

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Рыбалкина Евгения Игоревна

**ДОПИРОВАНИЕ КАТИОНАМИ Ni<sup>2+</sup> И Cd<sup>2+</sup> НАНОКРИСТАЛЛОВ  
ФЕРРИТОВ Y(La)FeO<sub>3</sub>**

1.4.15. Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Кострюков В.Ф.

:

Воронеж – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 5  |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....   | 12 |
| 1.1 Характеристика системы $Y_2O_3-Fe_2O_3$ .....  | 12 |
| 1.1.2 Влияние способа синтеза на структуру, размер и свойства ортоферрита иттрия.....  | 16 |
| 1.1.3 Сравнительный анализ влияния двухзарядных допантов на свойства ортоферрита иттрия.....   | 20 |
| 1.2 Характеристика системы $La_2O_3 - Fe_2O_3$ .....   | 25 |
| 1.2.1 Влияние способа синтеза на структуру, размер и свойства ортоферрита лантана.....   | 28 |
| 1.2.2 Сравнительный анализ влияния двухзарядных допантов на свойства ортоферрита лантана.....  | 31 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ДИАГНОСТИКИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ).....  | 38 |
| 2.1. Методика синтеза нанопорошков $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ .....   | 38 |
| 2.1.1 Одноэтапный синтез допированных $Cd^{2+}$ наночастиц феррита лантана.....  | 38 |
| 2.1.2 Двухэтапный синтез допированных $Cd^{2+}$ наночастиц феррита лантана.....  | 39 |
| 2.2 Синтез нанокристаллических порошков на основе $YFeO_3$ .....   | 40 |
| 2.2.1 Методика синтеза нанокристаллов $YFeO_3$ в условиях модифицированного метода Печини.....   | 41 |
| 2.2.2 Методика синтеза нанокристаллов $YFeO_3$ в гидротермальных условиях.....   | 42 |
| 2.2.3 Методика формирования частиц $YFeO_3$ , допированного $Ni^{2+}$ , в условиях последовательного осаждения.....                            | 43 |
| 2.2.4 Методика формирования частиц $YFeO_3$ , допированного $Ni^{2+}$ , в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения..... | 44 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.3. Формирование нанопорошков мультиферроиков гетеросистемы $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$ последовательным осаждением .....  | 45  |
| 2.4. Методы исследования нанокристаллических порошков $\text{Y(La)FeO}_3$ .....  | 49  |
| 2.4.1 Рентгенофазовый анализ.....  | 50  |
| 2.4.2 Определение элементного состава.....   | 52  |
| 2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....  | 54  |
| 2.4.4. Сканирующая электронная микроскопия.....  | 55  |
| 2.4.5 Измерение магнитных характеристик образцов.....  | 56  |
| ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА $\text{Cd}^{2+}$ НА СОСТАВ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ .....  | 59  |
| 3.1. Состав, структура и магнитные свойства нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ в условиях одноэтапного синтеза.....                                   | 59  |
| 3.2. Состав и структура нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ в условиях двухэтапного синтеза.....   | 66  |
| ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $\text{YFeO}_3$ .....   | 73  |
| 4.1. Состав, структура и магнитные свойства нанокристаллических порошков $\text{YFeO}_3$ .....   | 73  |
| 4.2. Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , синтезированных в условиях глицин-нитратного горения.....       | 84  |
| 4.2.1 Состав, структура и магнитные свойства недопированных порошков $\text{YFeO}_3$ .....   | 84  |
| 4.2.2 Состав, структура и магнитные свойства порошков $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x=0.1$ ; $0.2$ ), синтезированные без добавления гелеобразователей..... | 95  |
| 4.2.3 Состав, структура и магнитные свойства порошков $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x=0.15$ ; $0.3$ ), синтезированные с добавлением гелеобразователей..... | 100 |
| 4.3. Состав, структура и магнитные свойства нанокристаллических порошков $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , синтезированных методом соосаждения.....              | 107 |
| ГЛАВА 5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ $\text{YFeO}_3\text{-}$   |     |

|  |     |
|--|-----|
| CaZr(Ti)O <sub>3</sub> .....   | 119 |
| 5.1 Фазовый состав мультиферроиков системы YFeO <sub>3</sub> -CaZr(Ti)O <sub>3</sub> ..... | 119 |
| 5.2 Структура и размер наночастиц YFeO <sub>3</sub> -CaZr(Ti)O <sub>3</sub> .....          | 124 |
| 5.3 Магнитные характеристики сформированных образцов.....                                  | 129 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....  | 140 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 142 |
| Приложение А.....  | 161 |
| Приложение Б.....  | 162 |

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность темы исследования*

Наночастицы перовскитоподобных соединений типа  $RFeO_3$  ( $R=Y, La$ ) являются перспективными объектами в связи с наличием у них практически важных магнитных, электрических и каталитических свойств. Физико-химические свойства сложных оксидов редкоземельных элементов со структурой перовскита представляют огромный интерес для материаловедения включают сверхпроводимость, магнитосопротивление, ионную проводимость и множество диэлектрических свойств, которые имеют большое значение в микроэлектронике и телекоммуникациях [1]. Особое внимание к ферритам иттрия и лантана обусловлено их улучшенными функциональными свойствами, которые достигаются в результате допирования.

В отличие от других ферромагнитных материалов при допировании ферритов иттрия и лантана достигаются достаточно низкие значения магнитных характеристик, в частности коэрцитивной силы, поэтому они легко меняют свою намагниченность и действуют как проводники магнитных полей [2-3]. Они используются в электронной промышленности для изготовления эффективных магнитных сердечников, называемых ферритовыми сердечниками, для высокочастотных катушек индуктивности, трансформаторов и антенн, а также в различных микроволновых компонентах [4].

В данной работе рассматривается формирование порошков ферритов  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ , допированных двухзарядными катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  соответственно, с использованием двухстадийных и одностадийных методов: золь-гель, химического соосаждения, а также методы растворного горения: метод Печини (цитратный метод)/глицин-нитратного горения. Все эти методы отличаются простотой аппаратного оформления и экономичностью, а их применение с оптимизацией конкретных методик

позволит установить зависимость свойств нанокристаллов от способа синтеза в рамках близкой группы методов.

### ***Степень разработанности темы исследования***

Проведено немалое количество исследований, направленных на изучение свойств наночастиц ортоферрита иттрия и лантана посредством допирования, однако в настоящее время отсутствует комплексное систематическое исследование особенностей формирования рассматриваемых нанокристаллов различными методами «мягкой химии», а также установление механизма вхождения допанта в решетку феррита иттрия и лантана, для чего выбраны  $\text{Cd}^{2+}$ , замещающий лантан, и  $\text{Ni}^{2+}$ , как вероятный заместитель железа. Помимо этого, в литературе отсутствуют данные о влиянии двухзарядных катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  на магнитные характеристики порошков  $\text{Y}(\text{La})\text{FeO}_3$ . Также в литературе не проводилось сравнение магнитных характеристик допированных порошков ферритов лантана и иттрия с данными для частиц «ядро» феррит иттрия – сегнетоэлектрическая оболочка титанат (цирконат) кальция.

В связи с вышеперечисленным, целостное исследование механизмов формирования методами «мягкой химии», особенностей строения и свойств наночастиц ортоферритов иттрия и лантана, замещенных катионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  соответственно, является перспективным направлением современной химии твердого тела.

***Цель работы:*** разработка путей синтеза нанокристаллических ферритов иттрия и лантана, допированных ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  и гетероструктур  $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$  ( $\text{V}=\text{Zr,Ti}$ ) типа «ядро-оболочка» методами «мягкой химии», характеристика полученных материалов и определение влияния типа допанта, состава, размеров наночастиц на их структуру и магнитные свойства.

***Основные задачи исследования:***

- разработка на базе различных методов «мягкой химии» методик синтеза твёрдых растворов на основе нанокристаллических частиц  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ , содержащих ионы допантов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) и их оптимизация;
- определение влияния условий синтеза, фазового состава на структуру и магнитные свойства допированных и недопированных ферритов иттрия и лантана;
- разработка методик синтеза материалов  $\text{YFeO}_3\text{-CaBO}_3$  ( $\text{B}=\text{Zr},\text{Ti}$ ) со структурой «ядро-оболочка» и исследование их структуры и свойств;
- установление закономерностей в рядах «способ синтеза – состав – структура (степень дисперсности) – свойства» для синтезированных материалов.

***Научная новизна:***

Впервые применен комплексный подход к выбору, разработке и оптимизации одно- и двухэтапных методик синтеза нанокристаллических частиц ферритов иттрия и лантана с перовскитоподобной структурой различного состава допированных ионами кадмия и никеля. Установлено встраивание допантов (ионы кадмия и никеля) в решетки феррита иттрия и лантана. Впервые охарактеризовано влияние катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  на магнитные характеристики допированных, в сравнении с недопированными, нанокристаллов ферритов иттрия и лантана. Впервые установлена возможность варьирования магнитных свойств недопированных ферритов при создании структур «ядро-оболочка».

***Теоретическая и практическая значимость***

Теоретическая значимость работы заключается в установлении особенностей влияния переходных катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  на структуру и магнитные свойства нанокристаллов ферритов иттрия и лантана, на характер зависимости свойств сформированных частиц от способа синтеза (одностадийный или двухстадийный), а также в установлении возможности

модификации магнитных свойств исследуемых материалов не только их допированием, но и новым путем - созданием структур «ядро-оболочка».

Практическая значимость состоит в установлении оптимальных режимов синтеза для получения материалов, на основе допированных ферритов иттрия и лантана, как с ферро-, так и антиферромагнитными свойствами, последние из которых могут быть использованы для изготовления устройств хранения информации.

### ***Методология и методы исследования***

Для реализации основных задач по разработке оптимальных методик синтеза и исследованию перовскитоподобных ферритов  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ , допированных двухзарядными катионами ( $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ), с использованием современных методов исследования: состав и структуру синтезированных нанокристаллов устанавливали методами рентгенофазового анализа, локального рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. Первым из этих методов определен фазовый состав, кристаллическая структура, межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки. На основании формулы Шеррера оценен диаметр наночастиц. Вторым из приведенных методов позволил определить реальную концентрацию допанта в основной фазе. Третий из перечисленных методов позволяет получить достоверную информацию о поверхности исследуемых объектов совместно с информацией об их составе; степень дисперсности наночастиц определяли прямым методом просвечивающей электронной микроскопии и сравнивали с результатами расчета размера кристаллов по формуле Шеррера; магнитные характеристики (удельная намагниченность и коэрцитивная сила) определялись на вибрационном магнитометре LakeShore 7404 при температурах 100К и 300К. Новые процессы, разработанные на такой основе, обеспечат получение нанокристаллических порошков ферритов иттрия и лантана (с допированием) с прецизионно заданными характеристиками, относительно простыми, легко управляемыми и экономичными методами.



### ***Положения, выносимые на защиту***

- синтез нанопорошков феррита лантана, допированных  $\text{Cd}^{2+}$ , при использовании в качестве осадителя гидроксида калия, приводит к уменьшению степени допирования и проявлению ферромагнитных свойств;
- синтезированные в условиях модифицированного метода Печини с использованием гелеобразователей (этиленгликоль/глицерин) нанокристаллы феррита иттрия представляют собой орторомбическую и гексагональную модификации, магнитные характеристики которых определяются их соотношением;
- допирование ионами  $\text{Ni}^{2+}$  синтезированного методами соосаждения и глицин-нитратного горения  $\text{YFeO}_3$  позволяет управлять магнитными характеристиками ( $H_c$ ,  $M_s$  и  $M_r$ ) получаемых нанокристаллов при отсутствии магнитного насыщения в сильных полях;
- в процессе последовательного осаждения мультиферроиков  $\text{YFeO}_3\text{--CaVO}_3$  (B-Zr, Ti) возможно создание гетероструктуры «ядро-оболочка» – магнитомягкого ферромагнетика.

### ***Степень достоверности и апробация работы***

Работа выполнена на современном научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования: рентгеновская дифрактометрия (приборы EMPYREAN и Termo-scientific ARL X'tra), просвечивающая электронная микроскопия (прибор Libra 120 Carl Zeiss), локальный рентгеноспектральный микроанализ (прибор растровый электронный микроскоп JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250), сканирующая электронная микроскопия (прибор микроскоп Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором), измерение магнитных характеристик образцов ( $H_c$ , J) (прибор вибрационный магнитометр LakeShore 7404 при температурах 300K и 100K).

Самые значительные результаты представлены на международных и всероссийских конференциях:

IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2017); Национальный научный симпозиум «Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения» (Воронеж, 2018); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 2018); Всероссийская с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); IX Всероссийская конференция с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая (ФАГРАН-2021) «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021); XXIII Международная научно-практическая конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022)

#### ***Личный вклад автора***

В процессе сбора и анализа теоретической базы диссертационной работы Рыбалкиной Евгенией Игоревной самостоятельно обобщены и систематизированы значительные объемы информации. В представленной работе аргументированно обоснован выбор оптимальных условий и методик синтеза с сопутствующим анализом практических результатов: установление размера и функциональных характеристик объектов.

В рамках представленной работы автором проделана большая экспериментальная работа и получены новые результаты, существенно расширившие рамки поставленных задач.

Рыбалкина Евгения Игоревна является исполнителем гранта РФФИ № 20-33-90048 Аспиранты и 19-33-50104 мол\_нр

### ***Публикации***

По теме диссертации опубликовано 7 статей в российских рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, среди которых все опубликованные статьи в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, одна из которых в журнале второго квартиля Q2. Результаты эксперимента опубликованы в сборниках 8 научно-практических конференций всероссийского и международного уровня, на двух из которых доложено и обсуждено два доклада в устной форме.

### ***Структура и объем работы***

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Материал работы изложен на 175 страницах печатного текста, включая 62 таблицы и 66 рисунков. Библиографический список содержит 168 литературных источника.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Характеристика системы $Y_2O_3-Fe_2O_3$

Редкоземельные элементы (РЗЭ), образуют группу ферритов с общей формулой  $RFeO_3$  (где R – от La до Lu и Y) называются ортоферритами, кристаллическая решетка которых является орторомбической. Данные магнитные материалы находят свое применение для записи информации, СВЧ-техники, гибких и постоянных магнитов, магнитооптических устройств [5], наноэлектроники и феррофлюидов [6,7].

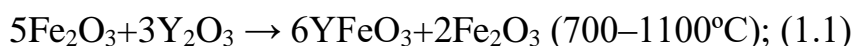
Ферритообразующие соединения представляют собой сложные твердые растворы, состоящие из оксидов: железа  $Fe_2O_3$  и трехвалентного (чаще двухвалентного и реже одновалентного) металла  $Me_2O_3$ ,  $MeO$  и  $Me_2O$ .

Синтез нанопорошков на основе сложных оксидов  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  и усовершенствование технологии получения этих материалов, прежде всего, опираются на фундаментальные исследования закономерностей в ряду «состав-структура-свойства».

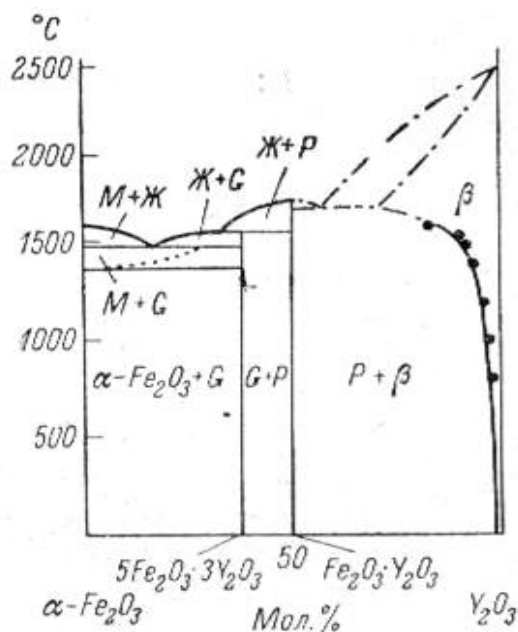
Синтез нанопорошков на основе сложных оксидов  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  и усовершенствование технологии получения этих материалов, прежде всего, опираются на фундаментальные исследования закономерностей в ряду «состав-структура-свойства».

На диаграмме состояния системы  $Y_2O_3 - Fe_2O_3$  [8] (рис. 1.1) наблюдается две фазы:  $YFeO_3$  со структурой перовскита и  $Y_3Fe_5O_{12}$  со структурой граната.

Образование феррограната-иттрия проходит в две стадии [9]:



Из фазовой диаграммы на рис.1.1 следует, что феррит-гранат характеризуется узкой полосой ферромагнитного резонанса при температуре  $>1300^\circ C$ . При недостатке железа в иттриевом гранате в виде второй фазы выделяется  $YFeO_3$ , а при избытке  $Fe_2O_3$  выделяется –  $Fe_2O_7$  (гематит) [10].

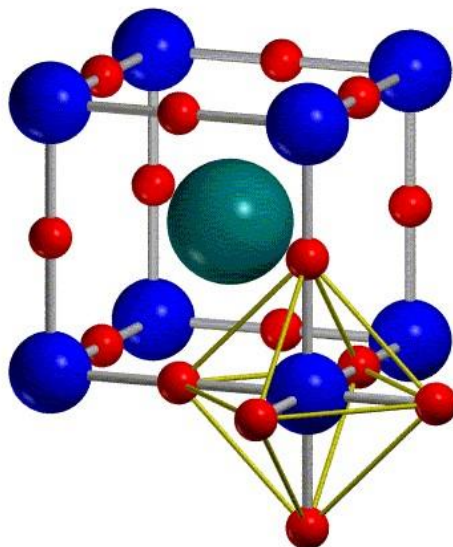


**Рис. 1.1** Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3 - Fe_2O_3$ : G –  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ; P –  $Y_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ; M –  $Fe_3O_4$ ;  $\beta$  – твердый раствор  $Fe_2O_3$  в  $Y_2O_3$  [10].

Иттриево-железистый гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  является наиболее известным представителем феррит-гранатов. К феррогранатам относят ферриты с кристаллической решеткой, изоморфной решетке природного минерала граната  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ .

В большинстве случаев ортоферрит иттрия  $YFeO_3$  кристаллизуется октаэдром  $FeO_6$  [11]. Элементарная ячейка состоит из четырех молекул с катионами  $Y^{3+}$ , расположенными в центре, а ионы  $Fe^{3+}$  октаэдрически координированы с шестью атомами кислорода (рис.1.2). Искажение решетки вызвано особенностями электронной конфигурации ионов и нарушением соотношения их размера [12].

Несмотря на centrosymmetric природу,  $YFeO_3$  относится к антиферромагнитным материалам [13], т. к. антиферромагнитное упорядочение ионов  $Fe^{3+}$  происходит при температуре Нееля  $\sim 640K-750K$  [13]. Из-за орторомбических искажений кристаллической структуры ортоферрит иттрия характеризуются высокой подвижностью ( $\sim 1 \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{А})$ ) и скоростью ( $\sim 20 \text{ км/с}$ ) доменных границ [14,15].



**Рис. 1.2** Структура перовскита  $\text{YFeO}_3$  [11].

Ортоферрит иттрия имеет множество важных практических свойств. В зависимости от особенностей порядка кристалла,  $\text{YFeO}_3$  может применяться в сенсорах, хранении информации, спинтронике и т.д. [16].

В зависимости от степени искажения октаэдров  $\text{FeO}_6$  в решетке  $\text{YFeO}_3$ , ортоферрит иттрия характеризуется антиферромагнитным порядком магнитных моментов или проявляет свойства слабого ферромагнетика [17]. Ортоферрит иттрия со структурой перовскита кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{3}m$  или  $R\bar{3}m$  [18], но последняя встречается значительно реже, чем первая. Слабые ферромагнетики могут проявлять эффект перестраиваемого обменного смещения [19]. Наряду со слабым ферромагнетизмом в нанокристаллическом  $\text{YFeO}_3$  обнаружен магнитоэлектрический эффект [20].

Еще более искаженная перовскитоподобная структура наблюдается для гексогональной фазы ортоферрита иттрия с пространственной группой  $R\bar{6}3/mmc$  (рис.1.3), в которой катионы  $\text{Fe}^{3+}$  окружены пятью атомами кислорода ( $\text{FeO}_5$ ), образуя тригонально-бипирамидальную координацию в  $h_2$ - $\text{YFeO}_3$  [21], а каждый атом Y координируется 12 анионами кислорода [22]. Многие соединения катиона железа (III) находятся в октаэдрической и редко в тетраэдрической среде [23]. Координационное число иттрия в этой структуре, с учетом ближайшего кислородного окружения, равно 6. Даже при

сильном искажении перовскитоподобной структуры, ортоферриту иттрия соответствуют пространственная группа  $P6_3cm$  ( $h_1$ - $YFeO_3$ ) [24]. В некоторых исследованиях [25] указывается на возможность обратимых фазовых переходов  $P6_3cm - P6_3/mmc$ , но это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

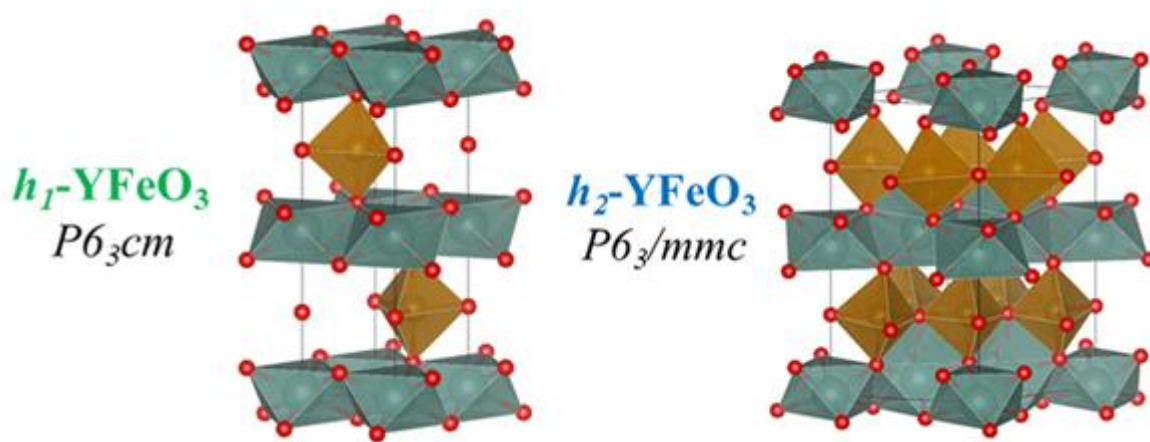


Рис. 1.3 Структура гексагонального  $YFeO_3$  ( $P6_3cm$  и  $P6_3/mmc$ ) [21].

Ортоферрит иттрия проявляет свойства не только антиферромагнетика, но и парамагнетика [26]. Ферромагнитные петли гистерезиса  $YFeO_3$  были получены до 300 К при том, что поле обменного смещения наблюдалось при 10 К в охлаждаемом поле исследуемого образца [27].

Методом квантового анализа [28] установлено, что точечные дефекты в  $YFeO_3$  приводят к смешанной валентности состояние Fe (т. е.  $Fe^{3+}/Fe^{4+}$ ), что способствует формированию ферромагнетизма. Выявлено, что при наличии дефекта в узлах Y, Fe и O происходит изменение в зарядово-валентном состоянии ионов Fe ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ ).

В [29] за счет суперобмена и взаимодействий Дзялошинского-Мория в кристалле  $YFeO_3$  со структурой перовскита ( $Pnma$ ) при использовании гидротермального метода спины Fe упорядочиваются антиферромагнитно при температуре Нееля 655 К со слабым ферромагнитным моментом. При насыщении петли поляризации при комнатной температуре (RT) и 77 К проявляется сегнетоэлектрический характер поликристаллических образцов.

Из чего можно заключить, что рассматриваемый феррит  $YFeO_3$  проявляет свойства мультиферроика, в котором одновременно проявляется слабый ферромагнетизм и сегнетоэлектрическое поведение.

Таким образом, в зависимости от структурной модификации ортоферрита иттрия его функциональные свойства могут кардинально различаться, что обеспечивает разнонаправленность потенциального использования материалов на их основе.

### ***1.1.2 Влияние способа синтеза на структуру, размер и свойства ортоферрита иттрия***

На изменение основных свойств феррита иттрия влияют установленные закономерности в ряду «способ синтеза-состав (с допированием и без него)-структура-степень дисперсности-свойства», которые позволяют установить механизм формирования нанокристаллических частиц.

Одним из вариантов золь-гель метода является химическое осаждение из раствора, которое активно используется для исследования ферритов РЗЭ различного состава и строения. Так, в [30] совместным осаждением хлоридов иттрия и железа (III) водным раствором аммиака получены нанокристаллы  $YFeO_3$ . Показано, что формирование нанокристаллов ортоферрита иттрия завершается при температуре  $750^\circ\text{C}$  и средний размер частиц не превышает 30 нм. При небольшом магнитном поле ( $H < 40$  кА/м) отмечен резкий рост намагниченности.

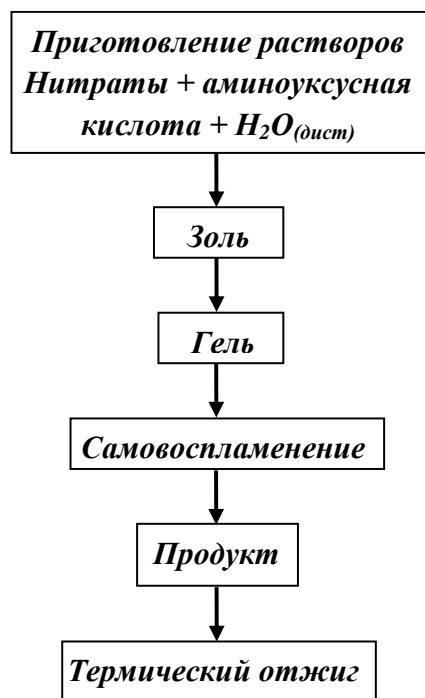
В литературе описано достаточно много методик [31] гидротермального синтеза различных ферритов редкоземельных элементов (РЗЭ). Например, в статье [32] для синтеза нанопорошка  $YFeO_3$  в гидротермальных условиях была выбрана методика, основанная на соосаждении  $Fe^{3+}$  и  $Y^{3+}$  водным раствором гидроксида натрия NaOH с последующей гидротермальной обработкой при  $200-400^\circ\text{C}$ . Размер синтезированных частиц  $YFeO_3$  составляет 55-60 нм (ОКР, расчет по формуле Шеррера), наличие оксида железа  $Fe_2O_3$  и гидроксикарбоната



иттрия  $Y_2(OH)_4CO_3$  объясняется воздействием атмосферного углекислого газа, образовавшегося из-за высокой реакционной способности гидроксида натрия с атмосферным  $CO_2$ .

По-видимому, для частиц порошкообразного продукта, синтезированного в условиях химического соосаждения, характерна высокая степень агломерации. Наиболее простым и эффективным способом снижения высокого уровня агломерации сложных оксидов является применение золь-гель метода, а, в частности, цитратного метода (метод Печини) или глицин-нитратный синтез (ГНС) [33–35], из которых второй активно применяется при синтезе различных РЗЭ [36, 37].

Типовая схема глицин-нитратного синтеза представлена на рис.1.4.



**Рис. 1.4.** Схема глицин-нитратного синтеза [38]

Так, например, в статье [34] исследованы процессы фазового перехода метастабильного ортоферрита иттрия ( $h\text{-}YFeO_3$ ) в его стабильную орторомбическую модификацию ( $o\text{-}YFeO_3$ ) методом глицин-нитратного горения. Средний размер кристаллитов ромбической и гексагональной модификации ортоферрита иттрия, рассчитанный по программе MAUD, имеет склонность к медленному росту по мере увеличения времени изотермической выдержки ( $610^\circ\text{C} \rightarrow 650^\circ\text{C}$ ): от  $27 \rightarrow 33$  нм и от  $6 \rightarrow 11$  нм

соответственно. Отмечено, что  $h\text{-YFeO}_3$  переходит в стабильную ромбическую модификацию вследствие перекристаллизации частиц до  $15\pm 5$  нм. В [39] отмечено отсутствие экзотермических эффектов, относящихся к образованию гексагонального ортоферрита иттрия  $h\text{-YFeO}_3$ , а также фазовых переходов из него в  $o\text{-YFeO}_3$ . Вероятно, подобное связано с достаточно малым значением теплового эффекта, а также их вероятным разложением промежуточных продуктов в результате термической обработки.

