяснить перераспределением скачка потенциала на межфазной границе пассивный электрод/раствор, вызванного адсорбцией ионов. При адсорбции анионов скачок потенциала в пассивной пленке увеличивается, что приводит к увеличению фототока в пленке, при этом потенциал электрода остается постоянным (потенциостатический режим). Обратная картина наблюдается при

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность А. Л. Ключеву, который разработал программу ввода данных фотоэлектрохимических измерений.

адсорбции катионов: скачок потенциала в пленке снижается, соответственно фотоэффект уменьшается.

Данные фотоадмиттанса (см. рис. 2) хорошо укладываются на кривые, рассчитанные по уравнению (1), предложенному ранее в работе [18], основные параметры которого приведены в табл. 1.

$$i/g = \left(1 - \frac{\gamma}{1 + (j\omega\tau_1)}\right) + \left(1 - \frac{1-\gamma}{1 + (j\omega\tau_2)^{1/2}}\right), \quad (1)$$

где  $g$  – ток генерации, интенсивность которого меняется по периодическому синусоидальному закону в полупроводнике ( $g(\omega) = g \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot \tau)$ , где  $j$  – мнимая единица;  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  – круговая частота модуляции света;  $\tau$  – время);  $i$  – измеряемый фототок;  $\gamma$  – вероятность захвата фотогенерированной дырки поверхностными уровнями;  $(1 - \gamma)$  – вероятность перехода фотогенерированной дырки непосредственно из валентной зоны на присутствующие в полупроводнике акцепторы.

При численном расчете частотной зависимости фототоков мы пренебрегали реакцией перехода дырки с поверхностного уровня в раствор ( $k_F = 0$ ). Из уравнения (1) следует, что рассматриваемая система включает два времени релаксации:

$$\tau_1 = (k_r + k_F)^{-1}, \quad (2)$$

$$\tau_2 = D/k'^2, \quad (3)$$

где  $k_r$  и  $k_F$  – константы скорости поверхностной рекомбинации и перехода дырки с поверхностного уровня на акцептор в растворе соответственно;  $k'$  – константа скорости восстановления промежуточной частицы, образующейся в твердой фазе;  $D$  – коэффициент диффузии этой частицы.

Таблица 1

**Значения рассчитанных по уравнению (1) параметров годографов  
 в 0,5 М растворе NaNO<sub>3</sub>, представленных на рис. 2**

Состав раствора	$\gamma$	$1-\gamma$	$\tau_1, c$	$\tau_2, c$
NaNO <sub>3</sub>	0,46	0,54	0,0059	0,042
NaNO <sub>3</sub> + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,51	0,49	0,0054	0,045
NaNO <sub>3</sub> + NaCl	0,42	0,58	0,0069	0,038

Как следует из сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими, адсорбция хлорид-ионов приводит к снижению  $\gamma$  и  $\tau_2$ , что указывает на уменьшение скорости поверхностной рекомбинации. Подобные изменения можно объяснить исходя из электростатических представлений. Адсорбируясь, ионы хлора увеличивают отрицательный заряд поверхности, что вызывает уменьшение концентрации электронов вблизи границы раздела пленка/раствор и приводит к более сильному изгибу энергетических зон вверх. В этом случае, вероятно, можно говорить о возникновении инверсионного слоя, когда заряд вблизи поверхности

создается неосновными носителями. Соответственно, скорость рекомбинации, которая включает в себя концентрацию электронов в зоне проводимости и на границе с раствором, уменьшается. Наблюдаемый эффект согласуется с моделью связанных мест [19, 20].

Обратная картина наблюдается при адсорбции катионов бария. Как видно из рис. 1, форма годографа не меняется, но изменяются параметры  $\gamma$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (см. табл. 1). Более низкое значение  $\tau_1$ , а следовательно (согласно уравнению (2)), более высокое значение  $k_r$  указывают на увеличение скорости поверхностной рекомбинации по сравнению с таковыми в фоновом растворе. Подобные изменения можно также объяснить исходя из электростатических представлений. Адсорбируясь на поверхности пассивного железа, ионы бария вызывают увеличение концентрации электронов вблизи границы раздела, оттянутых из объема полупроводника.

На основании приведенных данных очевидно влияние концентрации одноименно заряженных ионов при  $E = \text{const}$  на основные кинетические параметры фотопроцесса. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 для одного электродного потенциала и в табл. 2 и 3, подтверждают это. Из табл. 2 следует, что с ростом концентрации хлорид-анионов вклад электронов в поверхностную рекомбинацию уменьшается. Напротив, при увеличении концентрации катионов  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе  $k_r$  возрастает (см. табл. 3). Такие закономерности, как уже было отмечено выше, согласуются с электростатическими представлениями.