Исследование влияний органических прекурсоров (лимонная кислота, винная кислота, малоновая кислота и щавелевая кислота) на свойства ортоферрита иттрия в условиях золь-гель метода представлено в работе [40]. Сравнительная характеристика органических кислот (лимонная кислота, винная кислота, малоновая кислота и щавелевая кислота) показала, что лучшую воспроизводимость результатов обеспечивает лимонная кислота за счет уменьшения количества примесей оксида металла  $Y_2O_3$  при снижении температуры кристаллизации до  $450^\circ\text{C}$ .

Наряду с растворными методами «мягкой химии» активно развивается микроволновый синтез нанопорошков ферритов, в котором осаждение продукта реакции из раствора исходных компонентов проводят под воздействием микроволнового излучения [41]. В работе [42] рассмотрена микроволновая активация феррита иттрия в органической среде с последующим возгоранием, где ингибитором является поливиниловый спирт (ПВС), а мочевины выступает в роли гомогенного осадителя. Синтезированные образцы после 4-часового термического отжига при  $800^\circ\text{C}$  содержат чистую фазу  $YFeO_3$  (РФА). По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) размер частиц для «чистой» фазы  $YFeO_3$  составляет  $\sim 200$  нм. Фотокаталитическая активность проявляется примерно при  $\lambda = 600$  нм.

Таблица 1.1. Сравнительная характеристика методов синтеза феррита иттрия

| <i>Метод синтеза</i>               | <i>Режим отжига</i> | <i>Фазовый состав (РФА)</i>   | <i>Размер частиц, нм</i>                                   | <i>Магнитные свойства</i> |
|------------------------------------|---------------------|---|--|---------------------------|
| Химическое соосаждение [30]        | 750°C, 30 мин.      | Примеси отсутствуют   | 100-200 нм (ПЭМ)   | Слабый ферромагнетизм     |
| Гидротермальный метод [32]         | 200°C – 400°C, 3 ч. | Присутствуют примеси: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит), FeO(OH), Y <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> | от 55 ± 3 нм до 60 ± 3 нм (РФА, расчет по формуле Шеррера) | –                         |
| Глицин-нитратный синтез (ГНС) [34] | 650°C, 30-360 мин.  | YFeO <sub>3</sub> -o, YFeO <sub>3</sub> -h  | от 27 до 33 нм и от 6 до 11 нм (СЭМ)                       | –                         |
| Цитратный метод [40]               | 450°C, 850°C, 2 ч.  | Присутствуют примеси: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | Ярко выраженная агломерация (ПЭМ)                          | –                         |
| Микроволновый синтез [42]          | 400°C – 800°C, 4 ч. | Примеси отсутствуют при t <sub>отж</sub> =800°C   | ~ 200 нм (СЭМ)   | –                         |

Таким образом, методы, основанные на различных вариантах золь-гель синтеза, не требуют инертной атмосферы, строгого контроля температуры и времени отжига, а также удобен для синтеза многокомпонентных оксидных систем (см. табл.1.1).

В работе [43] синтезированы порошкообразные пигменты YFeO<sub>3</sub> с орторомбической и гексагональной структурой методом твердофазной реакции при низкой температуре нагрева через регулировку температуры прокаливанию. Выявлено, что для двух рассматриваемых модификаций (o-YFeO<sub>3</sub> и h-YFeO<sub>3</sub>) присутствуют различия в характеристиках отражения в ИК-области: для o-YFeO<sub>3</sub> отражательная способность равна 88.65%, а для h-YFeO<sub>3</sub> – 80.54%.

В связи с небольшой шириной запрещенной зоны (1.9–2.6 эВ) ортоферрит иттрия подходит для потенциального применения в качестве оптического материала [44]. Например, в работе [45] оптические измерения в условиях низкотемпературной твердофазной реакции показали, что ширина запрещенной зоны орторомбического YFeO<sub>3</sub> составляет около 2.4 эВ, что, в

свою очередь, означает способность материалов на основе ортоферрита иттрия сильно поглощать видимый свет.

Формирование более узкой оптической запрещенной зоны (1.96 эВ) гексагонального ортоферрита иттрия по сравнению с орторомбической  $\text{YFeO}_3$  обнаружено в [46]. Стоит отметить, что магнитные свойства орторомбического  $\text{YFeO}_3$  демонстрируют более улучшенные ферромагнитные свойства, имея  $M_m = 3.49 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  и  $H_c = 160 \text{ Э}$ , чем гексагональный ортоферрит иттрия при комнатной температуре магнитных измерений.

### ***1.1.3 Сравнительный анализ влияния двухзарядных допантов на свойства ортоферрита иттрия***

Допирование феррита иттрия двухзарядными катионами элементов ПА и ПВ групп ранее проведено в нашей лаборатории [47–50]. Показано, что магнитные характеристики исследуемых образцов прямым образом зависят от размера частиц и их способа получения. Кроме этого, мультифункциональные свойства исследуемых образцов зависят от природы / содержания допанта и дисперсности получаемого материала [51].

Например, некоторое различие в значениях ионного радиуса взаимозамещающих ионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и т.д.) (табл.1.2) приводит к изменению размера частиц и значений магнитных характеристик ( $H_c$ ,  $J$ ) в сторону их уменьшения. Таким образом, замещая катионы иттрия в решетке  $\text{YFeO}_3$  на двухзарядные катионы, можно получать ортоферрит иттрия с разнообразными магнитными свойствами, что существенно расширяет возможности применения подобных материалов, особенно при их использовании для изготовления различных устройств хранения информации и т. д. [52].

Как уже говорилось выше, регулировать структуру и свойства исследуемых материалов можно, меняя условия золь – гель синтеза, в том числе вводя на стадии приготовления золя необходимое количество допанта или органические модификаторы (ПАВ, стабилизаторы) [54].

Таблица 1.2. Ионные радиусы элементов по Шеннону (Shannon) [53]

| <i>Катион</i>    | <i>Ионный радиус, Å</i> |
|------------------|-------------------------|
| Fe <sup>4+</sup> | 0.585                   |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.65                    |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.69                    |
| Y <sup>3+</sup>  | 0.9                     |
| Cd <sup>2+</sup> | 0.95                    |
| Ca <sup>2+</sup> | 1                       |
| La <sup>3+</sup> | 1.032                   |
| Sr <sup>2+</sup> | 1.18                    |
| Ba <sup>2+</sup> | 1.35                    |

В условиях золь-гель синтеза по мере увеличения Ba<sup>2+</sup> от x=0 (чистый YFeO<sub>3</sub>) до x=0.1 удельная намагниченность (J) в поле 8 кЭ принимает максимальное значение 4 А·м<sup>2</sup>/кг при x=0.1, в то время, как коэрцитивная сила (H<sub>c</sub>) по мере роста содержания бария немонотонно уменьшается: 50 Э (x=0), 3200 Э (x=0.05), 1000 Э (x=0.1). Необходимо отметить, что наблюдается существование двух магнитных фаз в рамках одной химической фазы, т. е. качественный переход от магнитомягкого материала к магнито жесткому материалу [49].

Подобный переход наблюдается в работе [55], в которой рассмотрен ряд экспериментов по получению YFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4) в условиях метода соосаждения Y(III), Fe(III) и Mn(II) в горячей воде (t°≥90 °C) с КОН 5% в качестве осадителя. Из результатов следует, что по мере увеличения количества содержания допанта Mn<sup>2+</sup> размер кристаллитов склонен к уменьшению (23. 61 нм (x=0.1)÷22.95 (0.4) нм). Магнитное поведение исследуемых образцов характеризуются сложным поведением, поскольку осуществляется переход из магнитомягкого материала в магнито жесткий за счет того, что магнитные значения YFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>c</sub>, M<sub>r</sub>, M<sub>s</sub>) значительно выше, чем у недопированного YFeO<sub>3</sub>.

Тем же методом определено влияние цинкосодержащего компонента на магнитные свойства нанокристаллов ортоферрита иттрия [50], которое проявляется в увеличении значений J при охлаждении проб 100К от 0.714 (x=0.05 А·м<sup>2</sup>/кг) до 4.007 (x=0.4 А·м<sup>2</sup>/кг), в то время как для «чистого»

ортоферрит иттрия характерно уменьшение значений до  $0.113 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при  $100\text{К}$ , по сравнению с допированными образцами.

Поскольку для превращения золя в гель необходимо создать щелочную среду, то из веществ, позволяющих создать мягкую щелочную среду, наиболее подходящими представляются карбонаты или гидрокарбонаты. Например, авторами статьи [47] для осаждения ортоферрита иттрия ( $\text{YFeO}_3$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ) использовался водный раствор карбоната натрия, поскольку он позволяет создать наночастицы, размер которых не превышает  $30 \text{ нм}$  (ПЭМ). Сравнительный анализ магнитных свойств ортоферрита иттрия (с допированием и без него) указывает на различие значения намагниченности и коэрцитивной силы: намагниченность  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  и коэрцитивная сила выше, чем у недопированного  $\text{YFeO}_3$  ( $H_c=50 \text{ Э}$ ), синтезированного в тех же условиях, что и  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $H_c=3.21 \text{ Э}$ ).

Однако, возможен вариант улучшения намагниченности за счет замещения в перовските  $\text{YFeO}_3$  ионы иттрия на двухзарядный катион  $\text{Cd}^{2+}$  [56]. Поскольку ионный радиус  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r(\text{Cd}^{2+})=0.95 \text{ \AA}$ ) мало отличается от радиуса иттрия  $\text{Y}^{3+}$  ( $r(\text{Y}^{3+})=0.9 \text{ \AA}$ ) (см. таблицу 1), то за счет таких небольших различий можно повысить намагниченность  $\text{YFeO}_3$ , как это было продемонстрировано в работе [56]. С ростом содержания кадмия в магнитном поле  $640 \text{ кА/м}$  наблюдается монотонное увеличение удельной намагниченности в ряду:  $\text{YFeO}_3$  ( $0.041 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ )  $<$   $\text{Y}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$  ( $0.070 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ )  $<$   $\text{Y}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$  ( $0.098 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ )  $<$   $\text{Y}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{FeO}_3$  ( $0.132 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ )  $<$   $\text{Y}_{0.80}\text{Cd}_{0.20}\text{FeO}_3$  ( $0.163 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ).

Помимо использования карбонатов гидрокарбонатов в процессе перехода золь→гель возможно сочетание гидроксидов и карбонатов из растворов, как это продемонстрировано в статье [48], где дегидратацией и декарбонизацией совместно осажденных гидроксидов и карбонатов синтезированы нанопорошки  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x$  от  $0$  до  $0.3$ ). Замещение иттрия двухзарядным катионом кальция положительно влияет на магнитные свойства  $\text{YFeO}_3$ . Это обусловлено ростом удельной намагниченности с

ростом содержания кальция от  $0.070 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.1$ ) до  $0.148 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.3$ ), синтезированный в тех же условиях недопированный  $\text{YFeO}_3$  характеризуется более меньшим значением удельной намагниченности ( $0.049$ ) по сравнению с допированными образцами. Важно отметить, что коэрцитивная сила исследуемых образцов имеет тенденцию к уменьшению в ряду:  $3.66 \text{ кА/м}$  ( $x=0$ )  $> 3.36 \text{ кА/м}$  ( $x=0.1$ )  $> 3.32 \text{ кА/м}$  ( $x=0.2$ )  $> 2.84 \text{ кА/м}$  ( $x=0.3$ ).

Кроме механизма встраивания двухзарядных допантов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и т. д.) в решетку феррита иттрия в позицию иттрия возможен вариант замещения катионов в положение железа, как это показано в работе [57], где выбран  $\text{Co}^{3+}$ , замещающий  $\text{Fe}^{3+}$ . Такому выбору, по всей видимости, способствовали близкие радиусы ионов:  $r(\text{Fe}^{3+})=0.65 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}^{3+})=0.545 \text{ \AA}$ . При увеличении концентрации  $\text{Co}^{3+}$  наблюдается переход из магнитомягкого материала в магнито жесткий за счет увеличения магнитных характеристик ( $H_c$ :  $88.86 \text{ Э}$  ( $x=0.1$ )  $\rightarrow 781.46 \text{ Э}$  ( $x=0.5$ ),  $M_r$ :  $0.031 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.1$ )  $\rightarrow 0.268 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.5$ ) и  $M_s$ :  $0.413 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.1$ )  $\rightarrow 1.006 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.1$ )), которые обусловлены увеличением магнитокристаллической анизотропии за счет окисления небольшого количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ионы  $\text{Fe}^{4+}$  до компенсации заряда, вызванного появлением  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , что способствует проявлению ферромагнитного характера материала.

Поскольку магнитные свойства и степень дисперсности порошка ортоферрита иттрия находятся в тонкой взаимосвязи от условий химического соосаждения, то в таком случае авторами работы [58] рассмотрен альтернативный вариант растворного метода, в котором осаждение продукта реакции из раствора исходных компонентов проводят под воздействием микроволнового излучения и проведен сравнительный анализ магнитных свойств на основе недопированного  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{YCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . Установлено, что значения намагниченности в интервале магнитного поле от  $-10$  до  $10 \text{ А/м}$  образца  $\text{YCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  в несколько раз превышают значения «чистого»  $\text{YFeO}_3$ . Такое различие вызвано уширением петли гистерезиса за счет

увеличения энергии спин-орбитального взаимодействия. Тем же методом [59] установлено активирующее действие микроволнового излучения ортоферрита иттрия, допированного двухзарядным катионом  $Ni^{2+}$ . Для  $Ni_xY_{1-x}FeO_3$  (номинальное содержание никеля от 0 до 0.15) средний размер частиц (ОКР, расчет по формуле Шеррера) находится в пределах от  $193 \pm 5$  ( $x=0.05$ ) нм до  $216 \pm 3$  нм ( $x=0.15$ ), причем  $D_{ср} YFeO_3$  без его допирования составляет  $311 \pm 9$ . По данным метода локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА)  $Ni_xY_{1-x}FeO_3$  реальное содержание никеля меньше номинальной степени допирования ( $x_{max}=0.12$ ); магнитные измерения полученных материалов не проводилось.

**Таблица 1. 3.** Влияние условий синтеза на средний размер и магнитные характеристики феррита иттрия, допированного двухзарядными катионами, при повышении содержания допанта

| Катион         | Метод синтеза          | $x_{ном}$                 | $D_{ср}$ , нм   | $J$ в поле 640 кА/м, ( $A \cdot m^2/kg$ )  | $H_c$ , (кА/м)   |
|----------------|------------------------|---------------------------|---|--|--|
| $Sr^{2+}$ [47] | химическое соосаждение | 0; 0.2                    | $\sim 30$ нм  | Намагниченность в поле 7 кЭ<br>Намагниченность $Y_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3 >$ на 2 порядка, чем у $YFeO_3$                       | Увеличивается:<br>$50 \text{ Э} (x=0) < 3.21 \text{ кЭ} (x=0.2)$   |
| $Ca^{2+}$ [48] | химическое соосаждение | 0.1; 0.2; 0.3             | Уменьшается в ряду:<br>$46 \pm 1.0 (x=0) >$<br>$42.8 \pm 1.0 (x=0.1) >$<br>$34.2 \pm 0.9 (x=0.2) <$<br>$25.1 \pm 0.9$                                   | Увеличивается в ряду:<br>$0.070 (x=0.1) <$<br>$0.078 (x=0.2) <$<br>$0.148 (x=0.3)$   | Уменьшается в ряду:<br>$3.66 (x=0) >$<br>$3.36 (x=0.1) >$<br>$3.32 (x=0.2) >$<br>$2.84 (x=0.3)$  |
| $Ba^{2+}$ [49] | химическое соосаждение | 0; 0.05; 0.10             | Увеличивается в ряду:<br>$30 \pm 2 (x=0) < 50 \pm 1 (x=0.05) < 55 \pm 5 (x=0.10)$   | Увеличивается:<br>$0.1 (x=0) <$<br>$0.4 (x=0.05) <$<br>$4.0 (x=0.1) <$   | Немонотонно увеличивается в ряду:<br>$39.80 (x=0) <$<br>$254.72 (x=0.05) >$<br>$79.60 (x=0.1)$   |
| $Zn^{2+}$ [50] | химическое соосаждение | 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20 | Немонотонно уменьшается в ряду:<br>$60 \pm 6 (x=0) <$<br>$89 \pm 4 (x=0.05) >$<br>$88 \pm 3 (x=0.10) <$<br>$67 \pm 7 (x=0.15) >$<br>$50 \pm 4 (x=0.20)$ | Увеличивается в ряду:<br>$0.124 (x=0) <$<br>$0.182 (x=0.05) <$<br>$0.188 (x=0.10)$<br>$0.221 (x=0.15)$<br>$0.302 (x=0.20)$ | Немонотонно увеличивается в ряду:<br>$11.45 (x=0) >$<br>$11.26 (x=0.05) >$<br>$10.55 (x=0.10) <$<br>$16.28 (x=0.15) <$<br>$14.45 (x=0.20)$ |



|                       |                           |                                 |                               |   |   |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|---|
| Cd <sup>2+</sup> [56] | химическое<br>соосаждение | 0; 0.05;<br>0.10;<br>0.15; 0.20 | Уменьшается от<br>34 до 23 нм | Увеличивается<br>от 0.041 (x=0) до<br>0.163 (x=0.2) | Уменьшается<br>от 3.90 (x=0) до<br>1.75 (x=0.2) |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|---|

В качестве следующего этапа работа для допирования ферритов логично было выбрать переходный элемент с дефектной d-оболочкой, для которого, однако, наиболее характерно существование в степени окисления +2. При высокой температуре отжига перовскита YFeO<sub>3</sub>, замещенных никелем ( $t > 1000^\circ\text{C}$ ) ионы Ni<sup>2+</sup> могут окисляться до ионов Ni<sup>3+</sup> с радиусом ( $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$ ), что значительно меньше, чем у иона Fe<sup>3+</sup> ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$ ) [59]. При этом из-за сходства физико-химических свойств (представитель триады железа) и близости размерных параметров (см. табл. 1.2) никель ( $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ), вероятнее всего, должен занимать позиции Fe<sup>3+</sup> ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$ ) в решетке феррита иттрия в условиях последовательного осаждения и метода глицин-нитратного горения. Помимо вышесказанного, никель (II) образует комплексы с тетраэдрической и с плоской квадратной структурой, отличительная особенность которых заключается в довольно высоком вкладе орбитальной составляющей в величину магнитного момента [60]. В случае же тетраэдрических комплексов никеля (II) основные состояния орбитально выражены и именно они обуславливают орбитальный вклад в магнитный момент.

Таким образом, новизна и оригинальность работы заключается в установлении и обосновании замещения Ni<sup>2+</sup> на состав и размер частиц феррита иттрия, методах синтеза нанокристаллов феррита иттрия и сравнении влияния вышеуказанных факторов на магнитные характеристики нанокристаллов, а также в установлении возможности и параметров синтеза нанокристаллов феррита иттрия, одновременно содержащих стабильную орторомбическую и метастабильную гексагональную модификации.

### **1.2 Характеристика системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Диаграмма состояния системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относится к диаграммам с простой эвтектикой (рис. 1.5) [60]. Рассматриваются два соединения: орторомбический перовскит La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнито-плюмбита LaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, которые существуют при высоких температурах (порядка 1400°C).

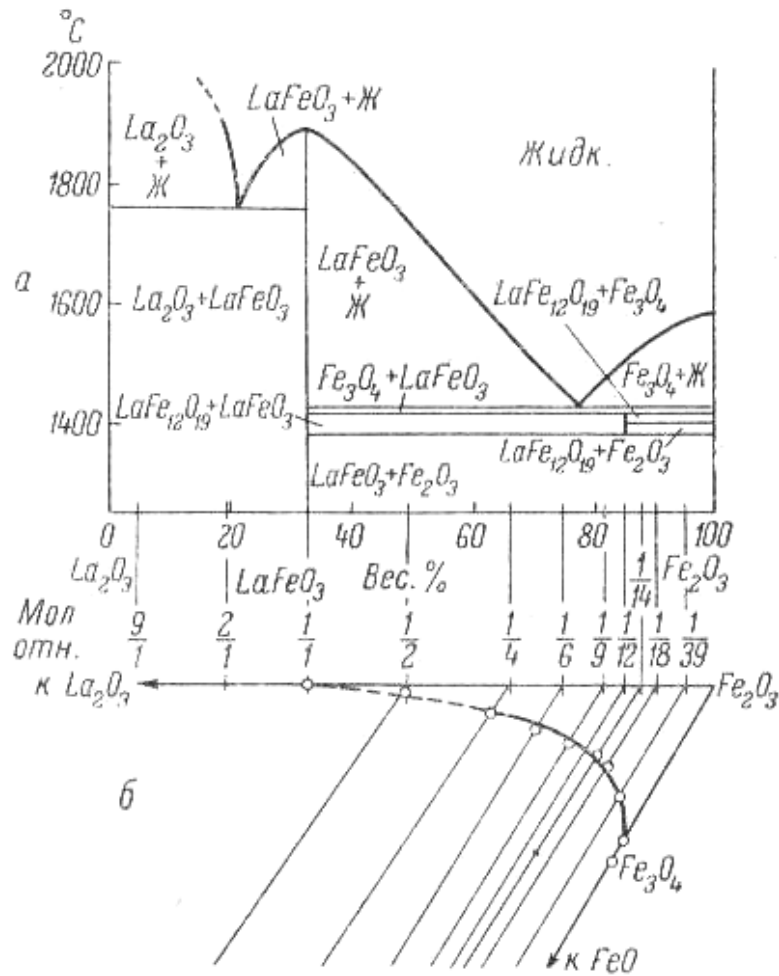
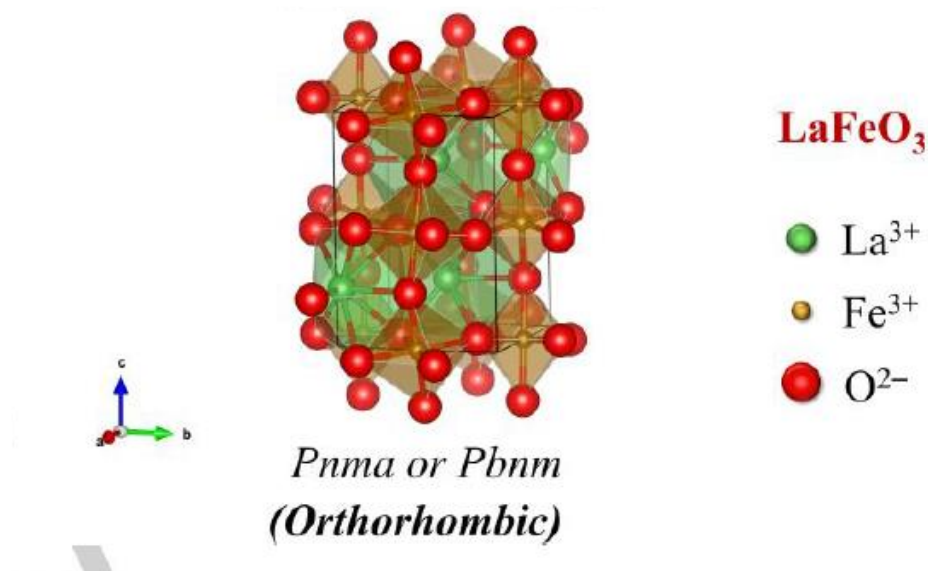


Рис. 1.5. Квазибинарная диаграмма системы  $\text{La}_2\text{O}_3$ —оксид железа (II) на воздухе

Ортоферрит лантана, как и многие представители РЗЭ, проявляет орторомбическую искаженную структуру перовскита с пространственной группой  $Pnmm$  [61] или  $Pnma$  [62] (рис.1.6), в зависимости от выбора системы координат. Октаэдрический наклон приводит к увеличению элементарной ячейки, в четыре раза превышающей объем кубической ячейки перовскита. В этой структуре ионы  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются в центрах слегка искаженных  $\text{O}^{2-}$  октаэдров, оси которых несколько зигзагообразны. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  антиферромагнитно связаны с шестью ближайшими соседями  $\text{Fe}^{3+}$ , где через угол  $\text{Fe-O-Fe}$  осуществляется суперобмен и проявляется антиферромагнитное упорядочение G-типа [61].

Наклон спинов  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает слабый ферромагнетизм в нанокристаллическом  $\text{LaFeO}_3$  [63]. Благодаря наличию как ферромагнитного, так и поляризационного упорядочения,  $\text{LaFeO}_3$  проявляет свойства однофазной мультиферроидной керамики.



**Рис. 1.6.** Искаженная структура перовскита  $\text{LaFeO}_3$  с пространственной группой  $Pnma$  или  $Pbnm$  [61].

Следует отметить, что тип спинового и зарядового состояния для фазы Феррит лантана может радикально меняться в зависимости от многих факторов: стехиометрии (наличие кислородных вакансий в решетке), температуры и внешнего давления [64]. Кроме того, орторомбический перовскит  $\text{LaFeO}_3$  характеризуется антиферромагнитными свойствами с высоким значением температуры Нееля ( $T_N=740^\circ\text{C}$ ) [65, 66]. Смешанная ионно-электронная проводимость, присутствующая в  $\text{LaFeO}_3$ , позволяет использовать данный материал в качестве магнитных сенсоров.

Интересная особенность материалов на основе  $\text{LaFeO}_3$  кроется в том, что они демонстрируют температурно-зависимую трансформацию, в котором направление антиферромагнитного упорядоченного спина совпадает с направлением суммарной намагниченности и также поворачивается на  $90^\circ$  [67]. Важно подчеркнуть, что  $\text{LaFeO}_3$  является полупроводниковым материалом  $p$ -типа и обладает отличной термической стабильностью, особенно в изменчивых окислительно-восстановительных условиях [68]

### *1.2.1 Влияние способа синтеза на структуру, размер и свойства ортоферрита лантана*

Существует большое разнообразие методов синтеза для изготовления нанокристаллического  $\text{LaFeO}_3$  и их выбор в основном зависит от ряда факторов, в том числе от доступности использования и дальнейшего функционального применения [68]. В этом разделе будут представлены наиболее часто используемые методы синтеза  $\text{LaFeO}_3$ : методы «мягкой химии», микроволновый, механохимический синтез и т. д.

В работе [69] сообщается об исследовании структуры, оптических и магнитных свойств наночастиц  $\text{LaFeO}_3$ , синтезированных методом полимеризованного комплекса. Наночастицы  $\text{LaFeO}_3$  были успешно получены прокаливанием прекурсора при различных температурах от  $750\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в течение двух часов. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было доказано, что все образцы  $\text{LaFeO}_3$  имели однофазный состав с орторомбической структурой. Размеры частиц находились в пределах  $44.5 \pm 2.4 - 74.1 \pm 4.9$  нм (РФА). По результатам оптической микроскопии было обнаружено, что происходит сильное поглощение в УФ и видимой областях спектра с небольшой шириной запрещенной зоны. Исследование магнитных свойств показало, что образцы  $\text{LaFeO}_3$  с наименьшим размером частиц ( $44.5 \pm 2.4$  нм) демонстрируют ферромагнитное поведение с намагниченностью  $0.1\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  при комнатной температуре (RT).

В статье [70] описывается получение ортоферрита лантана в условиях золь-гель синтеза с добавлением глюкозы в качестве комплексообразователя, где исследовано влияние мольных соотношений глюкозы на ионы металлов (глюкоза /  $\text{M}^{z+}$ ) на образование  $\text{LaFeO}_3$ . Установлено, что при соотношении глюкозы /  $\text{M}^{z+} = 3:5$  и  $3:10$  при  $500^\circ\text{C}$  синтезирован однофазный кристаллический  $\text{LaFeO}_3$  (РФА) с размером частиц  $\sim 30$  нм (ПЭМ). Однако,

при соотношении глюкозы /  $M^{z+} = 3:20$  получить беспримесный  $LaFeO_3$  ниже  $600^\circ C$  не удалось.

В [71] феррит лантана получен в условиях механохимического синтеза. Определено, что удельная поверхность синтезированного порошка  $LaFeO_3$  составляет более  $11 \text{ м}^2/\text{г}$ . Недостатками этого метода являются высокая температура ( $\sim 1000^\circ C$ ), длительная механическая обработка (120-240 мин) и технически сложное оборудование для синтеза нанопорошка в сравнении с простой технологией реализацией золь-гель метода (см. в табл.1.3).

Как например, авторами работы [72] синтезированы нанокристаллические порошки феррита лантана тремя низкотемпературными способами, такими как твердофазный синтез, золь-гель метод и распылительным пиролизом. Установлено, что фазовый состав порошков  $LaFeO_3$ , приготовленных всеми тремя низкотемпературными способами, характеризуется отсутствием примесных фаз (РФА) со средним диаметром частиц  $\sim 40 \text{ нм}$  (расчет по формуле Шеррера), размер которых согласуется с размером частиц, видимым на изображениях сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ( $80 \text{ нм}$ ). По результатам магнитных свойств установлено, что образцы  $LaFeO_3$  характеризуются более низкой температурой Нееля ( $T_N$ ), чем у порошка  $LaFeO_3$ , синтезированного в условиях твердофазной реакцией, демонстрируя достаточно низкую магнитную восприимчивость при низких температурах ( $< 750\text{K}$ ).

В рамках статьи [73] проведен сравнительный анализ двух методов (цитратный метод и метод соосаждения) по получению  $LaFeO_3$ . По результатам РФА установлено, что формирование основной фазы  $LaFeO_3$  без наличия примесей наблюдалась только в условиях цитратного метода при достаточно низкой температуре ( $\sim 450^\circ C$ ). Наночастицы  $LaFeO_3$ , синтезированные методом соосаждения, характеризуются «чешуйчатой» структурой с размером  $30\text{-}40 \text{ нм}$  (СЭМ), тогда как образцы  $LaFeO_3$ , полученные в условиях цитратного метода, характеризуются сферической формой с однородной структурой, имеющей распределение по размерам  $20\text{-}$

30 нм (СЭМ). Различие в методах синтеза способствует формированию тонких различий в структуре и морфологии исследуемых материалов.

Как отмечалось ранее, различные ПАВ и стабилизаторы благоприятно влияют на физико-химические свойства материалов, а именно, на состав, структуру и свойства [74]. Ярким тому примером является работа [75], в которой используется поливиниловый спирт в роли стабилизатора для формирования  $\text{LaFeO}_3$  в условиях золь-гель синтеза при различных режимах отжига: 600°C, 700°C, 800°C. Выбранные температурные режимы ( $t_{\text{отж.}}$ : 600°C–800°C) способствуют формированию однофазного порошка  $\text{LaFeO}_3$  без наличия примесей (РФА). По мере возрастания температуры (>600°C) наблюдается увеличение размера частиц от 18 до 30 нм (по Шерреру), что соотносится с результатами ПЭМ-изображений (30-40 нм). Измеренные магнитные характеристики снижаются по мере увеличения температуры отжига:  $H_c - 6.74$  (600°C) >  $1.74$  (800°C) кА/м;  $M_r - 0.10$  (600°C) >  $0.00308$  (800°C) А·м<sup>2</sup>/кг; а  $M_s - 1.18$  (600°C) >  $0.0123$  (800°C) А·м<sup>2</sup>/кг.

**Таблица 1.4.** Сравнительная характеристика методов синтеза феррита лантана

| <i>Метод синтеза</i>                   | <i>Режим отжига</i>         | <i>Фазовый состав (РФА)</i>              | <i>Размер частиц, нм</i> | <i>Магнитные свойства</i>         |
|--|-----------------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|
| Метод полимеризованного комплекса [69] | От 750°C до 1050°C, 2 часа. | Примеси отсутствуют                      | <100 нм (ПЭМ)            | Слабый ферромагнетизм             |
| Золь-гель [70]                         | 400–600°C, 2 часа.          | При 500°C примеси отсутствуют            | ~30 нм (ПЭМ)             | –                                 |
| Механохимический синтез [71]           | 200–1000°C, 120-240 мин.    | При помоле >120 мин. примеси отсутствуют | ~100 нм (СЭМ)            | –                                 |
| Твердофазный синтез [72]               | 1473 К, 20 ч.               | Примеси отсутствуют                      | 1000 нм (СЭМ)            | Высокая магнитная восприимчивость |
| Цитратный синтез [73]                  | 400°C, 450°C и 500°C, 4 ч.  | Примеси отсутствуют                      | 30–40 нм (СЭМ)           | –                                 |
| Химическое соосаждение [75]            | 600°C, 700°C и 800°C, 1 ч.  | Примеси отсутствуют                      | 30–40 нм (ПЭМ)           | Слабый ферромагнетизм             |

На основании вышепредставленных таблиц (табл.1.1 и 1.4) необходимо заключить, что фазовый состав, структура, дисперсность частиц и магнитные свойства нанопорошков ферритов иттрия и лантана существенным образом зависят от используемого метода (даже независимо от содержания примесей). Выбор того или иного метода синтеза нанопорошков обусловлен рядом требований, зависящих от свойств исходных материалов и экономического обоснования процесса.

### ***1.2.2 Сравнительный анализ влияния двухзарядных допантов на свойства ортоферрита лантана***

По многочисленным исследованиям [76–78] установлено, что при замещении трехвалентного катионами  $\text{La}^{3+}$  на двухвалентный катион металла ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и другие РЗЭ) модифицируется структура перовскита  $\text{LaFeO}_3$ , такая замена  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{LaFeO}_3$  на  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к структурным дефектам, которые являются результатом смешанно-валентного состояния металлов. Подобные структурные модификации обуславливают формирование теплых эффектов, изменяют каталитическую активность и повышают магнитосопротивление материала.

Например, при увеличении концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре  $\text{LaFeO}_3$ , синтезированного в условиях химического соосаждения с добавлением раствора аммиака в качестве реагента-осадителя [79], наблюдается искажение кристаллической решетки. Действительно, ионный радиус  $\text{Sr}^{2+}$  (1.18 Å) значительно больше, чем у  $\text{La}^{3+}$  (1.032 Å), значения которых перечислены в таблице 1.5. [53]. Основываясь на этом, при замещении катионов  $\text{La}^{3+}$  на двухвалентный  $\text{Sr}^{2+}$ , компенсация заряда происходит в кристаллической решетке, следовательно, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  с радиусом 0.645 Å окислились до  $\text{Fe}^{4+}$  с меньшим радиусом (0.585 Å) [53]. При этом наблюдается уменьшение намагниченности насыщения ( $M_s$ ), остаточной намагниченности ( $M_r$ ) и рост коэрцитивной силы ( $H_c$ ) в таком порядке:  $\text{LaFeO}_3$  ( $H_c=16.183$  кА/м) <  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$  ( $H_c=28.490$  кА/м) <  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  ( $H_c=138.928$  кА/м) <  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  ( $H_c=336.952$  кА/м) (где  $H_c$   $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  в

20 раз больше, чем  $H_c$  чистого  $\text{LaFeO}_3$ , следовательно, такие материалы относятся к магнитножесткими ферромагнетиками, что расширяет спектр их технического применения в роли постоянных магнитов для производства двигателей.

**Табл.1.5.** Соотношение ионных радиусов элементов по Шеннону (Shannon)

| <i>Катион</i>    | <i>Ионный радиус по Шеннону, Å [53]</i> |
|------------------|---|
| $\text{Cr}^{3+}$ | 0.615                                   |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 0.69                                    |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 0.74                                    |
| $\text{Cd}^{2+}$ | 0.95                                    |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 1                                       |
| $\text{La}^{3+}$ | 1.032                                   |
| $\text{Sr}^{2+}$ | 1.18                                    |
| $\text{Ba}^{2+}$ | 1.35                                    |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 0.645                                   |
| $\text{Fe}^{4+}$ | 0.585                                   |

Допирование ортоферрита лантана катионами  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r(\text{Ca}^{2+})=1 \text{ Å}$ ) [80], радиус которого меньше, чем у  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=1.032 \text{ Å}$ ) приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы  $H_c$  и увеличению удельной намагниченности  $J$ :  $J$  увеличивается от  $0.005 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ ) до  $0.021 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ ), а для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$   $H_c$  составляет  $5.17 \text{ кА/м}$ . Для других образцов не удалось определить значения  $J$  и  $H_c$  из-за погрешностей экспериментальных данных. Необходимо отметить, что ключевую роль в изменении магнитных свойств на основе  $\text{LaFeO}_3$ , допированного катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , играет искажение кристаллической решетки, вызванной разницей ионных радиусов  $\text{La}^{3+}$  и двухзарядного допанта ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) [79, 80].

Так, например, в условиях золь-гель синтеза  $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  с номинальной степенью допирования  $x_{\text{ном}}=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4$  [81], где радиус допанта  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r(\text{Zn}^{2+})=0.74 \text{ Å}$ ) значительно меньше, чем у катиона  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=1.032 \text{ Å}$ ), прослеживается немонотонное увеличение значений  $J$  и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) в магнитном поле  $1300 \text{ кА/м}$  при увеличении степени допирования в таком порядке:  $J$  при  $300\text{К}$  увеличивается



от  $0.188 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  ( $\text{La}_{0.90}\text{FeO}_{3.06}$ ) до  $0.245 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  ( $\text{La}_{0.81}\text{Zn}_{0.072}\text{FeO}_{3.04}$ ), а  $\chi$  изменяется от  $11.5 \times 10^{-6}$  ( $\text{La}_{0.90}\text{FeO}_{3.06}$ ) до  $15.3 \times 10^{-6}$  ( $\text{La}_{0.81}\text{Zn}_{0.072}\text{FeO}_{3.04}$ ).

Необходимо подчеркнуть, что введение двухзарядных катионов в решетку феррита лантана влияет не только на возникновение дефектов и характер магнитных свойств, но и на изменение размера кристаллитов [79–81]. Введение катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в решетку феррита лантана, синтезированных методом совместного осаждения, способствует увеличению среднего диаметра кристаллитов, рассчитанных по данным РФА, от  $58 \pm 6$  нм (недопированный  $\text{LaFeO}_3$ ) до  $132 \pm 2$  нм ( $\text{La}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{FeO}_3$ ), значения которых несколько завышены по сравнению с данными ПЭМ:  $D_{\text{ср}}$  для недопированного  $\text{LaFeO}_3$  –  $90 \pm 5$  нм, а для  $\text{La}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FeO}_3$  размер частиц не превышает 20-90 нм [81].

По аналогии с предыдущей работой для частиц  $(1-x)\text{LaFeO}_3 \cdot x\text{Ba}^{2+}$  с  $x_{\text{ном}}=0; 0.05; 0.075; 0.1$  прослеживается увеличение  $D_{\text{ср}}$  с ростом концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  в ряду [82]:  $25 \pm 4$  нм ( $x=0$ )  $\rightarrow$   $36 \pm 3$  нм ( $x=0.05$ )  $\rightarrow$   $38 \pm 3$  нм ( $x=0.075$ )  $\rightarrow$   $42 \pm 4$  нм ( $x=0.1$ ), что не соотносится с результатами ПЭМ (часть отдельных частиц имеют размер  $\sim 10$  нм, а крупные частицы характеризуются размером  $> 100$  нм). В связи с этим, синтезированные нанопорошки  $(1-x)\text{LaFeO}_3 \cdot x\text{Ba}^{2+}$  характеризуются сложной магнитной структурой, которая реализует переход  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  за счет разницы ионных радиусов  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=1.032 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r(\text{Ba}^{2+})=1.35 \text{ \AA}$ ) (см. табл. 1.6).

В работе [85] по мере содержания  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0-0.25$ ) средний размер кристаллитов ( $28.72$  нм ( $x=0$ )  $>$   $26.02$  нм ( $x=0.1$ )  $>$   $27.51$  нм ( $x=0.15$ )  $>$   $28.99$  нм ( $x=0.2$ )  $>$   $23.59$  нм ( $x=0.25$ )) и параметры решетки уменьшаются, как и значения магнитных характеристик ( $M_r$  и  $M_s$ ): от  $1.0 \times 10^{-2}$  ( $\text{LaFeO}_3$ ) до  $3.8 \times 10^{-4}$  ( $\text{LaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ ) и с  $0.24 \cdot 10^0$  ( $\text{LaFeO}_3$ ) до  $0.74 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{LaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ ), что, вероятно, связано с уменьшением размера частиц.

В работах [83, 84] рассматриваются особенности формирования  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , приготовленных прокаливанием при  $1200^\circ\text{C}$  и  $1100^\circ\text{C}$  соответственно механическим измельчением. По результатам

рентгеновской дифрактометрии присутствует ромбическая и кубическая модификация перовскита. В случае твердых растворов на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  размер области когерентного рассеяния –  $\sim 400 \text{ \AA}$  (при  $x=0.4$ ) Каталитическая активность образцов в модельной реакции окисления CO зависит от концентрации допанта ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).

Существенное влияние на магнитные свойства  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированного методом сжигания в растворе стеариновой кислоты, оказывает элемент Mn с переменной валентностью ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), как в работе [86], из-за двойного сверхобменного взаимодействия между  $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , неравновесное состояние которых по мере увеличения температуры ( $600^\circ\text{C}–750^\circ\text{C}$ ) способствует уменьшению  $H_c$  и  $M_r$  от 44.7 Э ( $600^\circ\text{C}$ ) до 95.1 Э ( $750^\circ\text{C}$ ) и от 1.7  $\text{A}\cdot\text{m}^2 / \text{кг}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) до 0.1 ( $750^\circ\text{C}$ ) соответственно, когда  $M_s$  по мере снижения температуры отжига достигает максимального значения – 13.5  $\text{A}\cdot\text{m}^2 / \text{кг}$  при  $600^\circ\text{C}$ .

Допирование ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке  $\text{LaFeO}_3$  трехзарядным катионом  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r(\text{Cr}^{3+})=0.615 \text{ \AA}$ ), ионный радиус которого значительно меньше ионного радиуса  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Fe}^{3+})=0.645 \text{ \AA}$ ), способствует усилению антиферромагнитных последовательных сверхобменных взаимодействий ( $\text{Fe–O–Fe}$  и  $\text{Cr–O–Cr}$ ), лежащих в основе ферромагнитных связей ( $\text{Cr–O–Fe}$ ), что приводит к ухудшению магнитных свойств  $\text{LaFeO}_3$ , а, в частности, уменьшению значений  $M_r$  и  $H_c$  до  $x = 0.3$  при 5 К, когда для образцов  $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при 300К наблюдается существенное увеличение  $M_r$  от 0.9  $\text{A}\cdot\text{m}^2 / \text{кг}$  до 0.1  $\text{A}\cdot\text{m}^2 / \text{кг}$  соответственно [87]

В случае допирования катиона  $\text{La}^{3+}$  одновалентным катионом  $\text{Na}^{1+}$  в структуре феррита лантана намагниченность  $M_r$  при 10 кЭ для  $x = 0.2$  достигает значения 2.11  $\text{A}\cdot\text{m}^2 / \text{кг}$ , что значительно выше тех результатов для  $\text{LaFeO}_3$ , полученными другими методами (см. табл.1.6) [88].

**Таблица 1. 6.** Влияние условий синтеза на средний размер и магнитные характеристики феррита лантана, допированного одно-двухзарядными и трехзарядными катионами, при повышении содержания допанта

| <i>Катион</i>         | <i>Метод синтеза</i>   | <i>x<sub>ном</sub></i>           | <i>D<sub>ср</sub>, нм</i>  | <i>J в поле 640 кА/м, (А·м<sup>2</sup>/кг)</i>  | <i>H<sub>c</sub>, (кА/м)</i>  |
|-----------------------|------------------------|----------------------------------|--|---|---|
| Sr <sup>2+</sup> [79] | химическое соосаждение | 0; 0.1; 0.2; 0.3                 | 50-100 нм (СЭМ)  | Уменьшается в ряду: 1.974 (x =0) > 0.220 (x =0.1) > 1.278 (x =0.2) > 0.572 (x =0.3)   | Увеличивается в ряду: 16.183 (x =0) < 28.490 (x =0.1) < 138.928 (x =0.2) < 336.952 (x =0.3)                                 |
| Ca <sup>2+</sup> [80] | химическое соосаждение | 0; 0.1; 0.2; 0.3                 | не превышает 70 нм (ПЭМ)   | Увеличивается в ряду: 0.005 (x =0.1) < 0.021 (x =0.3)   | 5.17 (x =0.3)   |
| Zn <sup>2+</sup> [81] | химическое соосаждение | 0; 0.05; 0.075; 0.10; 0.15; 0.20 | Немонотонно изменяется в ряду: 58±6 (x =0)< 149±2 (x =0.05)< 155±3 (x =0.075)> 110±5 (x =0.1)< 136±3 (x =0.15)> 123±2 (x =0.2) (расчет по Шерреру) | Немонотонно возрастает в ряду: 0.097 (x =0) < 0.135 (x =0.05) > 0.125 (x =0.075) < 0.207 (x =0.1) > 0.164 (x =0.15) < 0.181 (x =0.2)  | Увеличивается в ряду: 7.1 (x =0.1) < 16.7 (x =0.2)  |
| Ba <sup>2+</sup> [82] | химическое соосаждение | 0; 0.05; 0.075; 0.10             | Увеличивается в ряду: 25±4 (x =0) < 36±3 (x =0.05)< 38±3 (x =0.075)< 42±4 (x =0.1) (расчет по Шерреру)   | Изменяется немонотонно в ряду: 0.112 (x =0) >0.063(x =0.05)< 1.501(x =0.075)> 1.024 (x =0.1)  | Изменяется немонотонно в ряду: 300 (x =0) 275 (x =0.075) 90 (x =0.1)  |
| Ni <sup>2+</sup> [85] | химическое соосаждение | 0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25          | Уменьшается в ряду: 28.72 (x=0)> 26.02 (0.1) >27.51 (0.15)<28.99 (0.2) 23.59 (0.25) (расчет по Шерреру)  | <i>M<sub>s</sub>, А·м<sup>2</sup>/кг</i><br>Уменьшается в ряду: 0.24 ×10 <sup>0</sup> (x=0) > 15.7·×10 <sup>-4</sup> (0.1) > 21.1·×10 <sup>-4</sup> (x=0.15) > 20.2·×10 <sup>-4</sup> (x=0.2) > 0.74·×10 <sup>-4</sup> (x=0.25) | Увеличивается от 42.53 Э (x =0) до 160.76 Э (x =0.25)   |
| Mn <sup>3+</sup> [86] | метод сжигания         | 0.1                              | Немонотонно увеличивается по мере возрастания t <sub>отж.</sub> : 5–25 (650°C) > 20.9 (700°C) < 26.1 (750°C)                                       | <i>M<sub>r</sub>, А·м<sup>2</sup>/кг</i><br>Уменьшается в ряду: 1.7 (600°C)≥1.7 (650°C)>0.9 (700°C)>0.1   | Увеличивается по мере возрастания t <sub>отж</sub> в ряду: 44.7 Э (600°C) < 48.1Э (650°C) < 78.7 Э (650°C) < 95.1 Э (700°C) |

|                       |                 |                  |   |  |       |
|-----------------------|-----------------|------------------|---|--|-------|
| Cr <sup>3+</sup> [87] | цитратный метод | 0; 0.1; 0.3; 0.5 | Уменьшается в ряду: 57 (x=0) < 49 (x=0.1) < 39 (x=0.3) < 31 (x=0.5) | $M_r, A \cdot m^2 / kg$  | 70 кЭ |
|                       |                 |                  |   | Увеличивается в ряду: 0.6 (x=0) < 0.65 (x=0.1) < 0.9 (x=0.3) < 0.1 (0.5) |       |
| Na <sup>+</sup> [88]  | цитратный метод | 0; 0.1 и 0.2     | Уменьшается в ряду: 23.8 (x=0) < 22.1 (x=0.1) < 21.5 (x=0.2)        | $M_r, A \cdot m^2 / kg$  | 10 кЭ |
|                       |                 |                  |   | Увеличивается в ряду: 0.04 (x=0) < 0.28 (x=0.1) < 2.11 (0.2)             |       |

Таким образом, допирование феррита лантана одно-двухвалентными и трехзарядными катионами приводит к уменьшению размера частиц, искажению кристаллической решетки и образованию принципиально новых материалов на их основе, проявляющих различные магнитные свойства. В результате чего, расширяется диапазон применения твердофазных нанообъектов на основе ферритов иттрия и лантана (с допированием и без него) в современной промышленности для создания постоянных магнитов.

Из рассмотренных допантов переходных элементов, таких как Zn, Ni, Mn и т. д., именно Cd<sup>2+</sup> по своим физико-химическим свойствам должен занимать места лантана в перовскитоподобной структуре (табл.1.8), поскольку имеет заверченный d – электронный уровень. Размерная разница в данном случае не превышает допустимую норму, т.е. кадмий может встраиваться на место лантана (0.95 Å для Cd<sup>2+</sup> и 1.032 Å для La<sup>3+</sup>), в отличие, например, от цинка, для которого соответствующий механизм допирования весьма сложен [81].

Вследствие заполненности d-уровней у Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>, в их комплексных соединениях отсутствует эффект стабилизации полем лиганда. Из чего можно заключить, что стереохимия их соединений определяется исключительно размерами ионов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Влияние размера иона делает более вероятным для Cd<sup>2+</sup>, чем для Zn<sup>2+</sup>, предположение о координационном числе, равном шести [60, 89–91]. Комплексы Cd<sup>2+</sup> диамагнитны за счет взаимной

скомпенсированности магнитных моментов всех электронов атома, также в комплексных соединениях  $\text{Cd}^{2+}$  отсутствует эффект стабилизации полей лиганда в следствие заполненности d-уровней. Поэтому воздействие кадмия на характеристики основной фазы  $\text{LaFeO}_3$  при допировании заметно отличается от такового для цинка, что и установлено в настоящей работе.

#### *Выводы по главе*

Нанокристаллические ферриты на основе иттрия и лантана обладают уникальными мультиферроидными свойствами, которые проявляются в одновременном сочетании сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения, что позволяет их применять в различных устройствах, такие как магнитные датчики, высокочастотные устройства.

В сопоставлении с литературными данными можно предположить, что допирование  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{YFeO}_3$  катионами  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  соответственно приведет к формированию новых магнитных материалов с улучшенными свойствами. Поэтому целью настоящей работы стал синтез допированных нанокристаллических ферритов иттрия и лантана с использованием одностадийных и двухстадийных методов: золь-гель, химического соосаждения, а также методы растворного горения: модифицированный метод Печини и глицин-нитратный метод, их характеристика и определение влияния типа допанта, состава, размеров наночастиц ферритов иттрия и лантана на структуру и магнитные свойства образцов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ДИАГНОСТИКИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

### 2.1. Методика синтеза нанопорошков $La_{1-x}Cd_xFeO_3$

#### 2.1.1 Одноэтапный синтез допированных $Cd^{2+}$ наночастиц феррита лантана

В случае допирования феррита лантана катионами кадмия выбор сделан на основании сопоставления с известными результатами по допированию ферритов катионами IIА и IIВ групп (табл. 1.6).

По своим физико-химическим свойствам кадмий должен занимать места лантана в перовскитоподобной структуре, что согласуется с небольшой разницей в ионных радиусах катионов  $0.95 \text{ \AA}$  для  $Cd^{2+}$  и  $1.032 \text{ \AA}$  для  $La^{3+}$ . Данная ситуация нетипична для ближайшего аналога кадмия в Периодической системе, – амфотерного цинка[81]. Ориентируясь на полученные результаты по допированию феррита иттрия кадмием [56], рассмотрено аналогичное исследование по ферриту лантана, как продолжение предыдущего.

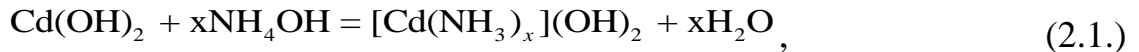
В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: 1) нитрат лантана (III) 6-ти водный  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ХЧ); 2) нитрат железа (III) 9-ти водный  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ХЧ); 3) нитрат кадмия (II) 4-х водный  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Ч); 4) гидроксид калия КОН (ХЧ). При синтезе ортоферрита лантана, допированного  $Cd^{2+}$ , концентрации ионов  $Cd^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  вычисляли в соответствии с требуемой стехиометрической пропорцией:  $La^{3+} : Cd^{2+} : Fe^{3+} = (1-x) : x : 1$ , где  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ .

Массы исходных навесок рассчитывали, исходя из общего объема, равного 400 мл. Концентрация раствора – 0.0025 М.

В 400 мл кипящей воды добавляли нитраты солей  $Fe(NO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$  и  $Cd(NO_3)_2$  и нагревали. Данный раствор кипятили ещё 4–5 минут до приобретения коричнево-красного оттенка и охлаждали до комнатной

температуры. Далее добавляли при непрерывном перемешивании осадитель – КОН в количестве, достаточном для полного осаждения компонентов.

Выбор осадителя в случае синтеза наночастиц  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  обусловлен тем, что катион кадмия образует комплексы (2.1) при добавлении раствора аммиака.



где  $x = 1 \div 6$ .

В работе [56] при совместном осаждении катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  раствором гидрокарбоната натрия образуются многофазные образцы, а с использованием КОН (~1 г) возможно получение однофазных.

Затем продукт отфильтровывали, высушивали на воздухе и отжигали при  $T=950^\circ\text{C}$  в течение часа. Такой режим термического отжига был заимствован в работе[92].

### ***2.1.2 Двухэтапный синтез допированных $\text{Cd}^{2+}$ наночастиц феррита лантана***

Использование второго подхода для синтеза феррита лантана в условиях двухстадийного метода химического осаждения применяли с целью формирования наноразмерного слоя углерода («оболочка») в порошках, состоящих из кристаллического наноразмерного ортоферрита лантана («ядро»), допированного двухзарядным катионом  $\text{Cd}^{2+}$ . Дальнейшее наращивание на эти наночастицы углеродной оболочки однозначно не удалось подтвердить, поскольку данные ЛРСМА по этому элементу трудно считать корректными, потому что углерод в любом случае будет присутствовать из-за невысокого вакуума в камере электронного микроскопа, где находится образец. Однако, некоторая модернизация нашей методики может позволить получить частицы «кристаллическое «ядро»  $\text{LaFeO}_3$ с углеродной «оболочкой»», которые можно применить в медицине для адресной доставки лекарственных препаратов, интенсификации процесса поглощения и испускания энергии люминесцентными частицами, биологии и каталитической химии [93, 94].

Соосаждение вели так же, как в одноэтапном синтезе, только двухэтапный синтез заключался в трансформации органических компонентов, таких как глицерин  $C_3H_5(OH)_3$  (ЧДА), этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$  (ЧДА), винная кислота  $C_4H_6O_6$  (ЧДА), а также лимонная  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (ХЧ) с целью формирования «оболочки» из наноразмерного слоя углерода с последующим добавлением в систему, содержащую синтезированное «ядро» феррита лантана.

Образцы  $LaFeO_3$  с концентрацией  $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$  диспергировали в ультразвуковой ванне ВУ – 09 – «Я-ФП» - 02 в течение 15 и 30 минут в воде, так как она является универсальным растворителем для используемых нами веществ. В полученный раствор вводили органические прекурсоры, исходя из стехиометрических соотношений компонентов при сумме их концентраций (n): 1)  $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O)=1 + C_2H_4(OH)_2$ ; 2)  $n(C_4H_6O_6)=1 + C_3H_5(OH)_3$ ; 3)  $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O)=2 + C_2H_4(OH)_2$ ; 4)  $n(C_4H_6O_6)=2 + C_3H_5(OH)_3$  при постоянном перемешивании с использованием механической мешалки, скорость которой составляет 3000 оборотов в минуту. Синтезированный гель отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при  $50^\circ C$  в течение 30 минут.

## **2.2 Синтез нанокристаллических порошков на основе $YFeO_3$**

Синтез ортоферрита иттрия проводили двумя способами: 1) модифицированный метод Печини; 2) совместное осаждение.

Синтез образцов ортоферрита иттрия в условиях модифицированного метода Печини качественно отличается от получения порошков  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ , допированных  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  соответственно, последовательным осаждением. Существенное отличие модифицированного метода Печини заключается в использовании органических компонентов (винная кислота, этиленгликоль/ глицерин).

При проведении синтеза главными компонентами, кроме дистиллированной воды, являлись следующие реактивы: 1) нитрат железа



(III) 9-тиводный  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Ч), нитрат иттрия 6-тиводный  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ), винная кислота  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (ЧДА), этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (ЧДА), глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  (ЧДА).