Таблица 2

**Значения кинетических параметров при различных  $E$   
в растворе с добавкой анионов  $\text{Cl}^-$**

$E$ , В	$c(\text{Cl}^-)$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\gamma$	$1 - \gamma$	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с
0,8	0	0,36	0,64	0,0069	0,032
	0,001	0,33	0,67	0,0072	0,03
	0,01	0,3	0,7	0,0099	0,029
	0,1	0,26	0,74	0,01	0,026
1,0	0	0,46	0,54	0,0059	0,042
	0,001	0,44	0,56	0,0061	0,04
	0,01	0,43	0,57	0,0065	0,039
	0,1	0,42	0,58	0,0069	0,038
1,2	0	0,49	0,51	0,0051	0,047
	0,001	0,46	0,54	0,0059	0,04
	0,01	0,44	0,56	0,0069	0,036
	0,1	0,36	0,64	0,0071	0,032

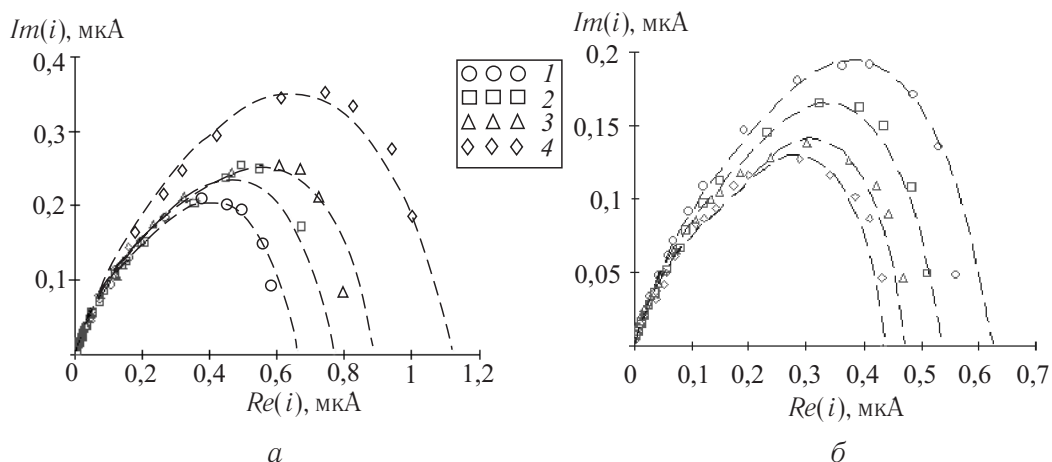


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных с годографами, рассчитанными по уравнению (1) (пунктир) при  $E = 0,8$  В в присутствии в растворе поверхностно-активных ионов:  
а –  $\text{Cl}^-$ ; б –  $\text{Ba}^{2+}$ : 1 – в отсутствие поверхностно-активных ионов; 2 – 0,001 моль/дм<sup>3</sup>; 3 – 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; 4 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>

Таблица 3

Значения кинетических параметров при различных  $E$  в растворе с добавкой катионов  $\text{Ba}^{2+}$

$E, \text{В}$	$c(\text{Ba}^{2+}), \text{моль/дм}^3$	$\gamma$	$1 - \gamma$	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$
0,8	0	0,36	0,64	0,0069	0,032
	0,001	0,38	0,62	0,0059	0,035
	0,01	0,39	0,61	0,0045	0,038
	0,1	0,42	0,58	0,0042	0,041
1,0	0	0,46	0,54	0,0059	0,042
	0,001	0,48	0,52	0,0057	0,043
	0,01	0,49	0,51	0,0056	0,044
	0,1	0,51	0,49	0,0054	0,045
1,2	0	0,49	0,51	0,0051	0,047
	0,001	0,5	0,5	0,0034	0,53
	0,01	0,52	0,48	0,0032	0,056
	0,1	0,54	0,46	0,003	0,0058

Поскольку при адсорбции ионов стационарный фототок отсутствует (низкочастотный предел фототока близок к нулю) во всех исследуемых случаях: и в фоне, и при добавлении ионов, — измеряемый фототок будет равен току генерации

за вычетом тока рекомбинации ( $k_r \cdot p$ ) и тока восстановления промежуточной частицы ( $k' \cdot c_0$ ):

$$i = g - k_r p F - k' c_0 F, \quad (4)$$

где  $F$  — постоянная Фарадея;  $c_0$  — концентрация частиц, находящихся в твердой фазе (т. е. концентрация донорных примесей).