### ***2.2.1 Методика синтеза нанокристаллов $\text{YFeO}_3$ в условиях модифицированного метода Печини.***

Классический метод Печини основан на образовании хелатных комплексов с несколькими катионами в результате взаимодействия оксикислот (лимонная кислота) с многоатомными спиртами в водном растворе [95]. Таким характеристикам удовлетворяет и винная кислота, которая за счет карбоксильных групп  $(-\text{COOH})_2$  и  $(-\text{OH})_2$  используется в качестве хелатообразующего агента (комплексообразователя) [96]. В нашем случае, модифицированный метод Печини отличается от традиционного добавлением винной кислоты в исходную смесь, содержащую нитраты солей и гелеобразователь (этиленгликоль или глицерин), с последующим выпариванием раствора до достижения порошкообразного продукта.

Синтез ортоферрита иттрия осуществляли согласно следующей методике: в 200 мл дистиллированной воды растворяли  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Ч) и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (ЧДА). Массы рассчитывали, исходя из стехиометрических соотношений компонентов при оптимальной концентрации растворов 0.003 моль/л:  $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:1$  и  $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ . С целью достижения однофазности сложнооксидного продукта в реакционную смесь добавляли гелеобразователи, которые, в свою очередь, обладают определённой совокупностью поверхностно-активных свойств и обеспечивают равномерное распределение ионов металлов в прекурсор [97]. Глицерин (ЧДА) и этиленгликоль (ЧДА) использовали в роли гелеобразователей. Раствор кипятили в течение 2 часов, после чего происходило самовоспламенение исходных реагентов с участием винной кислоты. Полученные порошки отжигали при  $T=800^\circ\text{C}$  в течение 60 минут, что теоретически должно способствовать удалению избытка углерода,

образовавшегося в результате термодеструкции органических компонентов (винная кислота, этиленгликоль/глицерин). Согласно [98], должна преобладать орторомбическая модификация, однако температура отжига не настолько высока, чтобы исключить и образование гексагональной. Дальнейшее увеличение температуры или времени отжига нежелательно, так как приводит к укрупнению размера частиц и их агломерации.

### **2.2.2 Методика синтеза нанокристаллов $YFeO_3$ в гидротермальных условиях**

Анализ влияния гидротермальных условий синтеза на состав и размеры наночастиц проводили на основании двух серий эксперимента по получению нанокристаллитов  $YFeO_3$ .

**I серия.** Оптимальной концентрацией для прекурсоров является 0.008 моль/л.

Исходные вещества:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Их массы рассчитывали по формулам:

$$v = 0.008 \cdot 0.5 = 0.004$$

$$m(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 0.004 \cdot (55.84 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 9 + 9 \cdot 18) = 0.004 \cdot 403.84 = 1.615 \text{ г}$$

$$m(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 0.004 \cdot (89 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 9 + 12 + 6 \cdot 16) = 0.004 \cdot 383 = 1.532 \text{ г}$$

Растворы нитратов железа (III) и иттрия растворяли в дистиллированной воде общим объемом 500 мл, затем кипятили до приобретения красно-коричневого оттенка. К охлажденной системе при постоянном перемешивании механической мешалки (скорость – 3000 оборотов в минуту) добавляли следующие водные растворы  $NaHCO_3$ ,  $NaOH$  и  $NH_4OH$  в качестве осадителей. Их массы рассчитывали по формулам:

$$m(NaHCO_3) = 0.004 \cdot 2 \cdot 1.5 \cdot 1.3 \cdot 84.01 = 1.3105 \text{ г}$$

$$m(NaOH) = 0.004 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1.5 \cdot 39.997 = 1.24$$

$$V_{\text{ра-ра}}(NH_4OH) = 0.004 \cdot 17.03 / 0.14 \cdot 0.77 = 0.7 \text{ мл } (\rho(NH_3) = 0.77 \text{ при н.у.})$$

Синтезированные таким образом осадки высушивали на воздухе и затем отжигали при температуре при  $T = 750^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. Выбранный параметр термического отжига является подходящим для

образования однофазного продукта ортоферрита иттрия со структурой перовскита, дальнейшее повышение температуры  $T \geq 800^\circ\text{C}$  способствует формированию агломерированных частиц крупной формы.

**II серия.** Соосаждение вели так же, как в серии 1, только без термического отжига образцов и с последующим гидротермальным синтезом. Гидротермальную обработку нанопорошков ортоферрита иттрия с добавлением различных осадителей проводили при температуре  $240^\circ\text{C}$  и продолжительности изотермической выдержки 24 ч. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду.

Для создания сложнооксидных систем, таких как  $\text{YFeO}_3$ , капсулированных в углеродную оболочку, данный метод является одним из наиболее удобных и технологичных. Он не требует сложного оборудования или высоких энергозатрат, в тоже время позволяя синтезировать порошки с широким спектром составов и свойств. По этой причине для формирования нанопорошков ортоферрита иттрия с углеродной оболочкой нами была разработана методика получения образцов, синтезированных с использованием органических прекурсоров.

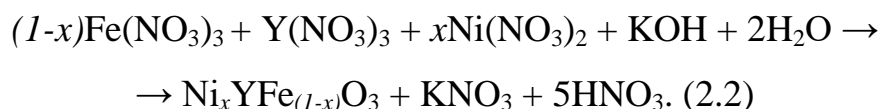
### ***2.2.3 Методика формирования частиц $\text{YFeO}_3$ , допированного $\text{Ni}^{2+}$ , в условиях последовательного осаждения.***

Для допирования феррита иттрия выбран переходный элемент с дефектной d-оболочкой, для которого характерна степень окисления +2. Двухзарядный катион никеля встраивается в положение железа (III) в решетке феррита иттрия по причине близких радиусов ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , следуя системе радиусов по Шеннону [53]:  $0.69 \text{ \AA}$  для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $0.65 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}^{3+}$ , что значительно меньше значения атомного радиуса иона  $\text{Y}^{3+}$  ( $0.90 \text{ \AA}$ ) (см. табл.1.3).

Синтез образцов на основе феррита иттрия, допированного  $\text{Ni}^{2+}$ , осуществляли на основе методики, которая опробована нами в статье [99]. Исходные нитраты  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в дистиллированной воде, затем полученный раствор кипятили и

охлаждали раствор до комнатной температуры (25-30°C). При непрерывном перемешивании в сформированную таким образом систему добавляли 5%-ный водный раствор KOH в количестве, необходимом для полного осаждения катионов. Осаждение золя (ортоферрита иттрия) поддерживали при Ph, равном 7.

Показано, что осаждение ортоферрита иттрия происходит при pH=7.



Концентрацию ионов никеля и железа рассчитывали по стехиометрическому соотношению :  $\text{Y}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : x : (1-x)$ , где  $x$  (номинальная степень допирования) = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3 и 0.5.

Приготовленные нанопорошки отфильтровали на вакуум-филт্রে и высушивали при комнатной температуре, затем подвергали термической обработке при  $T=800^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Данный параметр термического отжига выбран на основании работы [55].

#### **2.2.4 Методика формирования частиц $\text{YFeO}_3$ , допированного $\text{Ni}^{2+}$ , в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения**

Методика синтеза нанокристаллов состояла в следующем. В 200 мл дистиллированной воды растворяли  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Кипячение продолжалось 120 минут. В раствор нитратов металлов, помимо глицина (аминоуксусной кислоты), вводили этиленгликоль или глицерин. Количество гелеобразователя изменяли в зависимости от основных компонентов G/N от 1 до 2, которое определяли по формуле (2.3)

$$G/N = n_{\text{глицин}} / n_{\text{NO}_3^-} \quad (2.3), \text{ где } G/N - \text{отношение количества молей}$$

глицина к сумме количества молей нитрат-ионов в нитратах иттрия и железа

После термического нагрева сформированного геля происходит самовоспламенение смеси (экзотермическая реакция) при участии глицина, затем полученные порошки отжигали в муфельной печи при  $T=800^\circ\text{C}$ , 60 60

минут. При указанном параметре термического отжига, рассмотренном в [99], формируются порошки  $YFeO_3$  с высокой степенью кристалличности. Там же показано, что в этих условиях происходит образование однофазного продукта ортоферрита иттрия со структурой перовскита с размерами частиц, не превышающие 160 нм. Дальнейшее увеличение температуры и времени отжига нежелательно, так как это приводит к укрупнению частиц и их агломерации.

### **2.3. Формирование нанопорошков мультиферроиков гетеросистемы $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$ последовательным осаждением**

Создание наночастиц типа «ядро-оболочка», состоящих из магнитного «ядра» ( $YFeO_3$ ) и сложной функциональной «оболочки» ( $CaZrO_3$  и  $CaTiO_3$ ), является актуальным направлением в химии и материаловедении [101–104]. В этих материалах удалось объединить уникальные свойства, к которым относятся спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект [105–109].

Золь-гель метод также применим для синтеза композитных наночастиц со структурой «ядро-оболочка». Совместное осаждение из раствора является фактически частным случаем золь-гель метода, содержащего соответствующие прекурсоры [110]. В данной работе использовали методику синтеза ортоферрита иттрия, разработанную авторами работы [30], и модифицированную нами технологию получения титаната кальция из алкоксида титана (прекурсор –  $TiCl_4$  (ХЧ)) [108].

При проведении синтеза главными компонентами, кроме воды, являлись следующие реактивы:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Ч),  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ХЧ),  $NaHCO_3$  (ХЧ),  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Ч),  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (ЧДА),  $Na_2CO_3$  (ХЧ),  $TiCl_4$  (ХЧ).

Формирование наночастиц  $YFeO_3-CaZrO_3$  и  $YFeO_3-CaTiO_3$  со структурой «ядро-оболочка» проводили последовательным осаждением в два этапа:

**I серия.** Синтез «ядра» ортоферрита иттрия

Формирование «ядра» ортоферрита иттрия проводили по аналогии с 1 этапом гидротермального метода, однако использовали больший объем дистиллированной воды для растворения солей нитратов железа (III) и иттрия, а именно, 400 мл. Из всех осадителей предпочтение отдано гидрокарбонату натрия, поскольку он позволяет создать наночастицы с размером <100 нм [111]. Необходимо отметить, что в образцах на основе  $YFeO_3$  при использовании сильного избытка раствора гидроксида калия (натрия) в роли осадителя наблюдается склонность частиц к самопроизвольной агломерации, размер которых  $>193 \pm 5$  нм (ОКР, расчет по формуле Шеррера) [59].

### **II серия.** Формирование «оболочки»: цирконат кальция.

Для анализа фазового состава и размера синтезированных частиц осаждение цирконата кальция осуществляли двумя способами.

**Первый способ** заключался в осаждении компонентов «оболочки» на предварительно синтезированные наночастицы  $YFeO_3$  в качестве центров осаждения. Для этого полученный на первом этапе порошок ортоферрита иттрия диспергировали в ультразвуковой ванне ВУ – 09 – «Я-ФП» - 02 в течение 15 и 30 минут. В качестве растворителей использовали изобутиловый спирт (ИБС) и воду. В сформированный таким образом раствор вводили прекурсоры, содержащие нитраты кальция и цирконила, по каплям с постоянным перемешиванием механической мешалкой со скоростью 3000 об./мин., для равномерного распределения частиц гидроксидов и уменьшения степени их агломерации.

$$m(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O) = 0.0032 \cdot (40.08 + 2(14 + 48) + 72) = 236.08 \cdot 0.0032 = 0.755 \text{ г}$$

$$m(ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O) = 0.0032 \cdot (91.22 + 16 + 124 + 36) = 0.0032 \cdot 267.22 = 0.855 \text{ г}$$

Затем добавляли осадитель ( $Na_2CO_3$ ) до образования гелеобразного осадка. Синтезированный гель отфильтровывали, сушили на воздухе при комнатной температуре и затем отжигали при температуре 1000 °С в течение двух часов ( $CaZrO_3$ ). Ранее в работе, проведенной в нашей лаборатории [92],

было установлено, что отжиг при температуре 1000 °С в течение трех часов способствует излишней агломерации частиц. Таким образом, выбранные параметры синтеза представляются оптимальными с точки зрения состава и структуры нанопорошков.

**Второй способ** соосаждения «оболочки» вели так же, как и в предыдущем случае, но перед соосаждением к сформированным наночастицам ортоферрита иттрия, в момент диспергирования ультразвуком в воде, добавляли 200 мл водного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) – Pluronic® P-123 (M=5800 г/моль). Соотношение реагентов составило:  $n(Y^{3+}):n(Fe^{3+}):n(\text{Pluronic}^{\circledR} \text{ P-123}) = 1:1:1$  по массе. В качестве ПАВ был выбран неионогенный полимерный ПАВ – Pluronic® P-123. По сравнению с наиболее распространенными ионогенными, в первую очередь – анионными ПАВ, отличается другим механизмом стабилизации, в виду низкого заряда молекул ПАВ преобладает структурно-механический фактор стабилизации (вокруг частиц образуются рыхлые «сетки», которые препятствуют их слипанию). Необходимо отметить, что полимерные ПАВ, в отличие от низкомолекулярных, обладают стимулочувствительностью, что упрощают протекание химической реакции.

**III серия.** Формирование «оболочки»: титанат кальция.

Для формирования оболочки серии 3 (молярное соотношение Ca:Ti=1:1) навеску 0.58 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в 400 мл воды [112,113].

В 1.5 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  растворяли 0.44 мл  $\text{TiCl}_4$  для образования алкоксида титана по реакции (2.4).



Алкоксид титана при перемешивании добавляли по каплям в реакционную смесь, содержащую нитрат кальция при этом формировался оксид титана по уравнению (2.5). Кипятили 5 минут и охлаждали до комнатной температуры.



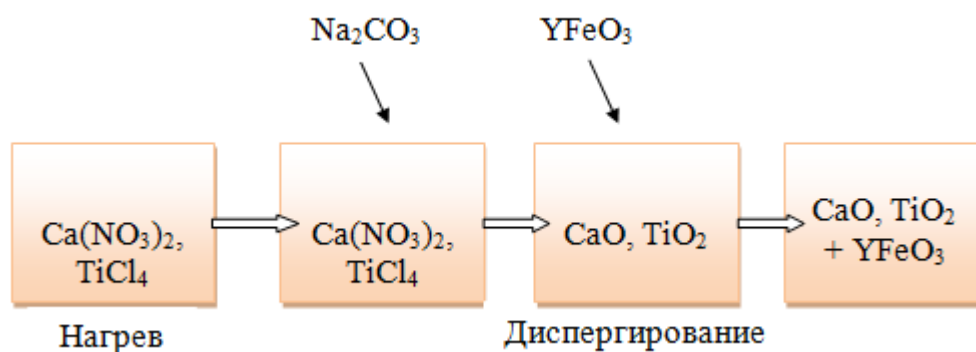
В качестве осадителя во всех сериях образцов использовали карбонат натрия, в количестве, достаточном для полного осаждения компонентов.



В реакционную среду добавляли синтезированный ранее феррит иттрия, помещали в ультразвуковую ванну и диспергировали в течение 15 минут.

Порядок действий при синтезе образцов третьей серии был заимствован в работе [114].

Методику синтеза серии 3 в виде схемы можно представить как:



**Рис. 2.1** Методика синтеза образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (серии 3)

Для серии 3 было принято решение о повышении температуры до  $850^\circ\text{C}$  и продолжительности отжига до 120 минут, что теоретически должно способствовать более полному протеканию реакции.



**Таблица 2.1.** Сводная таблица для образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$

| № | Прекурсоры для синтеза оболочки                                   | Молярное соотношение Ca:Ti | Время диспергирования, мин | t отжига, мин | T отжига, °C |
|---|---|----------------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| 1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{TiCl}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$ | 1:1                        | 15                         | 60            | 750          |
| 2 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{TiCl}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$ | 1:1                        | 15                         | 120           | 750          |



|   |  |     |    |    |     |
|---|--|-----|----|----|-----|
| 3 | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TiCl <sub>4</sub> ,<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1:1 | 15 | 60 | 850 |
|---|--|-----|----|----|-----|

#### **2.4. Методы исследования нанокристаллических порошков Y(La)FeO<sub>3</sub>**

- Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометры Empyrean (CuK<sub>α</sub> излучение,  $\lambda = 0.15406$  нм,  $2\theta=10^\circ-90^\circ$ ), ThermoARLX'tra (CuK<sub>α</sub> излучение,  $\lambda = 0.154018$  нм,  $2\theta=20^\circ-70^\circ$ ), ДРОН-3 (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.71075$  Å;  $2\theta=6-40^\circ$ ), RIGAKU SmartLab III (CuK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda=1.5418$  Å;  $2\theta=20-60^\circ$ )) проводили для определения фазового состава, кристаллической структуры, межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки. На основании формулы Шеррера оценен диаметр наночастиц. Идентификацию фазового состава нанопорошков проводили с помощью программного обеспечения Match и HighScoreplus.
- Локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250) позволил установить наличие допирования и определить реальную концентрацию допанта в основной фазе ферритов иттрия и лантана; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС, S-4800)
- Методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss LIBRA 120 в светлопольном режиме проводили исследование размера и формы ферритов Y(La)FeO<sub>3</sub>.
- Получение информации о поверхности исследуемых объектов с информацией об их составе устанавливали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором.
- Исследование намагниченности и коэрцитивной силы проводили при температурах 100К и 300К на магнитометре VSM с вибрирующим образцом фирмы Lakeshore, модель 7404 (МГУ, кафедра магнетизма).

### 2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгеновской дифрактометрии основан на исследовании взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, к основным структурным факторам которого относят: размер кристаллитов, атомные смещения, величину микроискажений и параметры решеток [115, 116].

Исследование образцов состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на монохроматизированном  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$ ) излучении при угловом диапазоне  $2\theta = 6^\circ\text{--}40^\circ$  с шагом  $= 0.05^\circ$ . Полученные на этом приборе дифрактограммы имеют более высокий уровень шума по сравнению со съемкой на других дифрактометрах и повышение линии фона с увеличением угла съемки относительно начального уровня, из-за флуоресцентного излучения атомов Y под действием жесткого Mo-излучения.

По техническим причинам, для исследования образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного в изобутиловом спирте с предварительным диспергированием  $\text{YFeO}_3$  в течение 30 мин, использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab 3. Измерение проводили на отфильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) излучении. Съемка производилась в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}60^\circ$  с шагом сканирования  $0.01^\circ$ . Полученные изображения характеризуются четким изображением с низким уровнем шума.

Исследования образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  проведены на рентгеновском дифрактометре Empyrean. Материал анода –  $\text{CuK}_\alpha$ , длина волны  $\lambda$  рентгеновского излучения  $1.54060 \text{ \AA}$ . Съемка производилась с шагом равным  $0.0260^\circ 2\theta$ .

Для индцирования дифрактограмм синтезированных образцов была использована картотека [117].

Для расчета размера частиц синтезированных образцов методом рентгеновской дифрактометрии воспользовались формулой Шеррера:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D\cos\theta}, \quad (2.2)$$

где  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах);  $m \approx 1$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å;  $D$  – средний размер кристаллитов. Значения физического уширения ( $\beta$ ) можно найти из формулы:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}, \quad (2.3)$$

где  $B$  – ширина рефлекса исследуемого образца, рад;  $b$  – ширина рефлекса эталона SiC при данном угле дифракции.

Метод Шеррера основан на дифракции рентгеновских лучей, используется для расчета ОКР может использоваться только для однофазных систем [118]. Для определения размера частиц со структурой «ядро оболочка» формула Шеррера неприменима, т.к. в данном случае мы имеем сразу две ОКР в одном кристаллите: граница ядро-оболочка и граница оболочка-среда. В результате мы получаем два рефлекса от одного микрокристалла, но мы не можем со стопроцентной вероятностью утверждать, какой из фаз принадлежит тот или иной отклик. Исходя из вышесказанного, можно сделать заключение о нецелесообразности использования формулы Шеррера для расчета размера частиц типа «ядро-оболочка».

Для множества дисперсных материалов важнейшим физическим параметром является размер частиц (*гранулометрический состав*), который определяют в условиях метода лазерной дифракции. Физический принцип данного метода заключается в измерении угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец [119].

Характеристика рассеяния лазерного излучения на частице зависит от длины волны излучения, размера, формы и относительного показателя преломления частицы. Характеристика рассеяния лазерного излучения на частицах, диспергированных в жидкости, как допускают, является суммой характеристик рассеяния на каждой частице [120].

В данной работе для определения размеров частиц и их распределения по размерам образцы на основе  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  подвергали гранулометрическому анализу методом лазерной дифракции на анализаторе модели LA-960.

Исследование фазового состава наноразмерных тонких плёнок системы  $Y_2O_3-Fe_2O_3$  проводили на дифрактометре ThermoARLX'tra на отфильтрованном  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 0.154018$  нм) излучении в диапазоне углов  $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$  с шагом  $= 2^\circ$ . Расшифрованные пики при шаге сканирования в  $2^\circ$  характеризуются низким уровнем шума, что позволяет выделить необходимые компоненты на фоне шумовой дорожки.

#### ***2.4.2 Определение элементного состава***

Рентгенофазовый анализ позволяет качественно оценить не только фазовый состав и кристаллическую модификацию образцов, но и возможность определить межплоскостные расстояния. При всей многогранности РФА для проверки количественного содержания в порошках катионов допанта необходимо использовать метод для исследования элементного состава.

В настоящее время для определения элементного состава материалов наиболее широко используют локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА), который является фундаментальным и неразрушающим методом исследования химического состава, который базируется на определении качественного и количественного анализа. Физический принцип метода основан на регистрации линий характеристического рентгеновского спектра элементов с поверхности образца ( $\sim 5-10 \text{ \AA}$ ) [121].

Исследование элементного состава синтезированных образцов проводили с использованием растрового электронного микроскопа JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker и микроскопа JSM-6380LV с системой INCA 250. Данные приборы представляют собой программы для обработки и расшифровки результатов, включающие в себя базы данных с эталонными спектрами. Образцы

подготавливались к съемке на микроскопе следующим этапом – нанесением порошков на проводящий углеродный скотч. Все расчеты проводились с помощью специальных компьютерных программ. Для обнаружения и измерения концентраций элементов, содержащихся в образце, измеряют длину волны и интенсивность соответствующих линий характеристического рентгеновского спектра. Для качественного анализа химического состава необходимо зарегистрировать в рентгеновском спектрометре линии изучаемых элементов (в интервале длин волн от 0.1 до 0.2 нм). Количественный анализ основан на измерении соотношения интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом и эталоном известного состава, учитывая фон, главным источником которого является тормозное рентгеновское излучение. Образцы с тяжелыми элементами не регистрируются за счет высокого значения энергетического уровня ( $>40$  эВ).

Качественный анализ проводится на основе анализа положения (энергии, частоты, длины волны) максимумов линий в электромагнитном спектре. Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Для количественного анализа используется интенсивность линий, которая является функцией концентрации вещества, а в качестве аналитического сигнала – величина (интенсивность либо логарифм интенсивности в зависимости от применяемого метода), прямо пропорциональная концентрации [122].

Наибольшие трудности элементного анализа связаны с определением концентрации легких элементов, например, такого как углерод. С учетом погрешности загрязнения камеры и невысокого вакуума присутствие углерода является неизбежным, даже на эталонных образцах, поскольку он всегда находится в камере микроскопа после откачки в виде остаточной атмосферы – это и водяной пар, и углерод, и другая органика.

### ***Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия***

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) базируется на анализе энергии эмиссии рентгеновского излучения. Анализ

энергетического спектра такого характеристического излучения позволяет определить качественные и количественные характеристики химического состава твердых веществ [123].

В ПЭМ на основе работы режима сканирующего электронного микроскоп (СПЭМ) возможно сканирование электронным пучком поверхности образца с целью получения двумерных карт распределения химических элементов по области скана. Исследование тонких эффектов, которые отвечают различным химическим связям, невозможно в условиях данного метода, поскольку линии характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) имеют спектральную ширину в десятки раз выше электронвольт (эВ) [124].

ЭДС-анализ, который базируется на ПЭМ, способен предоставлять информацию при достаточно малых полях зрения и идентифицировать элементный состав частиц нанометрового размера. Дополнительным преимуществом ЭДС, основанной на ПЭМ, является то, что характеристические пики рентгеновского излучения составных элементов образца наблюдаются на слабом гладком фоне [125].

Элементный состав частиц на основе  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  определяли на рентгеновской энергодисперсионном спектрокопе S-4800. Данный микроскоп предназначен для исследования количественного морфологического анализа и измерения линейных размеров микрорельефа поверхности твердотельных структур.

### ***2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия***

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет получить данные о размерах, структуре кристаллической решетки и качественном фазовом составе исследуемого образца в объеме и его приповерхностной области [126, 127–129].

За счет поглощения и рассеивания электронного пучка апертурной диафграммой создается контраст изображения в ПЭМ. Однако, не все электронные пучки, исходящие от исследуемого материала, достигают

экрана микроскопа и формируют изображение, поскольку интенсивность пучков зависит не только от состава и толщины исследованного образца, но и от длины волны излучения. Светлопольное ПЭМ-изображение формируется электронами, которые прошли без рассеяния, когда для темнопольного регистрируются отраженные электроны [130, 131].

Определение структуры и размера наночастиц методом просвечивающей микроскопии требует предварительной подготовки образца путем диспергирования его в подходящем растворителе. Выбор растворителя обусловлен рядом факторов: сравнительно легкое диспергирование нанопорошка; препятствие агломерации частиц; обеспечение стабильности раствора во времени. В качестве такого растворителя был выбран водный раствор желатина. Для его приготовления 0.188 г. желатина добавили в 10 мл дистиллированной воды. Полученную смесь нагревали до температуры не более 40-50°C и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения желатина. Затем засыпали в раствор приготовленный ранее нанопорошок и оставляли его на магнитной мешалке приблизительно на 7 минут. Затем с помощью медной сетки с углеродной репликой поддавливали объекты и вставляли в объектодержатель.

Несмотря на сложный процесс визуализации метод ПЭМ в отличие от косвенных методов исследования, которые базируются на исследовании тонких реплик, дает более точную информацию о структуре исследованного материала во многих различных масштабах длины [125, 132].

Исследования синтезированных образцов  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$  (с допированием и без него) проводились на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss LIBRA 120 в светлопольном режиме.

#### ***2.4.4. Сканирующая электронная микроскопия.***

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) считается одним из обширно применяемых методов исследования, который может предоставить информацию о морфологии поверхности, кристаллическом строении образца и его химическом составе [133].

Основной принцип работы СЭМ: электронная пушка генерирует электроны и ускоряет их до энергетического диапазона 0.1–30 кэВ. Сканирование зонда по поверхности исследуемого образца происходит благодаря фокусированию электронного пучка в виде пятна ( $<5$  нм). Изображения в СЭМ формируются через растривание электронного луча по образцу с использованием отклоняющих катушек внутри линзы объектива. Контраст изображений зависит от свойства и выхода сигналов, которые собирает детектор [134].

Существуют определенные различия между сканирующим электронным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом: СЭМ обнаруживает рассеянные электроны, испускаемые с поверхности образца, в то время как ПЭМ определяет пропущенные электроны; сканирующий электронный микроскоп не требует сложной подготовки образцов, чем ПЭМ, для которого образцы подготавливают с использованием медной сетки с углеродной репликой [135].

Преимущества СЭМ заключаются в большой глубине резкости, поэтому большая часть поверхности образца одновременно находится в фокусе, независимо от шероховатости поверхности. Анализ микроструктуры и элементного состава образцов на основе недопированного  $\text{YFeO}_3$ , синтезированного в условиях глицин-нитратного горения, проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором.

#### ***2.4.5 Измерение магнитных характеристик образцов***

К основным магнитным характеристикам относятся намагниченность, коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость ( $\chi$ ), а также кривая намагничивания и форма петли гистерезиса.

Определение магнитных характеристик (намагниченность насыщения ( $M_s$ ), удельная намагниченность ( $J$ ), коэрцитивная сила ( $H_c$ )) наночастиц на основе ферритов иттрия и лантана, допированного  $\text{Cd}^{2+}$ , проводили на вибрационном магнетометре фирмы LakeShore модель 7407. Для



исследования образцы на основе  $YFeO_3$  готовили следующим образом: известную навеску порошка (от 10 до 30 мг) запаивали в полиэтиленовые капсулы с размером порядка  $4 \times 4$  мм и ламинировали, чтобы предотвратить движение частиц порошка в процессе измерений. Капсулу закрепляли на держателе магнитометра с помощью тefлоновой ленты. Магнитное поле напряженностью до 1.3 МА/м в процессе измерений прикладывалось в плоскости капсулы. Измерения при температурах 100К и 300К проводились в продувном криостате в потоке испаряющегося жидкого азота.

Магнитные свойства образцов нанокристаллического ортоферрита лантана, допированного  $Cd^{2+}$ , измеряли на вибрационном магнитометре LakeShore (модель 7407) следующим образом: взвешивали на аналитических весах пробы порошков массой 15–30 мг, запаковывали в микропакет из полиэтиленфталата, таким образом, что размеры получившегося образца не превышали  $4 \times 6 \times 0.5$  мм. Соответствующий пакет закрепляли на держателе магнитометра с помощью клея БФ-6. Низкотемпературные измерения проводили в продувном азотном криостате марки 7401ВА. Внешнее поле прикладывали в плоскости образца для минимизации влияния размагничивающего фактора. Калибровку магнитометра вели по никелевому эталону с магнитным моментом  $5.92 \text{ мА} \cdot \text{м}^2$  в поле 398 кА/м. Отдельно измерялся сигнал от пустого микропакета со штоком, который затем вычитался из сигнала с образцом.

Исследование образцов и определение магнитных характеристик  $YFeO_3\text{-CaTiO}_3$  проводили на вибрационном магнетометре (ВМА-1): взвешивали на аналитических весах исследуемый нанопорошок (для расчета магнитного момента на единицу массы), фиксировали его таким образом, что размеры получившегося образца составляли  $10 \times 3$  мм. При измерении плоскость образцов располагалась параллельно магнитному полю для минимизации размагничивающего фактора.

*Выводы по главе*

Для синтеза нанокристаллов допированных ферритов лантана и иттрия, а также недопированных двухфазных (орторомбическая + гексагональная модификации) наночастиц феррита иттрия использовали золь-гель метод, метод соосаждения, метод глицин-нитратного горения, модифицированный метод Печини.

Оригинальность работы заключается в выборе двухвалентных допантов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), установлении и обосновании влияния заместителей катионо- или анионообразователя на состав и размер частиц ферритов, методах синтеза нанокристаллов лантана и иттрия и сравнении влияния вышеуказанных факторов на магнитные характеристики нанокристаллов, а также в установлении возможности и параметров синтеза нанокристаллов феррита иттрия, одновременно содержащих стабильную орторомбическую и метастабильную гексагональную модификации.

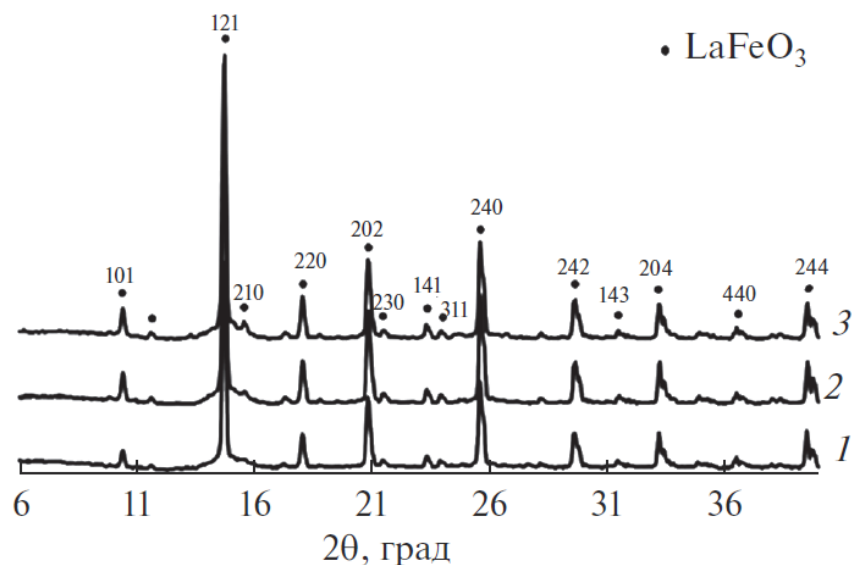
Для получения достоверных данных и корректной интерпретации исследуемых результатов в ряду «способ синтеза – состав – структура (степень дисперсности) – свойства» необходимо опираться на данные вышеперечисленных методов. По этой причине в этой работе состав и структуроусинтезированных нанокристаллов устанавливали методами рентгенофазового анализа (фазовый состав, кристаллическая структура, межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки), локального рентгеноспектрального микроанализа (определение максимальной степени допирования и реальной концентрации допанта в основной фазе), просвечивающей электронной микроскопии (оценка степени дисперсности + сравнение размера частиц с результатами расчета по Шерреру), сканирующей электронной микроскопии (достоверная информация о поверхности исследуемых объектов с информацией об их составе), исследование магнитных свойств ( $J$  удельной намагниченности и  $H_c$  коэрцитивной силы при 300К и 100К).

## ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА $\text{Cd}^{2+}$ НА СОСТАВ, РАЗМЕР И СВОЙСТВА ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$

### 3.1. Состав, структура и магнитные свойства нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ в условиях одноэтапного синтеза

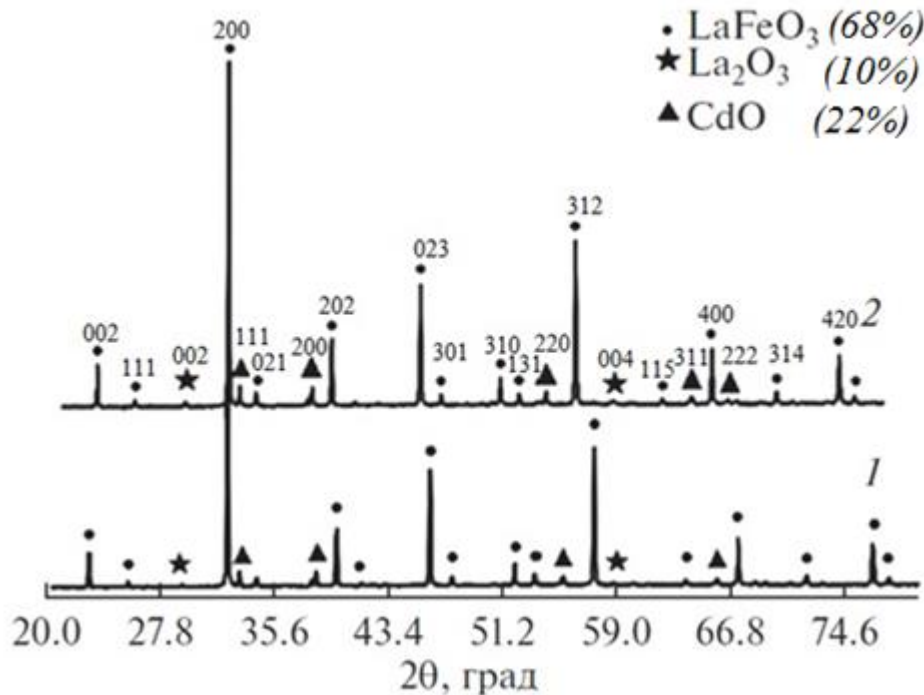
Феррит лантана, допированный кадмием, синтезирован по методу соосаждения, который характерен для получения оксидных нанопорошков. Такая методика синтеза обладает преимуществами, описанными в работах [133, 136], а именно, возможностью управлять составом, размером и структурой получаемых материалов, химической однородностью продуктов, относительно низкой температурой процесса и продолжительностью термообработки. В главе 2 описана методика, по которой осуществляли синтез.

На основе результатов РФА (рис.3.1) образцы феррита лантана состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1$ ) после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 минут представляют собой однофазные продукты. На дифрактограммах (рис.3.1) все пики для трех образцов соответствуют эталону  $\text{LaFeO}_3$  с орторомбической структурой по базе данных [117] (номер карты 15 – 0148).



**Рис.3.1.** Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  (1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.05$ ; 3 –  $x = 0.1$ ), синтезированных по методу соосаждения. Режим термического отжига –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут

В образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.15; 0.2$ ) (рис. 3.2) присутствуют основная фаза –  $\text{LaFeO}_3$  (номер карты 15 – 0148) [117], и примесные –  $\text{CdO}$  (номер карты 05 – 0640) и  $\text{La}_2\text{O}_3$  (номер карты 05 – 0602) [117]. Содержание присутствующих фаз в исследуемых образцах определяли методом корундовых чисел. В результате получены следующие концентрации (%) определяемых фаз: 68% –  $\text{LaFeO}_3$ , 22% –  $\text{CdO}$  и 10 % –  $\text{La}_2\text{O}_3$  (II).



**Рис.3.2.** Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $1 - x = 0.15$ ;  $2 - x = 0.2$ ), синтезированных по методу соосаждения. Режим термического отжига – 950 °С , 60 минут

Параметры кристаллической решетки определяли с помощью программы UnitCellWin, а для расчетов использовали известные индексы  $d_{hkl}$ . В табл. 3.1. в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  показана зависимость параметров элементарных ячеек от содержания кадмия.

По своей физико-химической природе  $\text{Cd}^{2+}$  встраивается в А положение ( $\text{ABO}_3$ ) [56]. Это обусловлено введением допанта с меньшим значением ионного радиуса ( $r(\text{Cd}^{2+})=0.095$  нм) по сравнению с катионом  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=0.104$  нм). Из результатов следует, что при увеличении степени допирования объём элементарной ячейки убывает. Кроме того, по мере

увеличения концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  ( $x \geq 0.1$ ) область гомогенности нарушается и выделяются примесные фазы:  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdO}$ .

**Таблица 3.1.** Параметры элементарных ячеек однофазных нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ , синтезированных одностадийным методом совместного осаждения, после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 мин

| Параметры ячейки, Å     | Содержание допанта (x) |        |        |
|-------------------------|------------------------|--------|--------|
|                         | 0                      | 0.05   | 0.1    |
| a                       | 5.5585                 | 5.5580 | 5.5571 |
| b                       | 7.8571                 | 7.8558 | 7.8551 |
| c                       | 5.5567                 | 5.5546 | 5.5542 |
| Объем, (Å) <sup>3</sup> | 242.68                 | 242.51 | 242.48 |

Результаты элементного анализа однофазных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  представлены в табл. 3.2. В данном случае в формуле  $\text{LaFeO}_3$  катион  $\text{Fe}^{3+}$  принят за единицу, поскольку  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  являются взаимозаменяемыми элементами. Исследование многофазных образцов, содержащих две или более фаз, данным методом является нецелесообразным, поскольку форма и положение характеристических пиков для вышеупомянутых систем будет качественно отличаться от результатов исследований однофазных образцов.

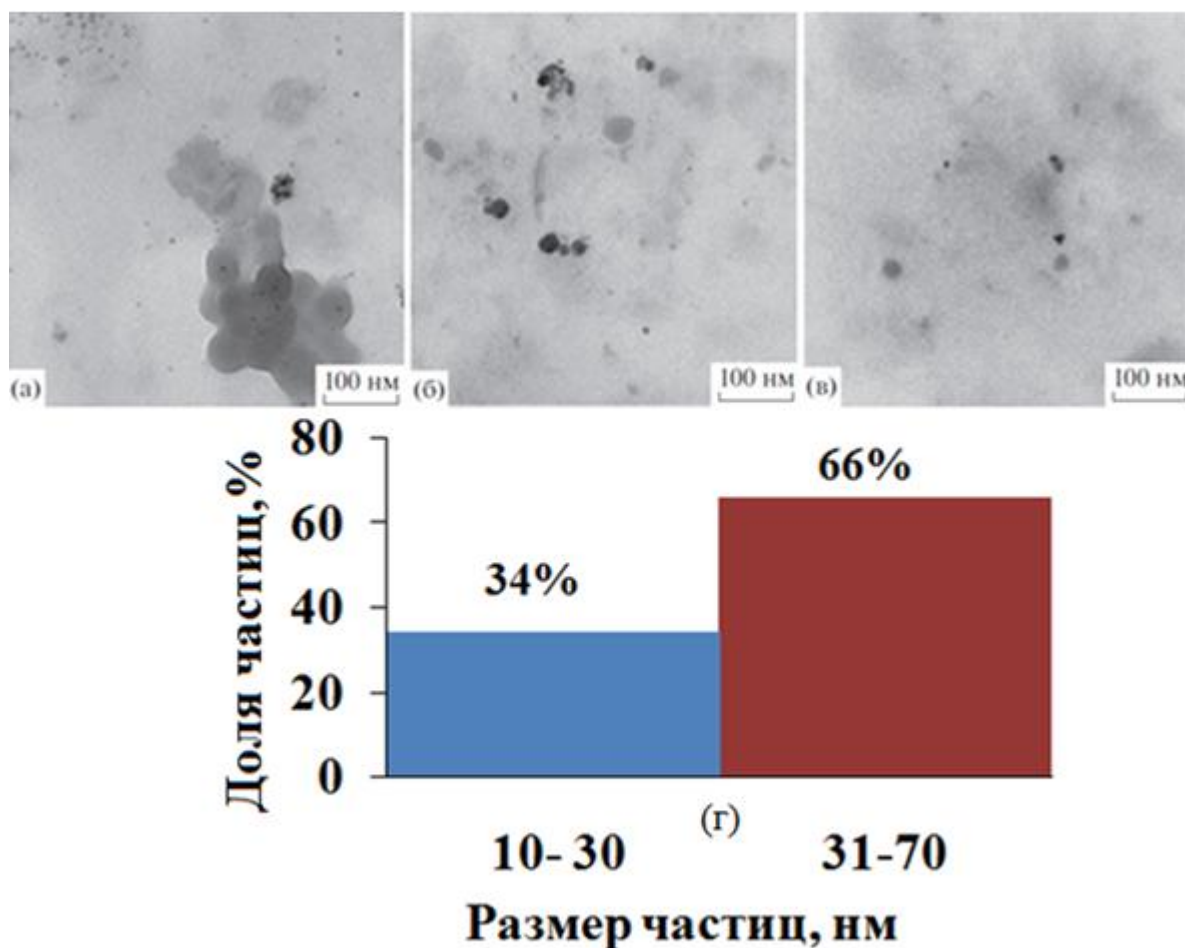
**Таблица 3.2.** Результаты ЛРСМА образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0; 0.05; 0.1$ ), синтезированных по методу соосаждения, термический отжиг –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| $x_{\text{ном}}$                               | Элементный состав, ат. % |      |       |       | $x_{\text{реал}}$                                   |
|--|--------------------------|------|-------|-------|---|
|  | La                       | Cd   | Fe    | O     |   |
| $\text{LaFeO}_3$                               | 18.66                    | 0    | 21.34 | 60    | $\text{La}_{0.96}\text{FeO}_{2.8}$                  |
| $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ | 18.68                    | 0.76 | 20.72 | 59.85 | $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.04}\text{FeO}_{2.89}$  |
| $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$   | 18.01                    | 1.83 | 20.49 | 59.66 | $\text{La}_{0.88}\text{Cd}_{0.09}\text{FeO}_{2.91}$ |

Из результатов анализа табл.3.2 установлено увеличение реального содержания катионов  $\text{Cd}^{2+}$  при увеличении номинальной степени

допирования, где количество кадмия немного меньше теоретически возможного. По данным элементного анализа установлено максимальное реальное содержание допанта –  $x_{\text{реал}}=0.09$  (ЛРСМА, РФА).

На рис. 3.3. представлены ПЭМ-изображения порошков  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0; 0.05; 0.1$ ), синтезированных методом соосаждения. На микрофотографиях видно, что частицы феррита лантана имеют сферическую или овальную форму. Диаметр нанокристаллитов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  лежит в пределах 10 - 70 нм. Гистограмма распределения частиц по размерам представлена в общем виде, поскольку небольшой интервал среднего размера частиц ( $D_{\text{ср}}$ ) (табл. 3.3.) для трех вышеперечисленных образцов не позволяет построить гистограммы для каждого образца в отдельности.



**Рис. 3.3.** ПЭМ-изображение порошков  $\text{LaFeO}_3$  (а),  $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$  (б) и  $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$  (в) и общая гистограмма распределения частиц по размерам (г). Режим термического отжига –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут.

Таблица 3.3 показывает результаты расчета области когерентного рассеяния (ОКР) с использованием формулы Шеррера [115,137]. Как итог имеем, что степень допирования незначительно изменяет размер частиц, а именно, для чистого  $\text{LaFeO}_3$  размер частиц менее или равен 100 нм, однако, при встраивании катионов кадмия в решетку феррита лантана размер частиц находится в диапазоне от  $99 \pm 9$  нм для  $x=0$  до  $92 \pm 9$  нм для  $x=0.1$ .

**Таблица 3.3.** Средний диаметр частиц  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0; 0.05; 0.1$ ) после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

| Метод определения           | Номинальное содержание допанта, $x$ |            |            |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------|------------|
|                             | 0                                   | 0.05       | 0.1        |
| Метод Шеррера (ОКР, нм)     | $99 \pm 9$                          | $95 \pm 9$ | $92 \pm 9$ |
| ПЭМ ( $D_{\text{ср}}$ , нм) | $56 \pm 5$                          | $50 \pm 5$ | $44 \pm 5$ |

Размеры частиц определенные с использованием расчетов ОКР выше таковых значений  $D_{\text{ср}}$  в сравнении с данными ПЭМ. Полученные результаты можно объяснить особенностями используемых методов. Расчеты  $D_{\text{ср}}$  с использованием формулы Шеррера и ширины дифракционного максимума имеют погрешности, вызванные следующими причинами: выбор математической модели анализа профиля рентгеновских линий, эффект уширения дифракционных максимумов (наличия дефектов). Дифракционный метод – объемный, поэтому размер частиц усреднен. В противоположность, электронная микроскопия – локальный визуальный метод, который зависит от качества предварительной подготовки порошков к исследованию, и позволяет получить данные только об относительно небольшом количестве частиц. Указанные факторы вносят долю неопределенности в получаемые результаты. Однако, ПЭМ является прямым методом определения размера и формы частиц.

Таким образом, методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при  $950^\circ\text{C}$  в течении 1 часа синтезированы нанокристаллические порошки  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ , характеризующиеся узкой

областью гомогенности  $x_{\max} = 0.09$  (ЛРСМА, РФА). При увеличении степени допирования феррита лантана кадмием наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки и размера частиц при введении  $\text{Cd}^{2+}$  в решетку феррита лантана, что обуславливается встраиванием кадмия в положение лантана ( $r(\text{Cd}^{2+}) < r(\text{La}^{3+})$ ).

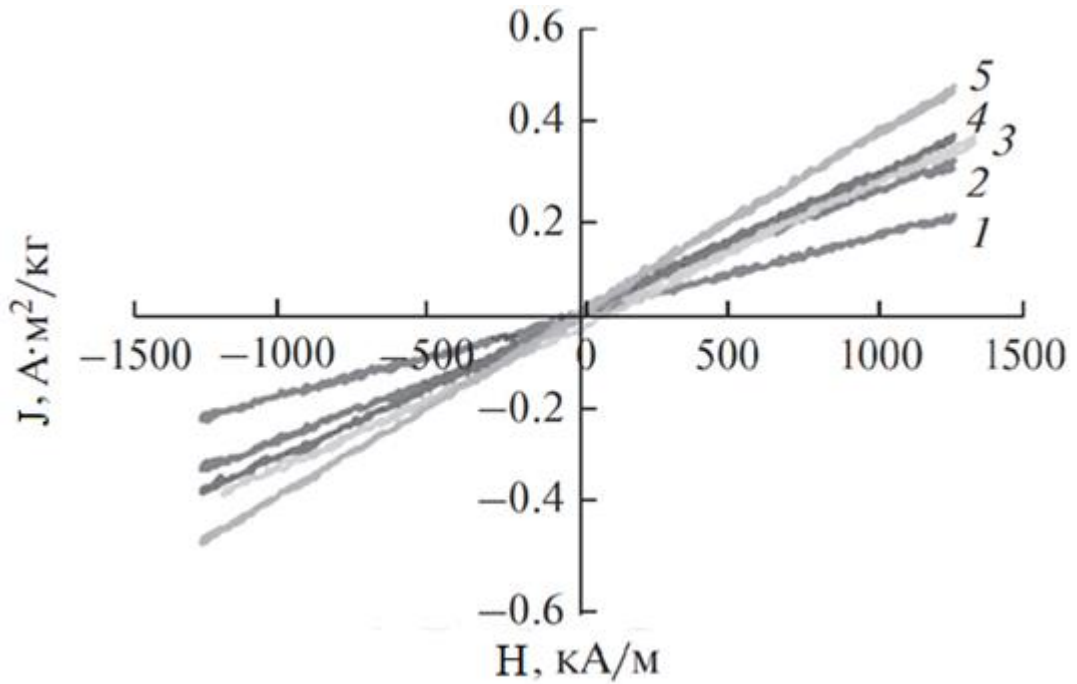
Результаты измерения магнитных свойств образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) представлены в табл. 3.4.

**Таблица 3.4.** Магнитные характеристики порошков состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  (отжиг при температуре  $950^\circ\text{C}$ , 60 мин.), измеренные при 300 и 100 К.

| Содержание допанта, $x$ | Удельная намагниченность в максимальном поле, $J(300\text{K})$<br>$\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ | Коэрцитивная сила, $H_c$ (300K) кА/м | Удельная намагниченность в максимальном поле, $J(100\text{K})$<br>$\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ | Коэрцитивная сила, $H_c$ (100K) кА/м |
|-------------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 0                       | 0.104   | 1.07                                 | 0.095   | 3.48                                 |
| 0.05                    | 0.159   | 2.11                                 | 0.240   | 3.0                                  |
| 0.1                     | 0.183   | 3.50                                 | 0.270   | 2.95                                 |
| 0.15                    | 0.185   | 3.34                                 | 0.373   | 3.42                                 |
| 0.2                     | 0.235   | 2.27                                 | 0.544   | 4.56                                 |

Результаты исследования магнитных свойств описываемых образцов нанокристаллов феррита лантана, представленные в таблице 3.4 и на рисунках рис.3.4.-3.5.) позволяют предположить, что для образца без допирования характерен скомпенсированный антиферромагнитный тип магнитного упорядочения – полевые зависимости намагниченности имеют вид прямых и при 300 К, и при 100 К, а восприимчивость возрастает с ростом температуры (значения намагниченности в максимальном поле 1270 кА/м возрастают от 0.095 до 0.104  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  при нагреве от 100 до 300 К). Для образцов нанокристаллов феррита лантана, допированных кадмием, при низких температурах наблюдается гистерезисное поведение намагниченности, свойственное образцам с наличием нескомпенсированного магнитного момента, вклад которого увеличивается с ростом содержания кадмия. Магнитного насыщения в максимальном прикладываемом поле до 1270 кА/м образцы не достигают.

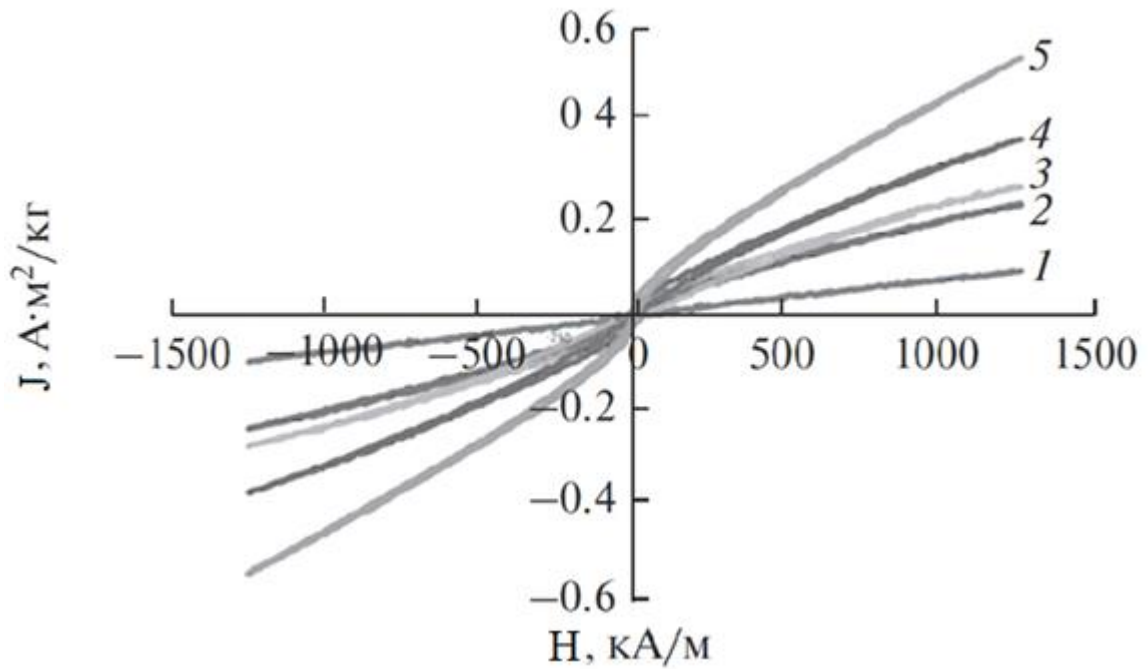




**Рис.3.4.** Зависимость намагниченности от магнитного поля нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $1-x=0$ ,  $2-x=0.05$ ,  $3-x=0.1$ ,  $4-x=0.15$ ,  $5-x=0.2$ ) при 300К. Режим термического отжига – 950°C, 60 минут.

В парамагнитной области температур (300 К) допирование также приводит к увеличению магнитной восприимчивости образцов. Так, увеличение содержания двухзарядного допанта  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к увеличению удельной намагниченности в поле 1270 кА/м от 0.104  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для  $x=0$  до 0.235  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для  $x=0.2$  при 300К (рис.3.4.) и от 0.095 до  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для  $x=0$  до 0.544  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для  $x=0.2$  при 100К (рис.3.5.).

Увеличение намагниченности и магнитной восприимчивости нанопорошков феррита лантана, при введении  $\text{Cd}^{2+}$ , вероятно, связано с изменением валентного состояния железа (переход  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  при замещении  $\text{La}^{3+}$  на катион  $\text{Cd}^{2+}$  для компенсации заряда, а также искажением кристаллической решетки из-за большего ионного радиуса замещаемого  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=1.032 \text{ \AA}$ ) по сравнению с ионным радиусом допанта  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r(\text{Cd}^{2+})=0.95$ ) [81].



**Рис.3.5.** Зависимость намагниченности от магнитного поля нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $1-x = 0$ ,  $2-x=0.05$ ,  $3-x=0.1$ ,  $4-x=0.15$ ,  $5-x=0.2$ ) при 100К. Режим термического отжига – 950°C, 60 минут.

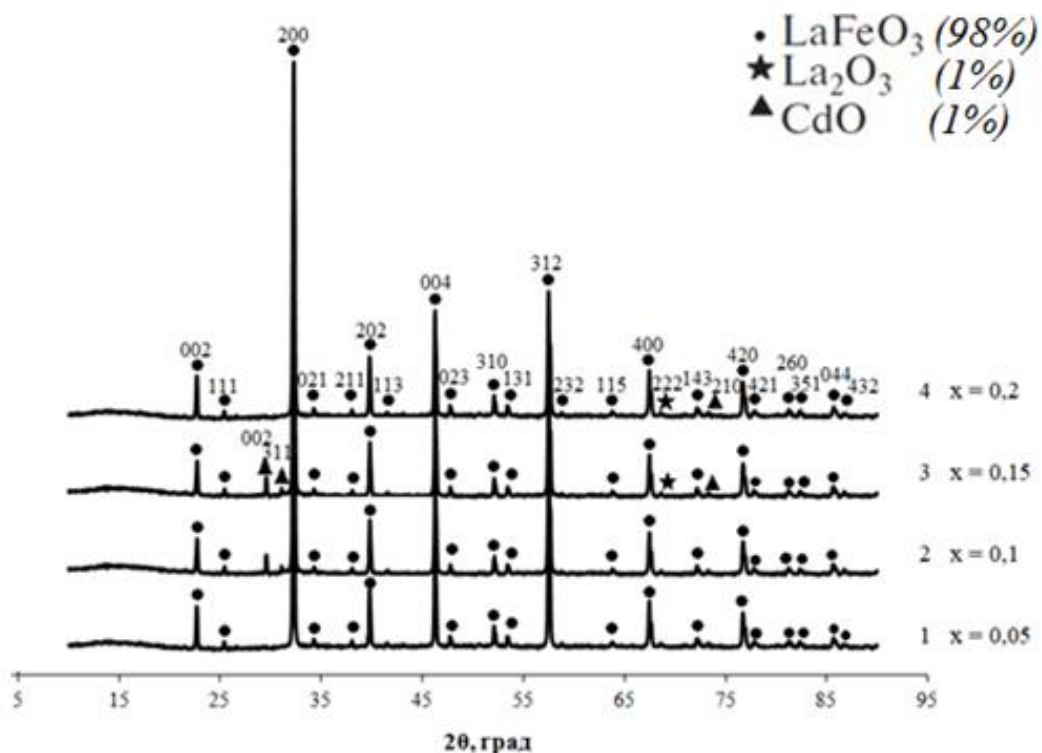
Таким образом, средний размер кристаллитов имеет склонность уменьшаться при введении ионов кадмия в решетку феррита лантана: от 10-70 нм для  $x = 0$  до 5-60 нм для  $x = 0.1$  (ПЭМ). Синтезированные образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  проявляют свойства ферримагнетиков, что позволяет их применять в качестве магнитных материалов широкого спектра для хранения и магнитной записи информации [138, 139].