Предложенное в [5] на основании фотоэлектрохимических исследований качественное описание процессов, протекающих на анодно окисленном железном электроде, согласуется с количественными расчетами. Это позволило разделить два времени релаксации системы, рассчитать основные кинетические параметры фотопроцесса и описать фотоэлектрохимическое поведение пассивного железного электрода общей схемой, представленной на рис. 4.

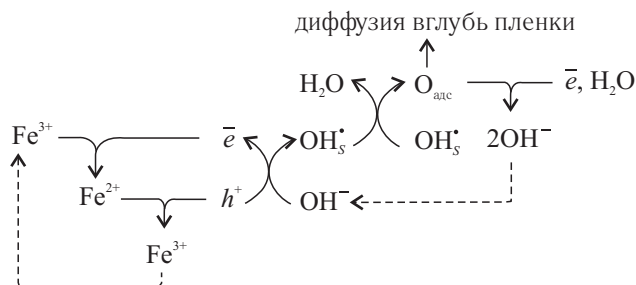


Рис. 4. Фотопроцессы в пленке и на ее поверхности, сформированной в нейтральной среде

Под действием внешней поляризации в пассивной пленке, оксид  $Fe_2O_3$ , легированный ионами  $Fe^{2+}$ , энергетические зоны (валентная зона  $E_v$  и зона проводимости  $E_c$ ) на границе с раствором изгибаются вверх, образуя тем самым истощенный слой. В нем при освещении ПЖЭ светом происходит фотогенерация электронно-дырочных пар: образующаяся фотогенерированная дырка  $h^+$ , находясь в валентной зоне, движется к границе пленка/раствор, а электрон в зоне проводимости — в противоположном направлении (рис. 5, а).

Часть  $\gamma$  подошедших к поверхности фотогенерированных дырок переходит на поверхностные уровни  $P$  (рис. 5, б), где они участвуют в процессе рекомбинации с электронами из зоны проводимости (константа скорости  $k_r$ ). Другая часть  $(1 - \gamma)$  дырок переходит непосредственно из валентной зоны на присутствующие в полупроводнике акцепторы  $C$  ( $Fe^{2+}$ ) с последующим диффузионным отводом образующихся промежуточных частиц ( $Fe^{3+}$ ). Последние одновременно могут восстанавливаться на поверхности до исходного иона  $Fe^{2+}$  (константа скорости  $k'$ ).

Ловушками дырок могут выступать адсорбированные на поверхности гидроксид-ионы  $OH_s^-$ . Последние, захватывая неосновные носители из валентной зоны (процесс поверхностной рекомбинации), превращаются в гидроксильные радикалы  $OH^*$  (см. рис. 4). Эти активные частицы: 1) окисляются на поверхности;

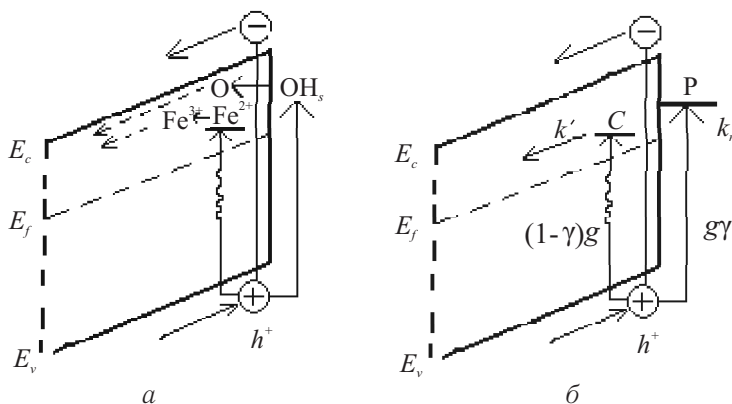


Рис. 5. Схема фотопроецесса на границе раздела ПЖЭ/раствор электролита

2) участвуют в процессе рекомбинации или 3) выступают источником сверхстехиометрического кислорода. Последний, в свою очередь, может участвовать в трех процессах (см. рис. 4):

а) диффузия O вглубь пленки;

б)  $O + 2e + H_2O \rightarrow 2OH^-$ ;

в)  $O + O \rightarrow O_2 \rightarrow$  в раствор (эта реакция с энергетической точки зрения менее выгодна, чем предыдущая).