### ***3.2. Состав и структура нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ в условиях двухэтапного синтеза***

Применение второго подхода для синтеза феррита лантана в условиях двухстадийного метода химического осаждения необходимо с целью формирования наноразмерного слоя углерода («оболочка») в порошках, состоящих из кристаллического наноразмерного ортоферрита лантана («ядро»), допированного двухзарядным катионом  $\text{Cd}^{2+}$ . Анализ влияния условий синтеза методом последовательного осаждения на состав и размеры наночастиц на основе «ядра»  $\text{LaFeO}_3$ , допированного  $\text{Cd}^{2+}$ , с добавлением органических компонентов дан в сравнении с результатами допирования

феррита лантана катионами кадмия, полученными в одноэтапном синтезе эксперимента.

По результатам РФА (рис. 3.6.) образцы феррита лантана  $\text{LaFeO}_3$  с концентрацией допанта  $x$  от 0.05 до 0.1 после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 минут являются однофазными продуктами. Все пики соответствуют целевой фазе  $\text{LaFeO}_3$  с орторомбической структурой (номер карты 75 – 0541 и 37 – 1493) [117].



**Рис. 3.6.** Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $1-x=0.05$ ;  $2-x=0.1$ ;  $3-x=0.15$ ;  $4-x=0.2$ ), синтезированных по методу соосаждения. Режим термического отжига –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут.

В образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.15$ ;  $0.2$ ) (рис. 3.6.) содержится 98% феррита лантана и по 1% оксидов лантана (II) и кадмия соответственно. Все пики соответствуют эталонной дифрактограмме  $\text{LaFeO}_3$  с орторомбической структурой (номер карты 75 – 0541 и 37 – 1493) и два пика фазам  $\text{La}_2\text{O}_3$  (номер карты 05 – 0606 и 22 – 0641) [117] и  $\text{CdO}$  с кубической структурой (номер карты 78 – 0653) [117].

Результаты элементного анализа однофазных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  представлены в табл. 3.6.

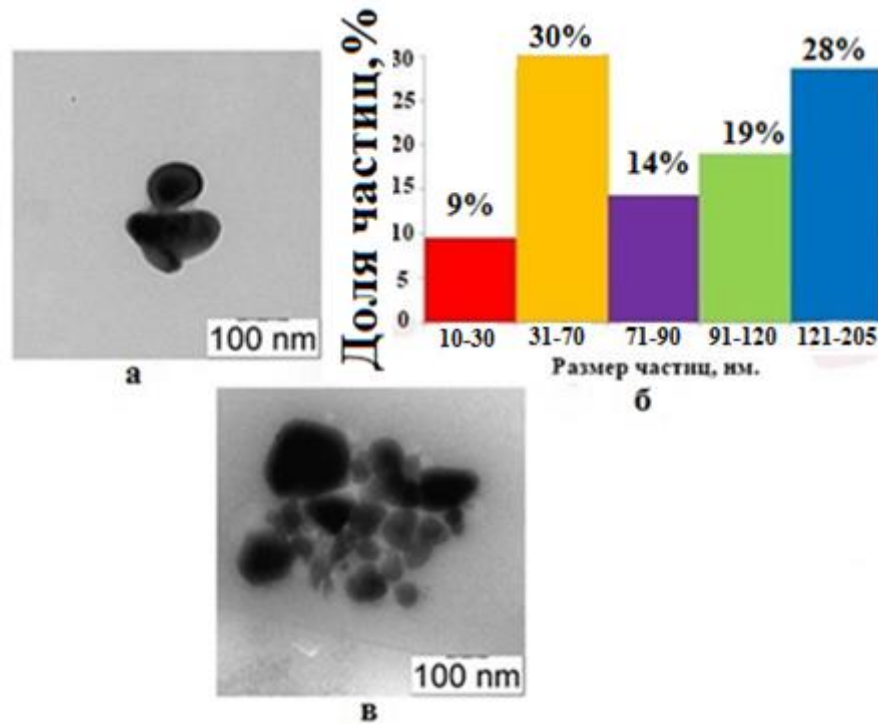
Исследование элементного состава показало наличие в образцах катионов кадмия, подтверждает реальное увеличение содержания катионов  $\text{Cd}^{2+}$  при увеличении номинальной степени допирования (табл. 3.5). При этом реальная степень допирования не соответствует номинальной. Установлено максимальное реальное содержание допанта –  $x_{\text{реал}}=0.03$ , что соответствует  $x_{\text{ном}}=0.1$ . (ЛРСМА, РФА).

**Таблица 3.5.** Результаты ЛРСМА образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  (0,05; 0,1; 0,15; 0,2), синтезированных по методу соосаждения, после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

| $x_{\text{ном}}$                               | Элементный состав, ат. % |           |            |            |           | $x_{\text{реал}}$                                   |
|--|--------------------------|-----------|------------|------------|-----------|---|
|  | La                       | Cd        | Fe         | O          | C         |   |
| $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ | 21.96±1.35               | 0.54±0.06 | 24.27±0.61 | 43.36±1.39 | 9.87±0.36 | $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.02}\text{FeO}_{1.79}$  |
| $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$   | 14.48±1.35               | 0.46±0.07 | 15.96±0.60 | 60.45±2.72 | 8.66±0.44 | $\text{La}_{0.91}\text{Cd}_{0.03}\text{FeO}_{3.79}$ |

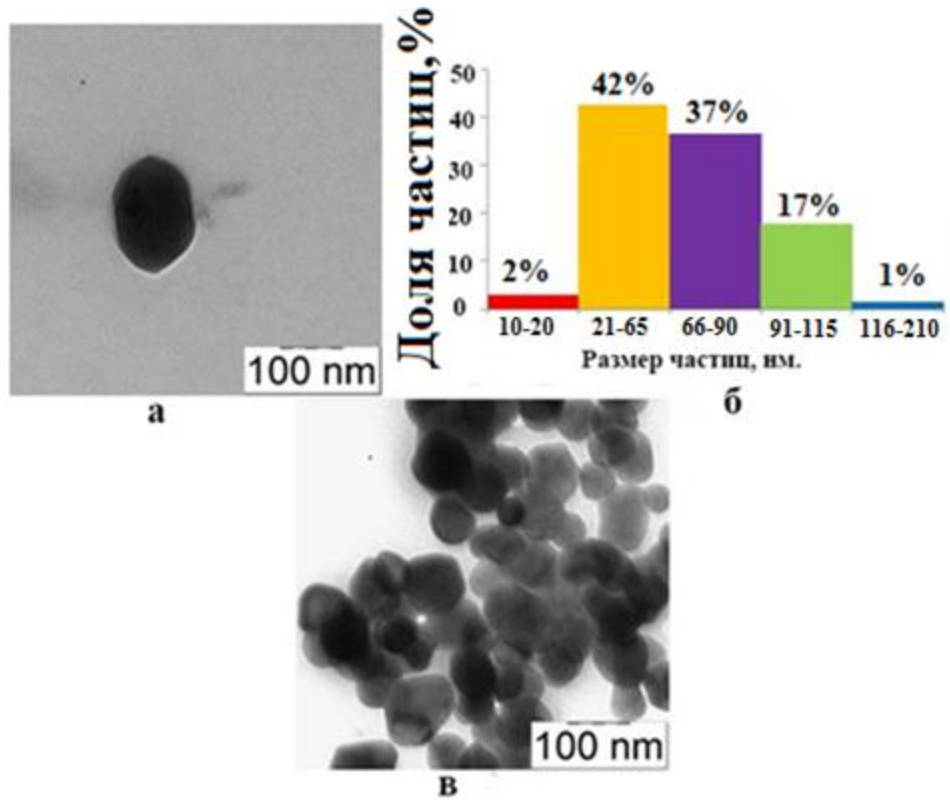
Частицы образца  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05$ ), синтезированные в условиях двухэтапного синтеза, характеризуются размером от 10 до 205 нм. Средний диаметр частиц составляет 60 нм. Для исследуемого нанопорошка наблюдается преимущественно сферическая форма частиц (рис.3.7, а и в).

На распределении по размерам исследуемых частиц (рис.3.7, б) видно два максимума, первый из которых лежит в области малых размеров (31-70 нм), второй – в области крупных частиц (121-205 нм). Наличие такого разброса значений говорит о склонности частиц к агломерации.



**Рис. 3.7.** ПЭМ-изображение (а),(в) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ , диспергированного в течение 15 мин. в  $\text{H}_2\text{O}$ , синтезированного по методу соосаждения. Режим термического отжига –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут.

Частицы образца  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.01$ ) характеризуются размером от 10 до 210 нм. Средний диаметр частиц составляет 35 нм. На снимках (рис.3.8., а и в) также можно наблюдать преимущественно сферическую форму частиц. Для полученного распределения частиц (рис.3.8.) по размеру характерно смещение максимума в сторону минимального размера частиц, что сопоставимо с результатами для предыдущего образца  $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$  на рис. 3.7.



**Рис.3.8.** ПЭМ-изображение (а), (в) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$ , диспергированного в течение 15 мин в  $\text{H}_2\text{O}$ , синтезированного по методу соосаждения. Режим термического отжига –  $950^\circ\text{C}$ , 60 минут.

В итоге, результаты просвечивающей электронной микроскопии позволяют сделать вывод, что метод последовательного осаждения в таких растворителях, как дистиллированная вода, представляется удовлетворительным для получения допированного нанопорошка феррита лантана.

Результаты исследований образцов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ), полученных последовательным осаждением, представлены в табл. 3.6.

**Таблица 3.6.** Условия синтеза и результаты исследования однофазных нанопорошков  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05; 0.1$ )

| № | Номинальный состав образцов                    | Растворитель         | Органические компоненты  | $t_{\text{дисп}}$ , мин | Средний размер частиц и структура (ПЭМ) | Метод Шеррера (ОКР, нм) |
|---|--|----------------------|--|-------------------------|---|-------------------------|
| 1 | $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 15                      | $60 \pm 4$ нм.                          | $71 \pm 7$ нм           |
| 2 | $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$   | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 15                      | $35 \pm 4$ нм.                          | $48 \pm 4$ нм           |

Результаты определения области когерентного рассеяния по формуле Шеррера (см. главу 2) представлены в табл. 3.6. На основании этих расчетов можно сделать вывод, что при встраивании кадмия в положение лантана в кристаллической решетке размер частиц уменьшается от  $71 \pm 7$  нм ( $x=0.05$ ) до  $48 \pm 4$  нм ( $x=0.1$ ).

Таким образом, исследование влияния степени замещения в нанокристаллах феррита лантана двухзарядными катионами кадмия показало, что введение  $\text{Cd}^{2+}$  в  $\text{LaFeO}_3$  увеличивает не только намагниченность в поле 1270 кА/м, но и начальную магнитную восприимчивость образцов. Кадмий диамагнитен при допировании аналога феррита иттрия – феррита лантана катионами кадмия допант как по своим физико-химическим характеристикам, так и в соответствии с ионным радиусом по Шеннону может встраиваться на место лантана ( $0.95 \text{ \AA}$  для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $1.032 \text{ \AA}$  для  $\text{La}^{3+}$ ).

#### *Выводы по главе*

В первом из подходов: синтезированы нанопорошки  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) у словиях одно-двухэтапного эксперимента с использованием осадителя КОН с последующей термической обработкой при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. Максимальная степень допирования феррита лантана кадмием составила  $x_{\text{реал}}=0.09$  при  $x_{\text{ном}}=0.1$  (ЛРСМА). Отклонение от стехиометрического состава (области гомогенности) наблюдается при  $x>0.1$  с образованием небольших примесей  $\text{CdO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  (РФА). Установлено, что с повышением степени допирования ионами  $\text{Cd}^{2+}$  уменьшается диаметр кристаллитов от 10-70 нм для  $x = 0$  до 5-60 нм для  $x = 0.1$  (ПЭМ). Синтезированные нанокристаллы на основе феррита лантана, допированного двухзарядным катионом  $\text{Cd}^{2+}$ , проявляют свойства ферримагнетиков. В случае двухстадийной методики синтеза образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) с целью нанесения углеродной «оболочки» на нанокристаллическое «ядро» феррита лантана, отожженного при  $950^\circ\text{C}$  в течение 60 мин., образцы номинального состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) состоят из отдельных фаз –  $\text{LaFeO}_3$  («ядро»), по мере увеличения концентрации допанта  $x = 0.15-0.2$

помимо основной фазы  $\text{LaFeO}_3$  обнаружены примеси –  $\text{CdO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  (РФА). При допировании  $\text{Cd}^{2+}$  кристаллического «ядра» феррита лантана в условиях двухстадийного синтеза с нанесением органических прекурсоров часть ионов допанта располагается в форме аморфной оболочки, обогащенной углеродсодержащим компонентом: метод ПЭМ не показал сплошной оболочки в исследуемых образцах, однако участки аморфной оболочки в составе частиц присутствуют (ЛРСМА).



## ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $\text{YFeO}_3$

### 4.1. Состав, структура и магнитные свойства нанокристаллических порошков $\text{YFeO}_3$

Согласно РФА (рис.4.1), синтезированные образцы являются двухфазными и содержат как орторомбическую, так и гексагональную модификацию феррита иттрия. Термодинамически стабильная структура  $\text{YFeO}_3$  образуется при температурах  $>700^\circ\text{C}$ , а при более низких значениях температуры ортоферрит иттрия кристаллизуется в гексагональной структуре. Указано, что обе эти формы сосуществуют при температуре  $\sim 750^\circ\text{C}$  [140]. Рассмотренные модификации (o- $\text{YFeO}_3$  и h-  $\text{YFeO}_3$ ) отличаются друг от друга кристаллографической плотностью, которая у гексагональной модификации ортоферрита иттрия значительно меньше, чем у o- $\text{YFeO}_3$ . Это определяется различием длин связей металл–кислород в рассматриваемых модификациях [141].

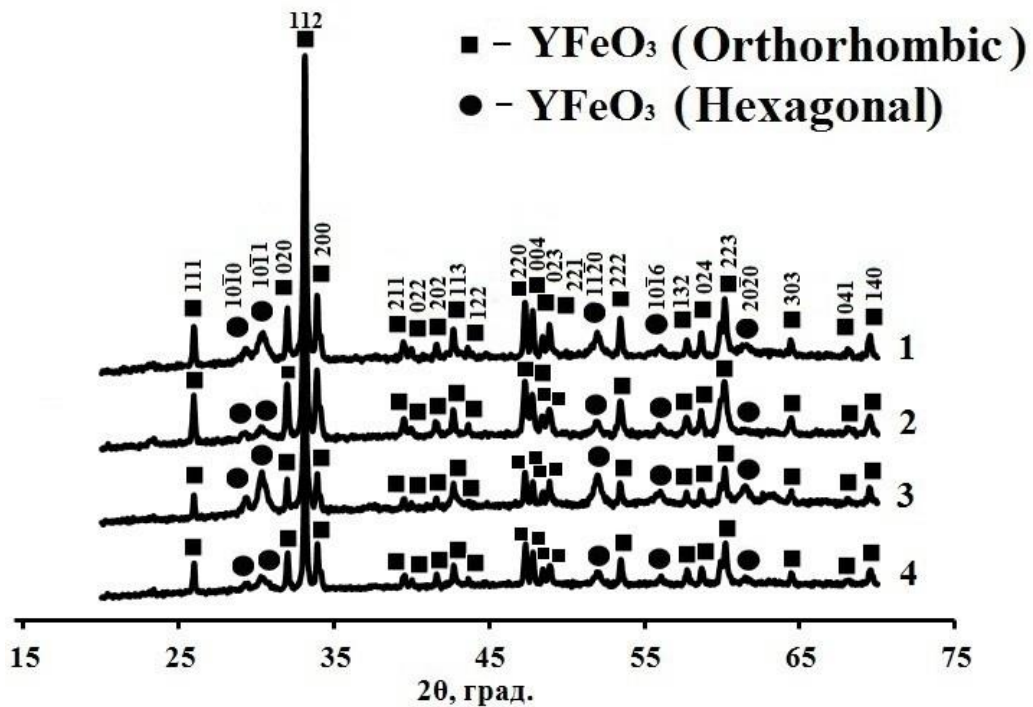
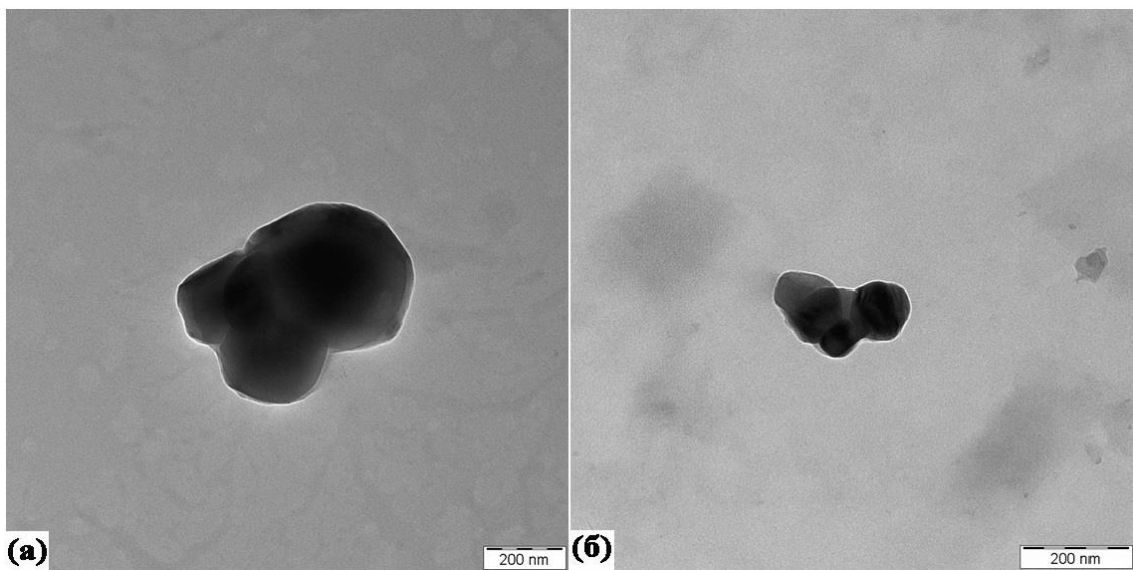


Рис. 4.1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов  $\text{YFeO}_3$ :1-2.  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1$  и  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ; 3-

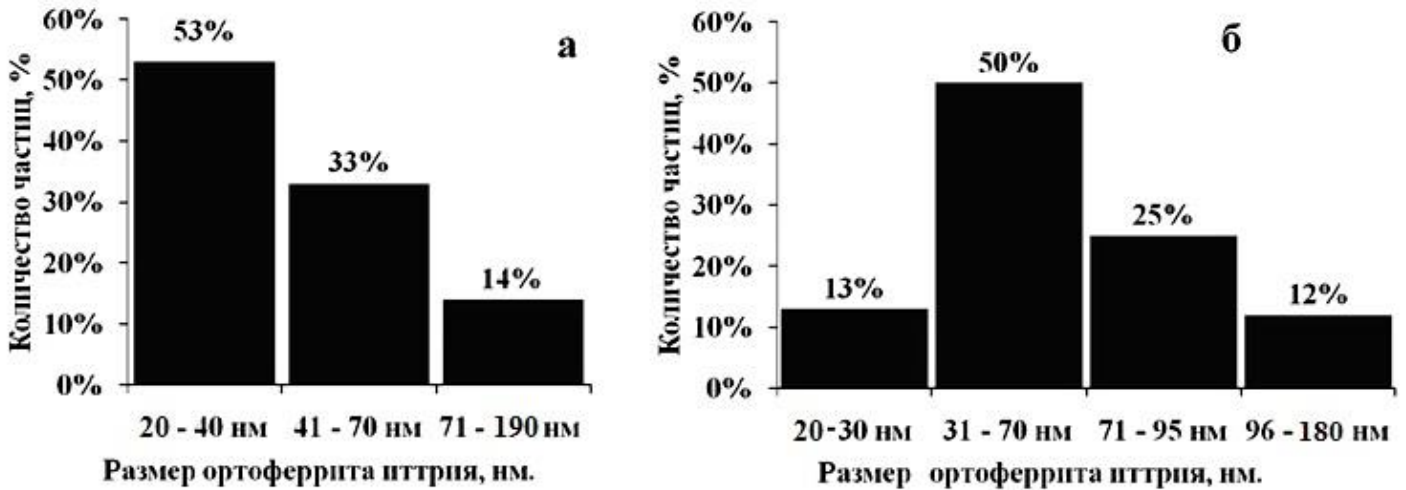
4. $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1$  и  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

По данным светлопольных ПЭМ-изображений, при использовании глицерина в роли гелеобразователя в соотношении компонентов  $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:1$  и  $1:1:2$  нанопорошки характеризуются преимущественно сферической формой в широком диапазоне размеров (рис. 3.2). По мере роста концентрации винной кислоты размер исследуемых образцов изменяется следующим образом: 23-190 нм соответствует  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1$  (рис.4.2, а), а 26-180 нм –  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2$  (рис.4.2, б).



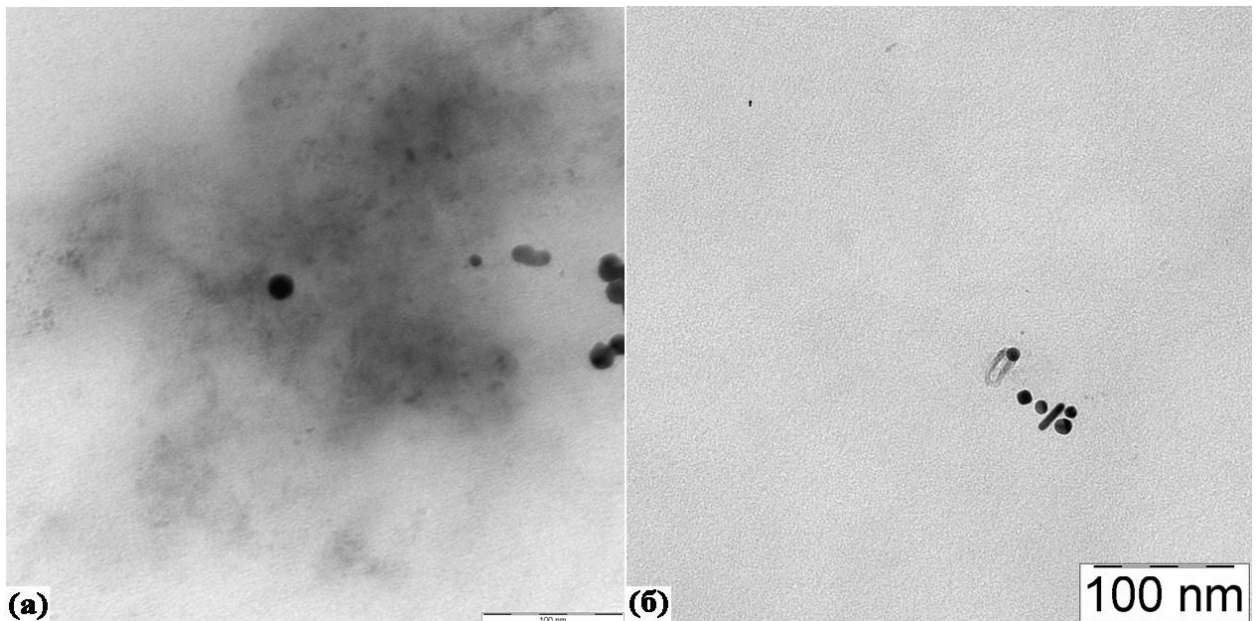
**Рис.4.2.** ПЭМ-изображения порошков  $\text{YFeO}_3$ : а-б.  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1$  и  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – глицерин. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

Необходимо отметить, что размер частиц при использовании глицерина увеличивается и выходит за пределы нанодиапазона  $>100$  нм, как видно на приведенной ниже гистограмме на рис.4.3., что резко отличается от ситуации с добавлением этиленгликоля [142].



**Рис.4.3.** Гистограммы распределения по размерам исследуемых частиц  $YFeO_3$ : а-б. :  $n(C_4H_6O_6)=1$  и  $n(C_4H_6O_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – глицерин. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут

Для экспериментальных образцов с гелеобразователем этиленгликолем (рис.4.4, а, б) характерен размер частиц в пределах от 6 до 67 нм. Частицы обладают в большинстве сферической формой (рис.4.4, а), некоторые частицы имеют выросты (рис.4.4, б) [143].

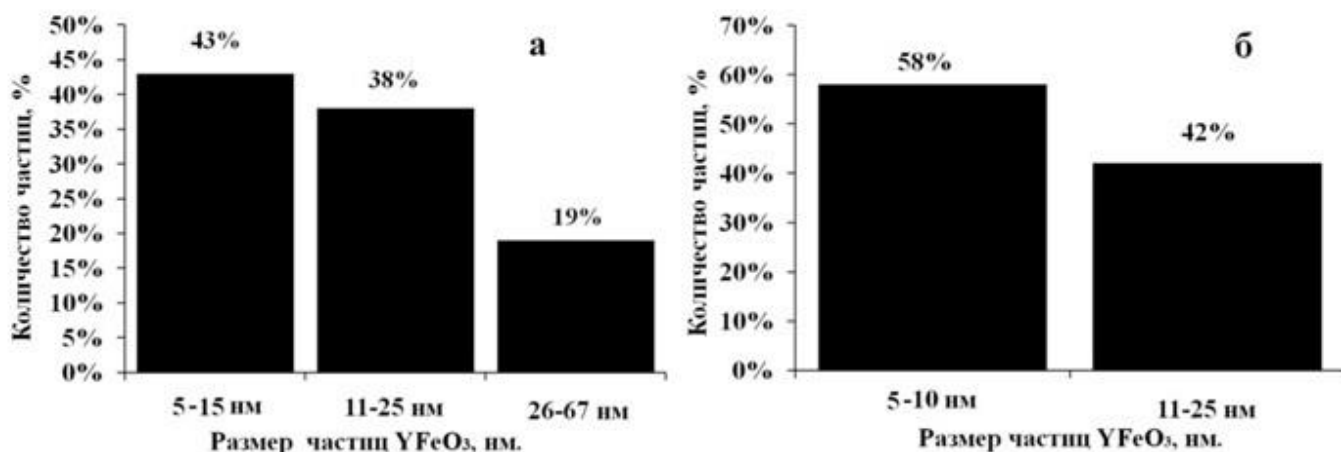


**Рис.4.4.** ПЭМ-изображения порошков  $YFeO_3$ : а-б.  $n(C_4H_6O_6)=1$  и  $n(C_4H_6O_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – этиленгликоль. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут.

Обобщенные результаты расшифровки фазового состава и расчетов частиц  $YFeO_3$ , синтезированных модифицированным методом Печини, показаны в табл.4.1.

**Таблица 4.1.** Результаты исследования нанопорошков  $YFeO_3$ , синтезированных в условиях модифицированного метода Печини (цитратный метод).

| № | Соотношение реагентов                                     | Гелеобразователь | Состав полученных образцов (РФА)                       | Размер частиц (ПЭМ), нм |
|---|---|------------------|--|-------------------------|
| 1 | 1:1:1 = $n(Y^{3+})$ :<br>$n(Fe^{3+})$ :<br>$n(C_4H_6O_6)$ | $C_3H_5(OH)_3$   | o- $YFeO_3$<br>(20 пиков);<br>h- $YFeO_3$<br>(5 пиков) | 23-190                  |
| 2 | 1:1:2 = $n(Y^{3+})$ :<br>$n(Fe^{3+})$ :<br>$n(C_4H_6O_6)$ | $C_3H_5(OH)_3$   | o- $YFeO_3$<br>(20 пиков);<br>h- $YFeO_3$<br>(5 пиков) | 26-180                  |
| 3 | 1:1:1 = $n(Y^{3+})$ :<br>$n(Fe^{3+})$ :<br>$n(C_4H_6O_6)$ | $C_2H_4(OH)_2$   | o- $YFeO_3$<br>(20 пиков);<br>h- $YFeO_3$<br>(5 пиков) | 14-67                   |
| 4 | 1:1:2 =<br>$n(Y^{3+}):n(Fe^{3+})$ :<br>$n(C_4H_6O_6)$     | $C_2H_4(OH)_2$   | o- $YFeO_3$<br>(20 пиков);<br>h- $YFeO_3$<br>(5 пиков) | 6-25                    |



**Рис.4.5.** Гистограммы распределения частиц  $YFeO_3$ : а-б.  $n(C_4H_6O_6)=1$  и  $n(C_4H_6O_6)=2$ , соответственно, гелеобразователь – этиленгликоль. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут.

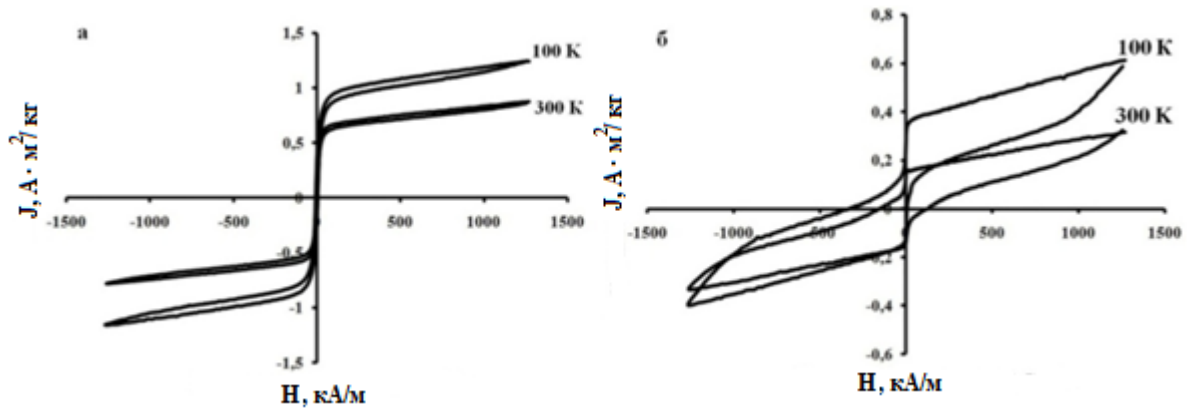
Наночастицы, синтезированные с добавлением этиленгликоля, по мере

увеличения концентрации комплексообразователя  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1 \rightarrow 2$  (рис.4.4), соответствуют параметрам нанодиапазона и попадают в интервал пространственной шкалы 1-100 нм (образцы 3 и 4 из табл.4.1).

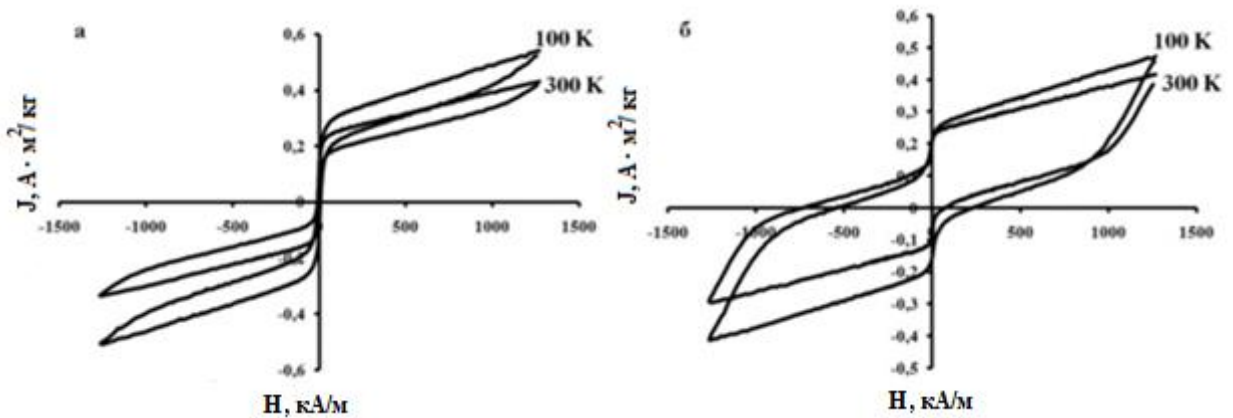
Синтезированные образцы иттриевого феррита не достигают магнитного насыщения в магнитных полях до 1270 кА/м, что следует из результатов исследования полевых зависимостей намагниченности, представленных в таблице 4.2 и на рисунках 4.6-4.7. Полученные частные петли гистерезиса свидетельствуют о наличии нескомпенсированного магнитного момента, что является характерным для частиц феррита иттрия. По данным литературы, феррит иттрия демонстрирует слабомагнитное поведение, связанное с наличием скоса магнитных подрешеток [144]. При увеличении концентрации винной кислоты  $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:1 \rightarrow 1:1:2$  при синтезе с использованием обоих гелеобразователей независимо от температуры наблюдается уменьшение удельной намагниченности в максимальном магнитном поле (от  $0.873 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  до  $0.314 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ – $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ; от  $0.430 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  до  $0.416 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ – $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ). Наиболее вероятно, такая тенденция в магнитных свойствах связана с уменьшением среднего размера частиц по мере увеличения концентрации винной кислоты  $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1 \rightarrow 2$ , наблюдаемого по данным ПЭМ.

**Таблица 4.2.** Магнитные характеристики нанопорошков  $\text{YFeO}_3$  (отжиг при температуре  $800^\circ\text{C}$ , 60 мин.), измеренные при температурах 300К и 100К.

| № | Параметры  | Гелеобразователи                    | J (300 К), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ | H <sub>c</sub> (300К), кА/м | J (100К), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ | H <sub>c</sub> (100К), кА/м |
|---|--|-------------------------------------|--|-----------------------------|---|-----------------------------|
| 1 | $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:1$ | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 0.873  | 4.6                         | 1.241   | 5.4                         |
| 2 | $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 0.314  | 115.0                       | 0.612   | 149.1                       |
| 3 | $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:1$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 0.430  | 5.5                         | 0.542   | 7.6                         |
| 4 | $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 0.416  | 385.1                       | 0.473   | 289.5                       |



**Рис.4.6.** Петли гистерезиса образцов  $YFeO_3$  (отжиг при температуре  $800^\circ\text{C}$ , 60 мин.) при 100 К и 300 К:  $n(C_4H_6O_6)=1$ (а) и  $n(C_4H_6O_6)=2$ (б), гелеобразователь – глицерин.



**Рис.4.7.** Петли гистерезиса образцов  $YFeO_3$  (отжиг при температуре  $800^\circ\text{C}$ , 60 мин.) при 100 К и 300 К:  $n(C_4H_6O_6)=1$ (а) и  $n(C_4H_6O_6)=2$ (б), гелеобразователь – этиленгликоль.

Независимо от используемого гелеобразователя (глицерин/этиленгликоль), магнитные свойства образцов, синтезированных при соотношении  $n$  ( $Fe^{3+}$ ): $n(Y^{3+})$ : $n(C_4H_6O_6)=1:1:2$  и  $1:1:1$ , заметно различаются. Образцы, синтезированные при большей концентрации винной кислоты, демонстрируют переключение направления намагниченности в существенно больших полях. Оценки коэрцитивности частных циклов перемагничивания, приведенные в таблице 4.2 продемонстрировали увеличение полей переключения при комнатной температуре в 30 раз для образцов, синтезированных с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, и в более 50 раз для образцов, синтезированных в

присутствие этиленгликоля, при увеличении концентрации винной кислоты при синтезе:  $H_c=115.0$  кА/м и  $H_c=385.1$  кА/м – 300К. Петли гистерезиса несимметричны (рис.4.6-4.7) вследствие малости используемых в эксперименте величин напряженности магнитного поля относительно полей, необходимых для перемагничивания и магнитного насыщения образцов. Вместе с этим, в области после переключения направления намагниченности (поля больше оценок коэрцитивности в частных циклах) для больших полей наблюдается уширение гистерезиса и рост намагниченности (рис.4.7). Таким образом, петли гистерезиса характеризуются наличием «перетяжки» в области малых магнитных полей.

Сравнение с литературными данными [145] для чистой орторомбической фазы  $YFeO_3$  демонстрирует, что наблюдаемая форма петли гистерезиса и рост намагниченности в больших полях может быть объяснена процессом спиновой переориентации – поворотом оси антиферромагнетизма и, соответственно, вектора слабого ферромагнетизма (нескомпенсированного магнитного момента скошенных магнитных подрешеток) под действием внешнего магнитного поля. Процесс спиновой переориентации более выражен в образцах с более крупными кристаллитами, а также зависят от их формы [145]. По аналогии с [36] для наночастиц феррита иттрия, сформированных методом глицин-нитратного горения, можно считать, что быстрое формирование нанокристаллов гексагональной модификации происходит из-за наличия в предшественнике структурно близких предзародышевых образований, в то время как нанокристаллы орторомбического  $YFeO_3$  формируются значительно медленнее путем перекристаллизации гексагональной и аморфной фаз ортоферрита иттрия. Экспериментально наблюдаемые изменения формы петли гистерезиса при изменении условий синтеза могут иметь аналогичные механизмы и быть связаны в том числе с изменением размерного распределения и формы частиц, синтезированных с применением различных гелеобразователей. Кроме того, возможно изменение угла скоса магнитных подрешеток и

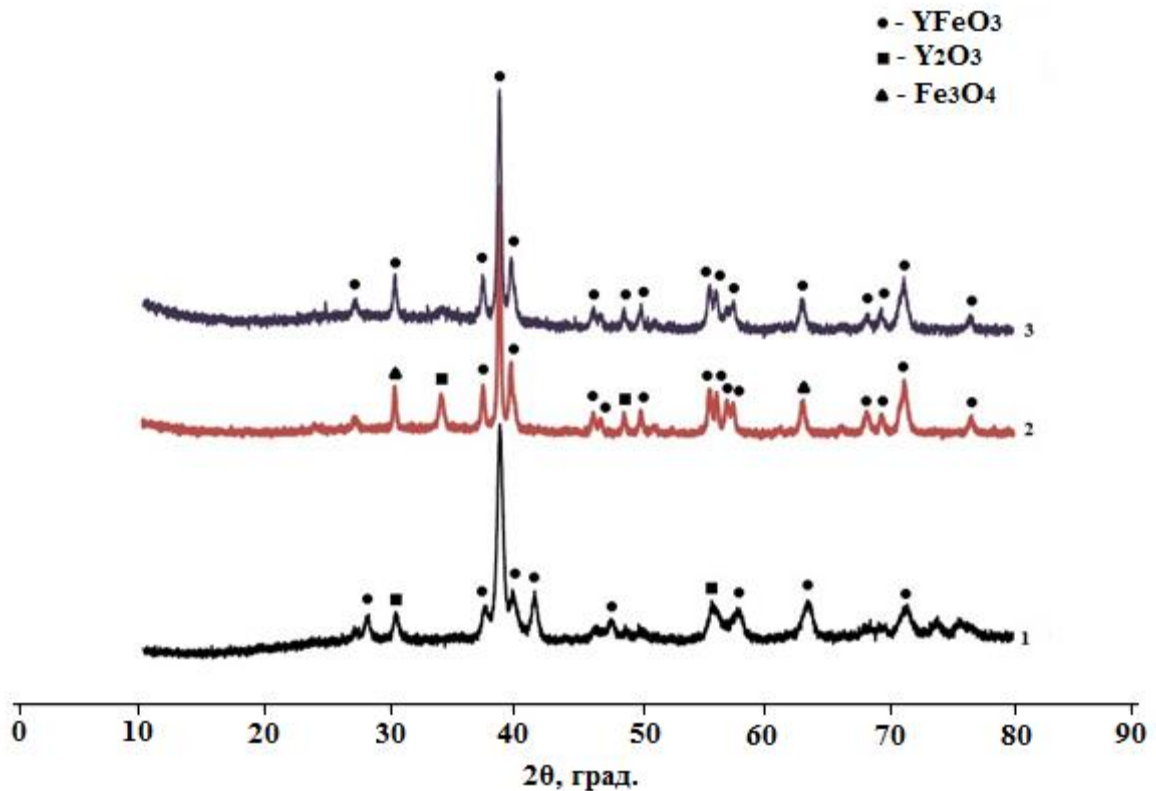
величины энергии анизотропии при вариациях условий синтеза наночастиц, что оказывает существенное влияние на величину нескомпенсированного магнитного момента и ход процесса перемагничивания и спиновой переориентации.

Полученные результаты интерпретированы в сравнении с гидротермальным методом формирования наночастиц на основе недопированного  $YFeO_3$  при варьировании состава исходных композиций в широких пределах. В гидротермальных условиях существенно увеличивается скорость массопереноса компонентов, а значит, обеспечивается кинетическая возможность быстрого протекания реакций и формирования таких структур, которые не характерны для твердофазного синтеза в воздушной среде. Отличительной особенностью гидротермального синтеза является узкое распределение частиц по размерам, что важно для воспроизводимости результатов и оценки влияния параметров синтеза на структуру и свойства образующегося продукта.

По данным рентгенофазового анализа, для образцов серии I, отожженных при  $750^\circ\text{C}$  в течение 60 мин., наблюдается неполное протекание реакции образования ортоферрита иттрия с небольшими по интенсивности примесями  $Fe_3O_4$ ,  $Y_2O_3$ . Выявлено, что подходящим осадителем из всех рассматриваемых ( $NaHCO_3$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $NaOH$ ) является водный раствор гидроксида натрия, так как синтезированный образец  $YFeO_3$  на его основе характеризуется однофазностью (рис.4.8).

Ортоферрит иттрия формируется в результате двухстадийного разложения гидроксидов иттрия (III) и железа (III) после термической обработки. Образование примесных фаз  $Y_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  может быть связано с особенностями процесса синтеза [146].





**Рис.4.8.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YFeO_3$ , синтезированных методом соосаждения (серия I), с использованием различных осадителей: 1– $NaHCO_3$ ; 2– $NH_3 \cdot H_2O$ ; 3– $NaOH$ . Режим термического отжига –  $750^\circ C$ , 60 минут.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов ортоферрита иттрия, полученного в серии I, после термической обработки сведены в табл.4.3. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о небольшом увеличении содержания железа и уменьшении количества катионов иттрия по сравнению с реальным составом образцов. Это может свидетельствовать о присутствии в исследуемых образцах примесных фаз –  $Y_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Тем не менее, относительная интенсивность таких примесных пиков незначительна, что позволяет говорить о крайне малом их содержании.

Для подтверждения количественного соотношения элементов Fe и Y в кристаллической решетке  $YFeO_3$  был проведен рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов, представленный в табл.4.3.

**Таблица 4.3.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа композитов на основе ортоферрита иттрия (серия I), синтезированных на основе метода химического осаждения. Режим термического отжига – 750°C, 60 минут.

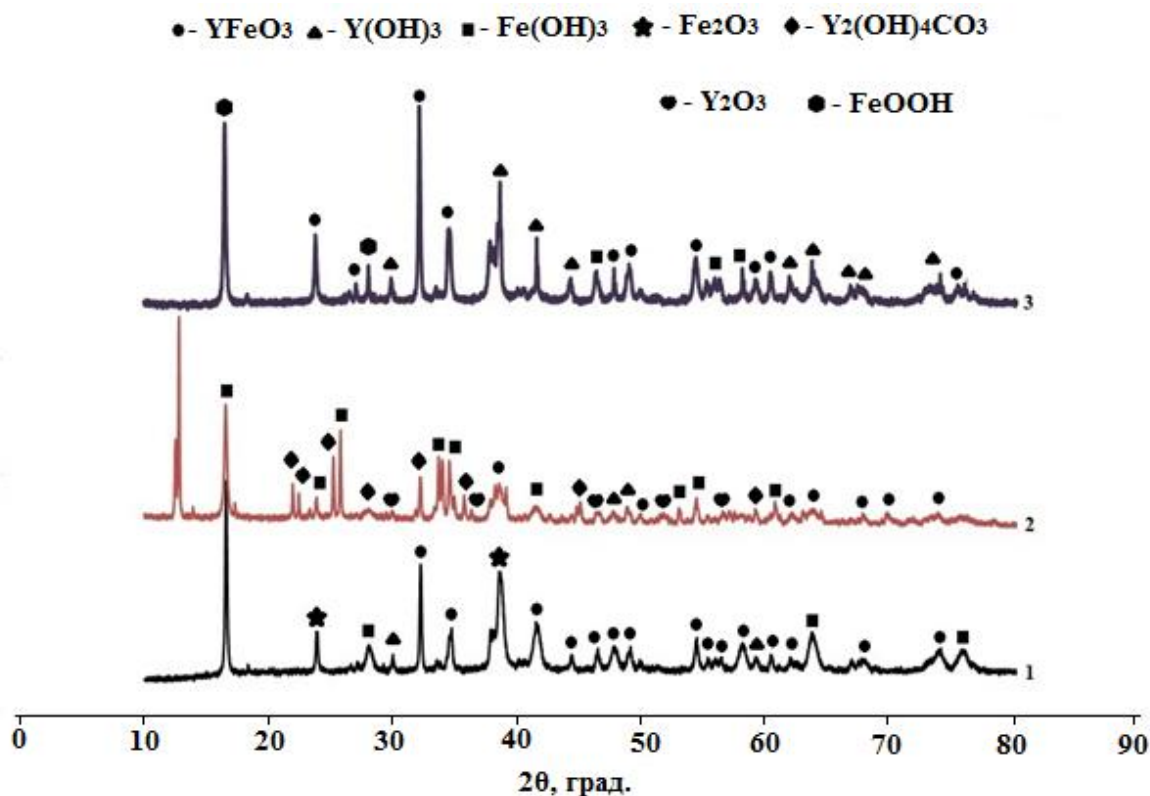
| <b>Рентгенофлуоресцентный анализ</b> |                                   |  |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| <b>Осадитель</b>                     | <b>Номинальный состав, мол. %</b> | <b>По результатам исследования, мол. %</b> |
| NaHCO <sub>3</sub>                   | Fe=77%; Y=23%                     | Fe= 67.80%; Y=32.20%                       |
| NH <sub>4</sub> OH                   | Fe=49%; Y=51%                     | Fe=37.53%; Y=62.47%                        |
| NaOH                                 | Fe=51%; Y=49%                     | Fe=39.93%; Y=60.07%                        |

Осуществление более точного совпадения номинального и реального состава может быть получено благодаря уникальным условиям синтеза, реализуемым в гидротермальных условиях, в котором обеспечивается кинетическая возможность быстрого протекания реакций и формирования ортоферрита иттрия в композиции с наноразмерными частицами углерода.

Гидротермальный синтез частиц YFeO<sub>3</sub>, полученных в эксперименте серии II из соосаженных нитратов (III) и иттрия с добавлением гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub> при температуре 240°C, приводит к тому, что на рентгеновских дифрактограммах (рис.4.9) появляются максимумы, отвечающие гидроксидам Fe(OH)<sub>3</sub> и Y(OH)<sub>3</sub>, а также ортоферриту иттрия YFeO<sub>3</sub> (рис.4.9, дифрактограмма 1).

В случае использования водного раствора аммиака NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O в серии II на рентгенограмме (рис.4.9., дифрактограмма 2) появляются рефлексы оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гидроксокарбоната иттрия Y<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>. Присутствие гидроксокарбоната иттрия обусловлено высокой реакционной способностью свежесажженного гидроксида иттрия, приводящей к его активному взаимодействию с углекислым газом воздуха [147-150].

Наличие рефлексов на рентгенограмме (рис.4.9, дифрактограмма 3) образца ортоферрита иттрия, соосажденного II способом водным раствором гидроксида натрия, отвечающих оксигидроксиду железа FeOOH (гетит), может быть результатом процесса обратной гидратации оксида железа (III) при охлаждении автоклава из-за инерционности этого процесса.



**Рис.4.9.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YFeO_3$ , синтезированных методом соосаждения (серия II), с использованием различных осадителей после гидротермальной обработки при температуре  $240^\circ C$  в течение 24 ч. 1- $NaHCO_3$ ; 2- $NH_3 \cdot H_2O$ ; 3- $NaOH$ .

Для серии образцов II на основе ортоферрита иттрия по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (табл.4.8) после гидротермальной обработки при температуре  $240^\circ C$  и продолжительности изотермической выдержки 24 ч. установлено близкое совпадение реального состава синтезированных образцов с номинальным.

**Таблица 4.4.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа композитов на основе ортоферрита иттрия (серия II), синтезированных на основе метода химического осаждения после гидротермальной обработки при температуре  $240^\circ C$  в течение 24 ч.

| Рентгенофлуоресцентный анализ |                            |                                     |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Осадитель                     | Номинальный состав, мол. % | По результатам исследования, мол. % |
| $NaHCO_3$                     | Fe=75%; Y=25%              | Fe=65.13 %; Y=34.87%                |
| $NH_4OH$                      | Fe=49%; Y=51%              | Fe=37.13%; Y=62.69%                 |
| $NaOH$                        | Fe=46%; Y=54%              | Fe=34.97%; Y=65.03%                 |

Из табл. 4.4. следует, что гидротермальный синтез дает возможность более точного совпадения номинального и реального состава полученных образцов.

Таким образом, синтезированы нанокристаллы ортоферрита иттрия в условиях модифицированного метода Печини с использованием гелеобразователей (этиленгликоль/глицерин), в составе которых обнаружены орторомбическая и гексагональная модификации с преобладанием первой из них (РФА). Размеры образца, синтезированного с этиленгликолем, адекватно вписываются в рамки нанодиапазона: размер составляет 6-67 нм, причем для соотношения реагентов  $1:1:2 = n(\text{Y}^{3+}):n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$  – до 25 нм (ПЭМ). Все образцы демонстрируют магнитные свойства, характерные для слабых ферромагнетиков. Форма петель гистерезиса свидетельствует о возможной спиновой переориентации магнитных подрешеток во внешнем магнитном поле. Значения характеристик в большей степени зависят от соотношения компонентов при синтезе, чем от природы гелеобразователя.

Сравнительный анализ для наночастиц ферритов иттрия, синтезированных в условиях модифицированного метода Печини с гидротермальным методом формирования порошков ортоферрита иттрия позволяет сделать следующие выводы: совместным осаждением нитратов иттрия и железа (III) водным раствором гидроксида натрия после термической обработки при температуре 750°C в течение 1 ч. получен нанокристаллический  $\text{YFeO}_3$ . Рентгенофлуоресцентным анализом установлено, что гидротермальным методом осуществлено более точное совпадение номинального и реального состава синтезированных образцов.

## ***4.2. Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , синтезированных в условиях глицин-нитратного горения.***

### ***4.2.1 Состав, структура и магнитные свойства недопированных порошков $\text{YFeO}_3$***

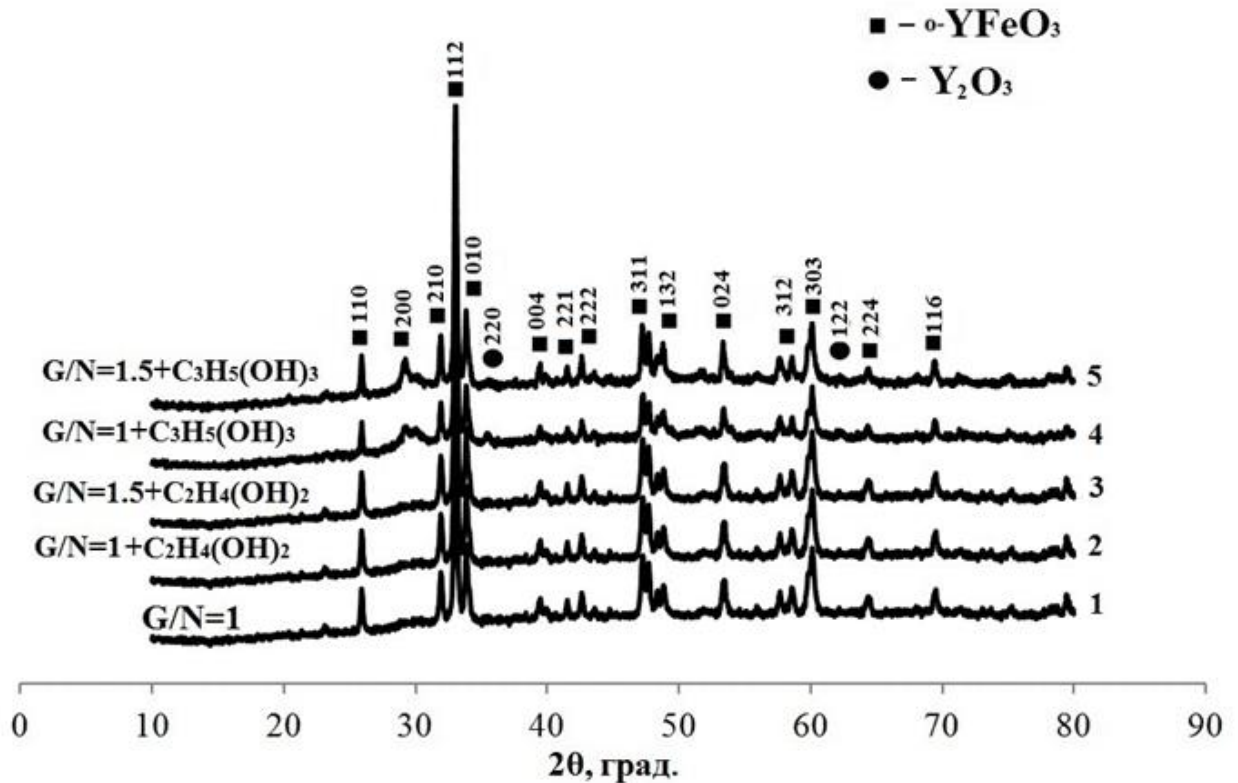
Глицин-нитратный метод является фактически частным случаем метода Печини. В глицин-нитратном способе, как и в модифицированном

методе Печини, происходит воспламенение смеси с образованием пепла при более высоких температурах ( $t \geq 800^\circ\text{C}$ ), однако отличительной особенностью первоупомянутого метода является формирование высокодисперсного порошка с низкой степенью агломерации. Применение гелеобразователей необходимо с целью равномерного распределения различных молекул в водном растворе посредством «межмолекулярной сшивки». В связи с этим, этиленгликоль и глицерин выступают в роли веществ, полимерные цепи которых образуют «поперечно сшитую сетку» и замедляют подвижность молекул в системе [150].

Из данных РФА (рис.4.10) следует, что термический режим отжига в течение часа при  $T=800^\circ\text{C}$  образцов, синтезированных в условиях ГНС при соотношении  $G/N=1$  без добавления в реакционную смесь гелеобразователя (дифрактограмма 1) и с добавлением этиленгликоля при соотношениях  $G/N=1$  и  $G/N=1.5$  (дифрактограммы 2 и 3) приводит к формированию основной фазы  $\text{YFeO}_3$ . В то время, как для  $G/N=1$  и  $G/N=1.5$  с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, помимо основной фазы  $\text{YFeO}_3$  (№-№ карт: 48-0529 и 39-1489) установлено наличие примеси  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (№ карты: 20-1412), что следует из дифрактограмм 4 и 5 на рис.4.10 (см. табл. 4.5) [151].