Рассмотрим, как отражаются описанные выше процессы, протекающие в пассивной пленке и на ее поверхности, на форме частотного спектра фототока. Наблюдаемый в низкочастотной области годографов линейный участок фототока связан с процессами массопереноса, а именно с диффузией сверхстехиометрического кислорода и промежуточных продуктов фотоокисления —  $Fe^{3+}$  в сторону от границы пленки с раствором. Параметр  $\gamma$ , характеризующий количественно вклад диффузии в фототок, может быть оценен по отношению  $Im(i^*)/Re(i^*)$  в экстремальной точке годографа, ток генерации  $g$  — по пересечению годографа с осью действительных значений [10], а диффузионный отвод через поверхностные состояния (т. е. скорость поверхностной рекомбинации)  $f^*$  — по частоте в максимуме. Значения всех этих параметров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения частоты в максимуме ( $f^*$ ), тока генерации ( $g$ ) и параметра  $\gamma$  при разных потенциалах

$E, V$	$f^*, Гц$	$g, мкА$	$\gamma$
0,8	230	0,56	0,52
1,0	430	1,64	0,46
1,2	230	3,52	0,50



Из табл. 4 следует, что с ростом потенциала ток генерации увеличивается. Это согласуется с представлениями Бокриса об определяющей роли в фотоэффекте напряженности электростатического поля в пленке [11]. Немонотонное изменение с потенциалом значений  $f^*$  и  $\gamma$  объясняется существованием двух параллельных каналов отвода фотовозбужденной дырки — диффузионного и через поверхностные состояния, что качественно согласуется с результатами работ [10, 12]. Эксперимент демонстрирует, что среднее значение  $\gamma \approx 0,49$ , т. е. фотопроект обусловлен преимущественно переходом дырки на акцептор в полупроводнике непосредственно из валентной зоны.

По изменению кинетических параметров, вызванных присутствием в растворе поверхностно-активных ионов, можно заключить, что адсорбция анионов на поверхности пассивного железа приводит к эффективному разделению заряда в пленке и снижению скорости рекомбинации; при адсорбции катионов скорость рекомбинации увеличивается, реакция идет преимущественно через поверхностные уровни.

Распределение величин времени релаксации на пассивном железе коррелирует с концентрацией поверхностно-активного иона в растворе. Такую корреляцию естественно связать с электростатическими представлениями и определяющей ролью в фотопроекте напряженности поля в пленке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные фотоэлектрохимические исследования ПЖЭ показали, что адсорбция поверхностно-активных ионов влияет на основные кинетические параметры фотопроекта в пассивирующей пленке. Установлено, что: 1) адсорбция анионов на поверхности пассивного железа приводит к более эффективному разделению заряда в пленке и снижению скорости рекомбинации; 2) адсорбция катионов приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации по сравнению с таковой в фоновом растворе, что вызвано увеличением концентрации электронов вблизи границы раздела, оттянутых из объема полупроводника, вследствие адсорбции катионов на поверхности пассивного железа. Знание кинетических параметров позволяет построить соответствующие годографы фототока и показать, что перенос заряда через межфазную границу может протекать как через поверхностные состояния, так и непосредственно из валентной зоны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Albery W. J., Bartlett P. N.* // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. P. 2254–2263.
2. *Kamienieski E.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 54. P. 6481–6495.
3. *Li J., Peter L. M.* // J. Electroanalyt. Chem. 1986. Vol. 199. P. 1–11.
4. *Peat R., Peter L. M.* // J. Electroanalyt. Chem. 1986. Vol. 209. P. 307–319.
5. *Барышникова Е. А., Ротенберг З. А., Батраков В. В.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1404–1408.
6. *Wilhelm S. M., Hackerman N.* // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. № 8. P. 1668–1675.

7. *Oshe E. K., Розенфельд И. Л., Дорошенко В. Г.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 3. С. 614–618.
8. *Krishnamurthy B., White R. E., Ploehn H. J.* // *Electrochimica Acta*. 2002. Vol. 47. P. 2505–2513.
9. *Сухотин А. М.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 162 с..
10. *Peat R., Peter L. M.* // *J. Electroanalyt. Chem*. 1987. Vol. 228. P. 351–364.
11. *Itoh K., Vockris J. O.M.* // *J. Electrochem. Soc*. 1984. Vol. 131. № 6. P. 1266–1271.
12. *Ротенберг З., Кузнецов С. В., Батраков В. В.* // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 11. С. 1343–1348.
13. *Ротенберг З. А., Мартынова Т. В., Батраков В. В.* // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 2. С. 137–140.
14. *Ротенберг З. А., Мартынова Т. В., Батраков В. В.* // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 8. С. 1018–1021.
15. *Клюев А. Л., Ротенберг З. А., Батраков В. В.* // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. № 1. С. 100–104.
16. *Семенихин О. А., Ротенберг З. А.* // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 1199–1207.
17. *Rotenberg Z. A., Semenikhin O. A.* // *J. Electroanalyt. Chem*. 1991. Vol. 316. P. 165–174.
18. *Ротенберг З. А., Кузнецов С. В., Батраков В. В.* // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 11. С. 1343–1348.
19. *Devis J. A., James R. D., Leckie J. O.* // *J. Colloid. Interface Sci*. 1980. Vol. 74. P. 32–43.
20. *Regazzoni A. E., Blesa M. A., Maroto A. J. G.* // *J. Colloid. Interface Sci*. 1983. Vol. 91. № 2. P. 560–570.

Поступила в редакцию 09.04.2010.

УДК 535.8; 544.77; 666

*Барышникова Е. А., Забенькина Е. О.* **Изучение влияния поверхностно-активных ионов на кинетические параметры фотопроецесса в пленке пассивного железа с помощью модулированной по интенсивности спектроскопии фототоков** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 14.

Рассчитаны кинетические параметры фотопроецесса (скорость поверхностной рекомбинации, константа скорости восстановления промежуточной частицы, образующейся в твердой фазе, время релаксации пленки), протекающего в пассивирующей пленке анодно окисленного железного электрода в нейтральных нитратных средах и в присутствии в растворе поверхностно-активных ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Результаты расчетов основаны на экспериментальных данных в условиях модулированного освещения пассивного железного электрода. Показано, что исследуемая система имеет два времени релаксации, а вводимые в раствор поверхностно-активные ионы влияют на величину кинетических параметров фотопроецесса, что свидетельствует о различном механизме переноса заряда через межфазную границу. Адсорбция анионов на поверхности пассивного железа приводит к более эффективному разделению заряда в пленке и снижению скорости рекомбинации. При адсорбции катионов скорость рекомбинации, наоборот, увеличивается, что связано с увеличением вблизи границы раздела концентрации электронов, оттянутых из объема полупроводника.

Библиогр. 20 назв., ил. 5, табл. 4.

*Baryshnikova E., Zabenkina E. The use of photo-admittance method in calculation of kinetic parameters of the photoprocess in passive iron films // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 14.*

Modulated in the intensity photocurrents (photo-admittance) in the anodic oxidized iron electrode in neutral nitrate solutions containing  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  (benzoate) ions were investigated. It has been shown that these ions adsorbed on the passive iron noticeably increase photo effect and cations decrease it. An unequal change in the current in the presence of ions with the identical electric charge and concentration testifies to their different adsorptive activity. The basic kinetic parameters of the photoprocess in the oxidized iron film in the presence of  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  were calculated. It has been shown that the system under investigation has two relaxation times that is indicated the by form of the hodograph curve which differs significantly from a semicircle. Ions adsorbed on the iron oxide film change basic kinetic parameters of the photoprocess because of their effect on the mechanism of charge transfer through the phase boundary.

УДК 621.318.1

**А. А. ЗАТЮПО<sup>1</sup>, Л. А. БАШКИРОВ<sup>1</sup>,  
Г. С. ПЕТРОВ<sup>1</sup>, А. И. ГАЛЯС<sup>2</sup>**

## **МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь*

Интенсивные поиски новых материалов, сочетающих сегнетоэлектрические и магнитные свойства, привели в последние годы к исследованиям различных твердых растворов на основе классического мультиферроика  $\text{ViFeO}_3$ . Такие материалы замечательны тем, что их диэлектрическими свойствами можно управлять с помощью магнитного воздействия и, наоборот, осуществлять модуляцию магнитных свойств электрическим полем. Этот эффект можно использовать для создания устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, в качестве чувствительных магнитных датчиков, в микроволновых устройствах передачи информации и многих других приложениях [1–5]. Соединение  $\text{ViFeO}_3$  до настоящего времени считается одним из наиболее перспективных сегнетомагнетиков, обладающим высокими температурами магнитного ( $T_N = 643 \text{ K}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_C = 1083 \text{ K}$ ) упорядочения, что открывает возможности применения данного материала при комнатной температуре [6–7]. Однако получение керамического однофазного феррита висмута несколько затруднено,