**Таблица 4.5.** Результаты рентгенофазового анализа недопированных нанопорошков  $\text{YFeO}_3$

| № | Состав          | G/N | Гелеобразователь                    | Дополнительная фаза    |
|---|-----------------|-----|-------------------------------------|------------------------|
| 1 | $\text{YFeO}_3$ | 1   | –                                   | –                      |
| 2 | $\text{YFeO}_3$ | 1   | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | –                      |
| 3 | $\text{YFeO}_3$ | 1.5 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | –                      |
| 4 | $\text{YFeO}_3$ | 1   | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ |
| 5 | $\text{YFeO}_3$ | 1.5 | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ |



**Рис.4.10.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YFeO_3$ , полученных глицин-нитратным методом, с различным соотношением компонентов G/N и разными гелеобразователями: 1. G/N=1 без добавления гелеобразователя; 2, 3. G/N=1 и 1.5 соответственно, гелеобразователь-этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$ ; 4, 5. G/N=1 и 1.5, гелеобразователь-глицерин  $C_3H_5(OH)_3$ . Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут.

Образец №1, синтезированный без добавления гелеобразователя и с добавлением этиленгликоля при G/N=1 и G/N=1.5 (образцы №2, 3) содержат пики основной фазы ортоферрита иттрия. Тем не менее, можно отметить образцы №4 и 5, синтезированные с добавлением глицерина при соотношениях G/N=1 и G/N=1.5, состоят из двух фаз  $YFeO_3$  и  $Y_2O_3$ . Таким образом, по интерпретированным результатам РФА исследованные образцы являются многокомпонентными системами, содержащими помимо основной фазы орторомбического  $YFeO_3$  примесь оксида иттрия.

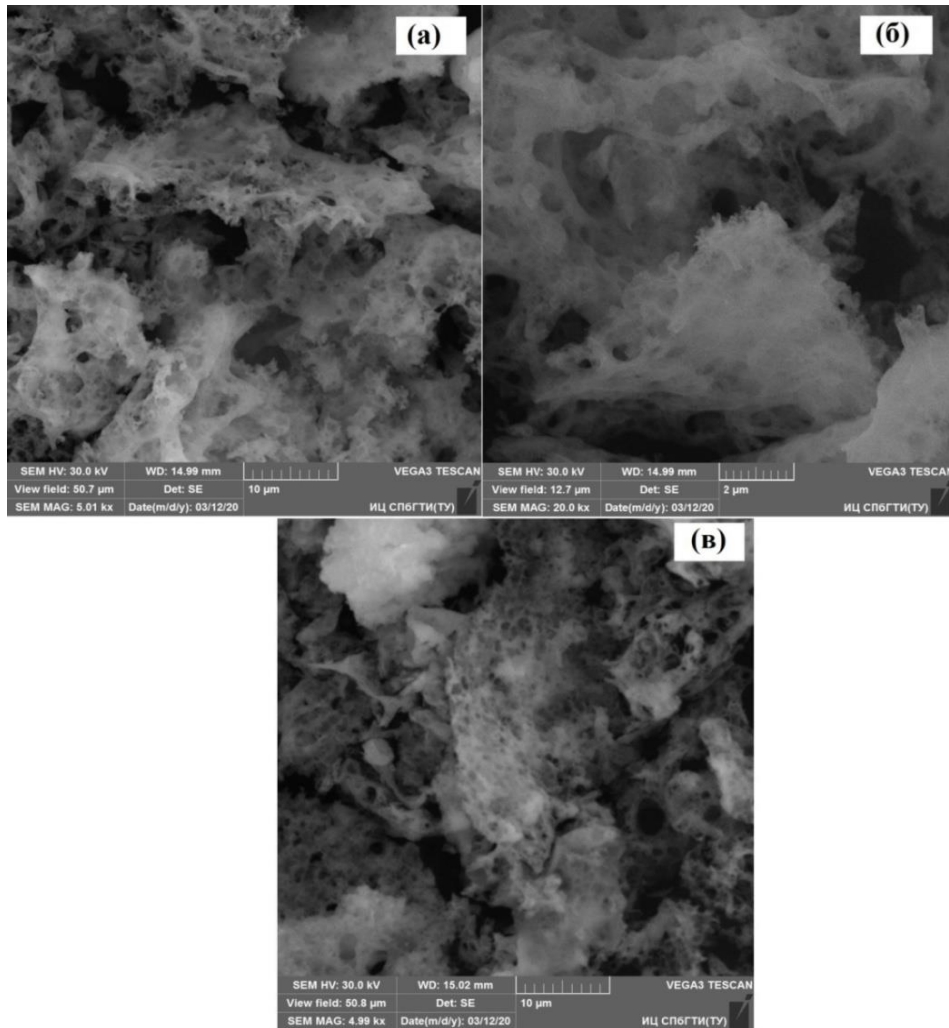
Согласно данным СЭМ, элементный состав наночастиц  $YFeO_3$ , синтезированных в условиях глицин-нитратного горения, после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин. представлен в табл.4.6.

**Таблица 4.6.** Результаты элементного анализа наночастиц  $\text{YFeO}_3$ , синтезированных методом ГНС. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Элемент, ат. % | $\text{YFeO}_3$<br>(образец 1) | $\text{YFeO}_3$<br>(образец 2) | $\text{YFeO}_3$<br>(образец 3) |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Y              | 13.93                          | 12.69                          | 6.26                           |
| Fe             | 15.07                          | 8.77                           | 5.44                           |
| O              | 58.84                          | 54.77                          | 36.77                          |
| C              | 12.16                          | 23.75                          | 51.52                          |

Однако, элементный состав нанопорошков  $\text{YFeO}_3$ , образующихся в условиях глицин-нитратного горения, влияет не только на химический состав продуктов этого процесса, но также оказывает влияние и на их микроструктуру. На рис. 4.11. приведены микрофотографии продуктов глицин-нитратного синтеза ортоферрита иттрия, проведенного при  $G/N=1$  без добавления в реакционную смесь гелеобразователя (рис.4.11, а) и с добавлением этиленгликоля для  $G/N=1$  (рис.4.11, б) и  $G/N=1.5$  (рис.4.11, в). Наименьшей пористостью обладает образец ортоферрита иттрия с использованием этиленгликоля ( $G/N=1.5$ ), который характеризуется достаточно высокими значениями средних размеров частиц по результатам ПЭМ ( $D_{\text{cp}} \sim 100$  нм).

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии<sup>1</sup> показал, что распределение по размерам исследуемых частиц для рассматриваемых образцов  $\text{YFeO}_3$  соответствует результатам просвечивающей электронной микроскопии. При этом средний размер частиц можно принять равным: 68 нм при  $G/N=1$  без гелеобразователей (рис. 4.11, а); 91 нм (рис.4.18, б) и 94 нм (рис.4.11, в) при  $G/ N=1$  и 1.5 соответственно.

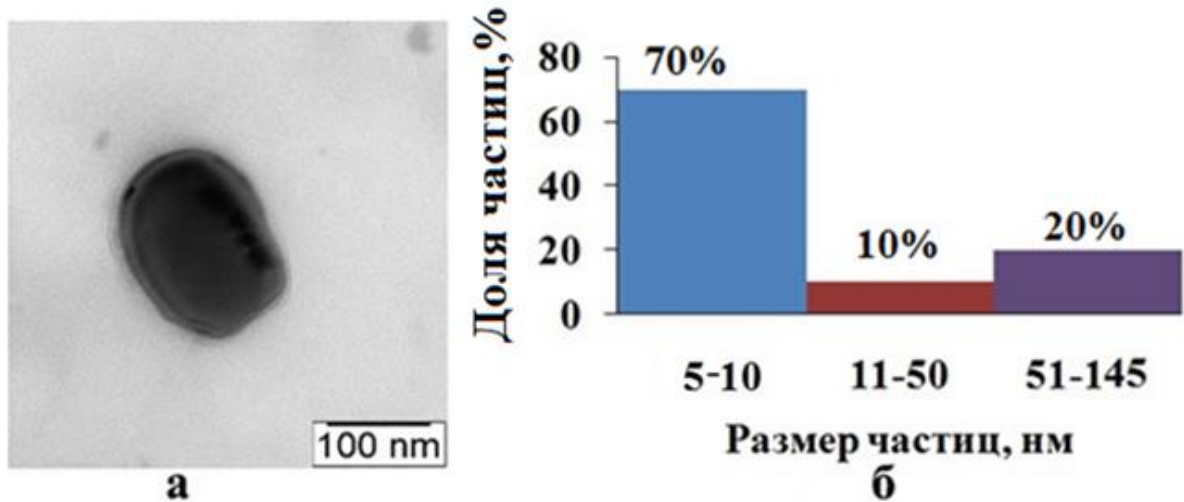


**Рис. 4.11.** Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов  $YFeO_3$  в композиции с углеродом, полученных при различном мольном соотношении исходных компонентов, после отжига при температуре  $800^\circ C$  в течение 60 мин.: а)  $G/N=1$  без добавления гелеобразователя; б), в).  $G/N=1$  и 1.5 соответственно, гелеобразователь-этиленгликоль

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что недопированный порошок  $YFeO_3$ , синтезированный в условиях глицин-нитратного горения, после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин., образует частицы размером от 5 до 145 нм (рис.4.12, а). Средний диаметр достигает  $\sim 55$  нм.

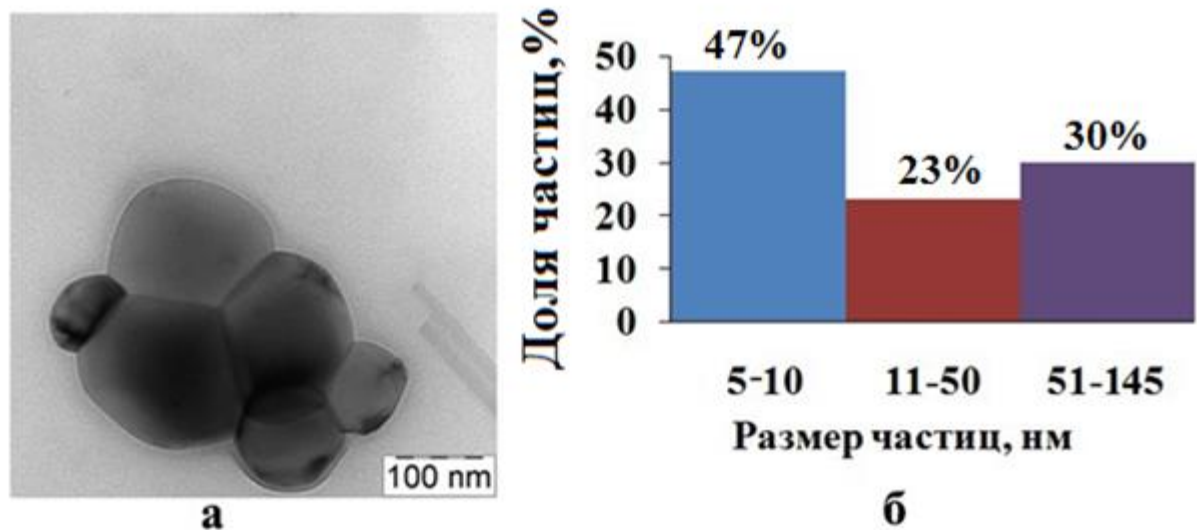
<sup>1</sup>Съемка сканирующей электронной микроскопии выполнена на приборе Tescan Vega 3 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).





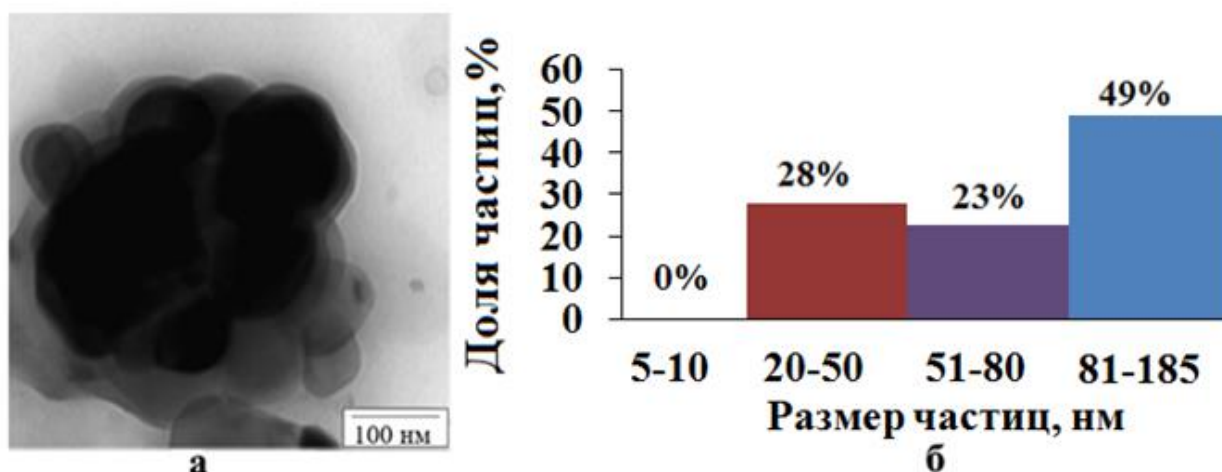
**Рис.4.12.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFeO_3$  при  $G/N=1$  без добавления гелеобразователей. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут (Образец 1)

По данным светлопольного ПЭМ-изображения для образца  $YFeO_3$ , синтезированного при соотношении  $G/N=1$  с добавлением этиленгликоля, наблюдаются агломераты частиц сферической формы, размер которых изменяется от 5 до 145 нм, а  $D_{cp} \sim 75$  нм. (рис. 4.13, б).



**Рис.4.13.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFeO_3$  при  $G/N=1$ , гелеобразователь – этиленгликоль. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут (Образец 2)

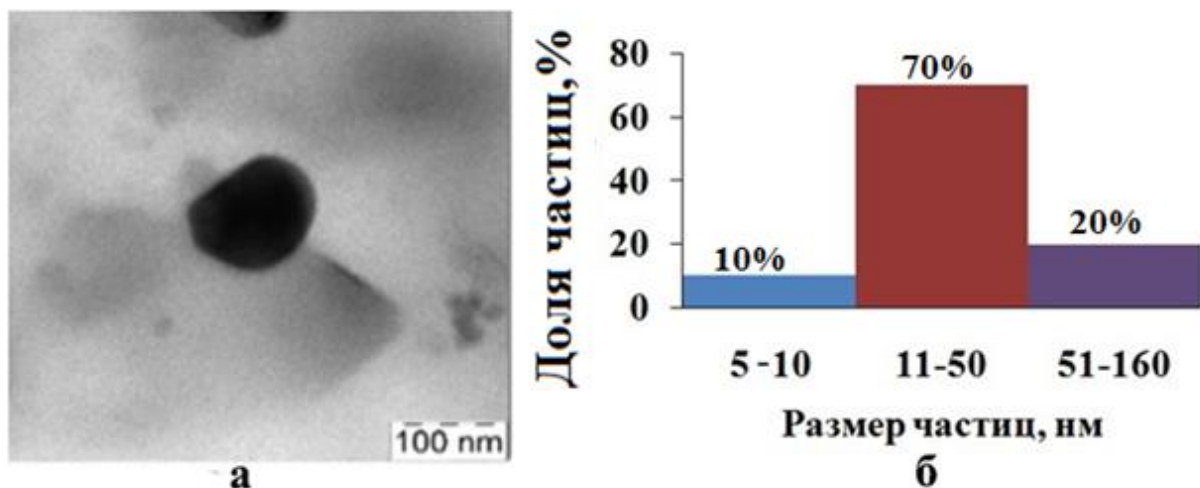
Анализируя светлопольное изображение (рис.4.14) образца с добавлением этиленгликоля при значении  $G/N=1.5$ , можно утверждать, что порошок представлен в виде крупных агломератов размером 20–185 нм, средний диаметр которых оценочно равен  $\sim 100$  нм. Предположительно, такой большой размер наночастиц вызван использованием желатина на стадии пробоподготовки образцов.



**Рис.4.14.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFeO_3$  при  $G/N=1.5$ , гелеобразователь – этиленгликоль. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут (Образец 3)

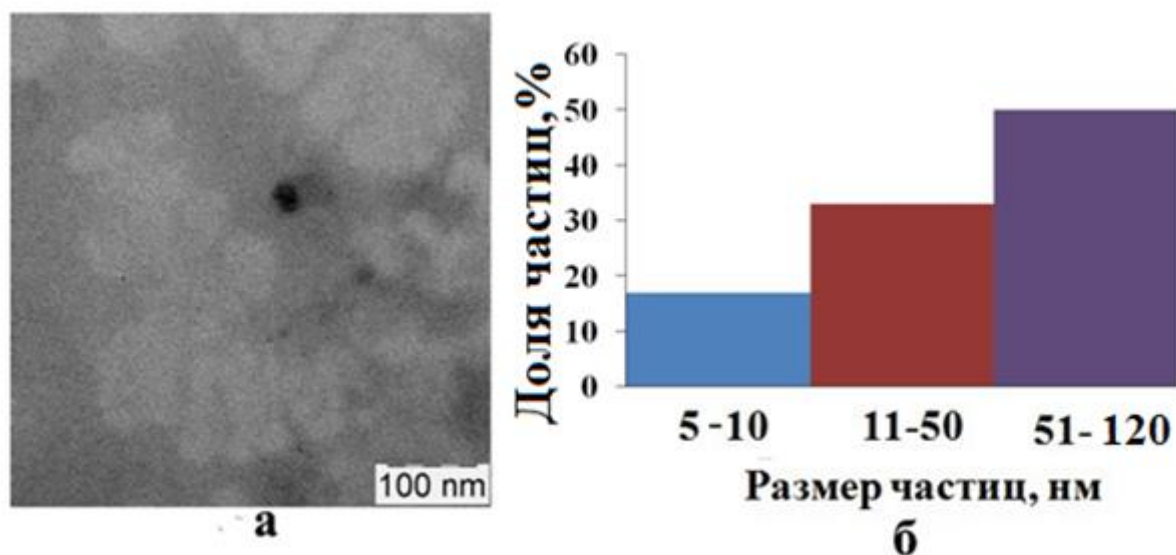
Необходимо отметить, что при добавлении этиленгликоля агломерация частиц ортоферрита иттрия (без допирования) возрастает (см. рис.4.14, а), однако без гелеобразователей невысока воспроизводимость результатов и лишь время от времени получаются одиночные сравнительно мелкие частицы.

В случае добавления глицерина в качестве гелеобразователя при значении  $G/N=1$  формируются частицы правильной сферической формы размером от 5 нм до 160 нм и средним диаметром – 20 нм (рис.4.15, б).



**Рис.4.15.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFeO_3$  при  $G/N=1$ , гелеобразователь – глицерин. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут (Образец 4)

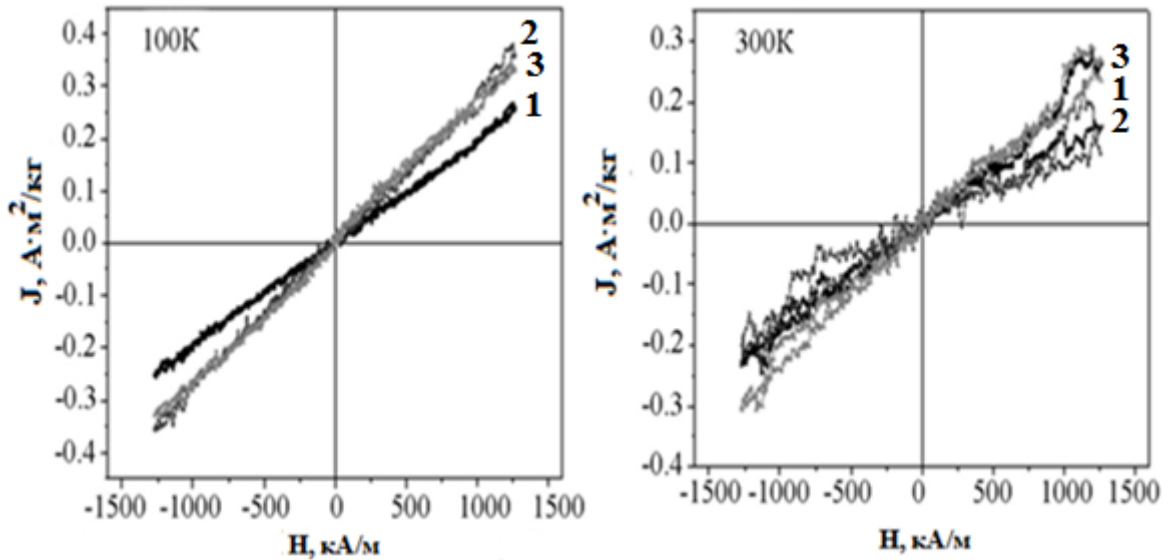
При  $G/N=1.5$  с тем же гелеобразователем размер частиц ортоферрита иттрия изменяется от 5 до 120 нм, а средний диаметр составляет 90 нм (рис.4.16).



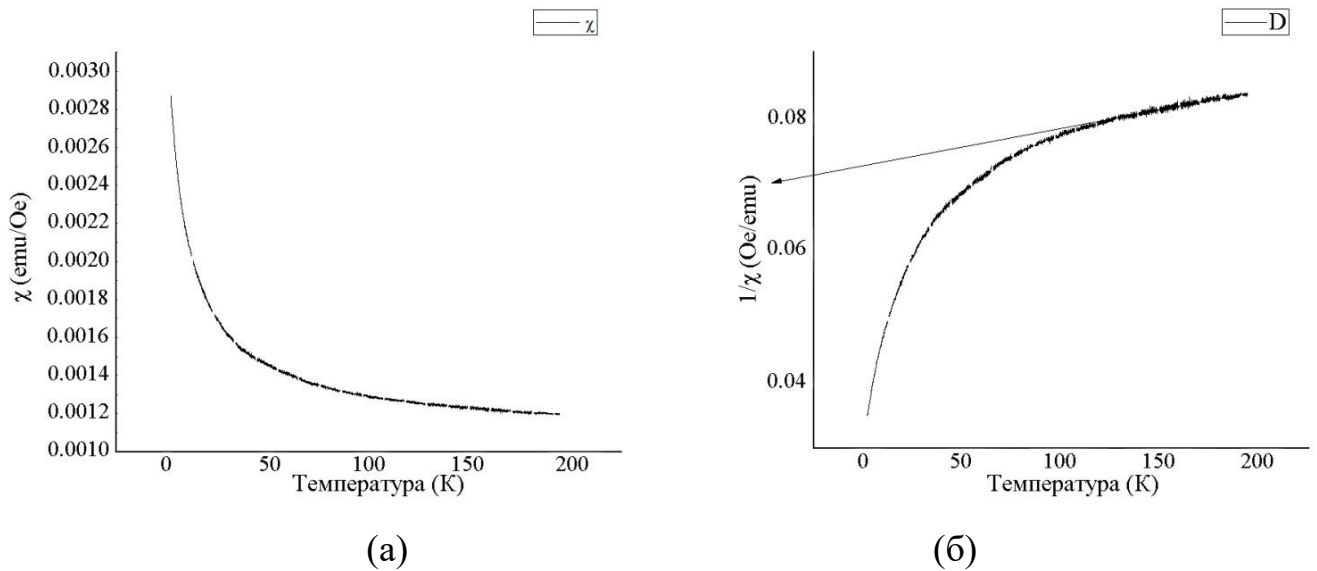
**Рис.4.16.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFeO_3$  при  $G/N=1.5$ , гелеобразователь – глицерин. Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут (Образец 5)

Удельная намагниченность недопированных образцов феррита иттрия, синтезированных без использования гелеобразователя и с добавлением

этиленгликоля, характеризуется линейной зависимостью от магнитного поля как при 300 К, так и при 100 К (зависимости показаны на рис. 4.17-4.18). Малые значения величин магнитного момента приводят к наблюдению существенных шумов на полевых зависимостях намагниченности, в то же время не искажая данных и не препятствуя интерпретации полученных данных. Магнитного насыщения (флип-перехода) образцы в поле 1270 кА/м не достигают. Значения намагниченности в максимальном прикладываемом поле для данных образцов в поле 1270 кА/м лежали в диапазонах 0.25-0.36  $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при температуре 100 К и 0.12-0.30  $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при температуре 300 К. Полученные данные о магнитных свойствах образцов сравнимы с данными для чистой фазы  $\text{YFeO}_3$ , синтезированного методом осаждения [50], в магнитном поле 1270 кА/м удельная намагниченность упомянутых наночастиц составляет  $J=0.242 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ . В рассмотренном диапазоне прикладываемых магнитных полей и температур измерений недопированные образцы феррита иттрия демонстрируют парамагнитное поведение. При этом температурные зависимости намагниченности позволяют предположить существование порядка антиферромагнитного типа в этих образцах при низких температурах: линейная аппроксимация температурной зависимости обратной восприимчивости пересекает ось абсцисс в области отрицательных значений, что свидетельствует о наличии антиферромагнитного типа упорядочения (рис. 4. 18, б). Температура Нееля данных образцов, регистрируемая по максимуму прямой зависимости восприимчивости, вероятно, имеет значения менее 2К, однако существование локального порядка может наблюдаться вплоть до 100 К.



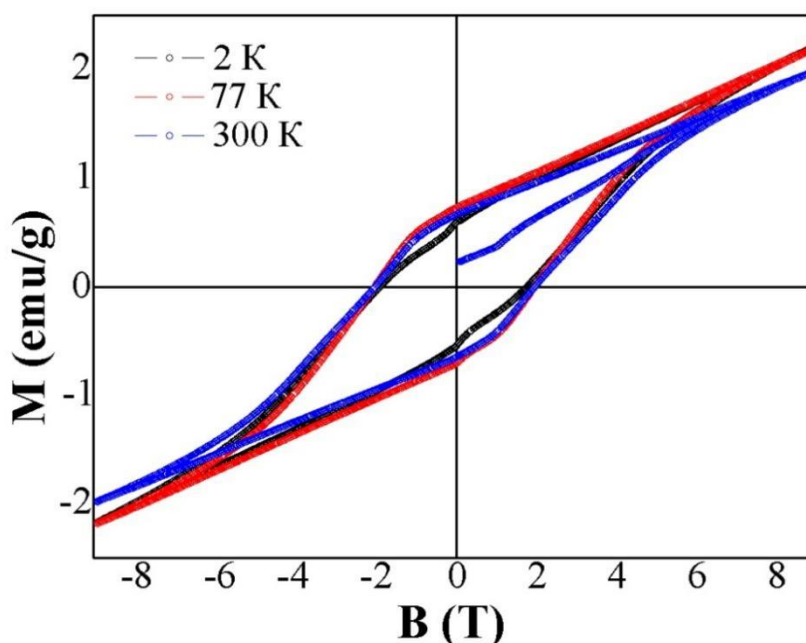
**Рис. 4.17.** Петли гистерезиса при а) 100К и б) 300К образцов  $YFeO_3$  (отжиг в режиме 800°C, 60 мин.), синтезированных при соотношениях компонентов:  $G/N=1$  без добавления гелеобразователя (1) и  $G/N=1$  и 1.5 с добавлением этиленгликоля (2, 3).



**Рис. 4.18.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости (а) и обратной восприимчивости (б) для образца 1 (для образцов 2 и 3 зависимости аналогичны).

Как было упомянуто ранее, феррит иттрия является слабым ферромагнетиком, для которого наблюдается процесс спиновой переориентации [145]. Магнитные свойства недопированного образца 5, синтезированного с добавлением глицерина в качестве гелеобразователя при  $G/N=1.5$ , не достигают магнитного насыщения даже в сильных магнитных полях до 9 Тл, что свидетельствует в пользу антиферромагнитного типа упорядочения в этом образце. Тем не менее, петли гистерезиса для данного

образца, измеренные при различных температурах, характеризуются большими значениями коэрцитивности в полученных частных циклах, указывающей на наличие нескомпенсированного магнитного момента в образцах, а также сильной магнитной анизотропии (рис. 4.19). При 2К на полевых зависимостях намагниченности также наблюдается перетяжка петли гистерезиса, свидетельствующая о более выраженном процессе спиновой переориентации [145]. Необходимо отметить, что для образцов, синтезированных с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, наблюдалось образование примесной фазы оксида иттрия.



**Рис.4.19.** Петли гистерезиса образца 5, синтезированного с глицерином при разных температурах. При 2К (черная линия) наблюдается тенденция перехода в антиферромагнитное состояние.

**Таблица 4.7.** Магнитные характеристики недопированных нанопорошков  $\text{YFeO}_3$  (отжиг в режиме  $800^\circ\text{C}$ , 60 мин.), измеренные при 100К и 300К.

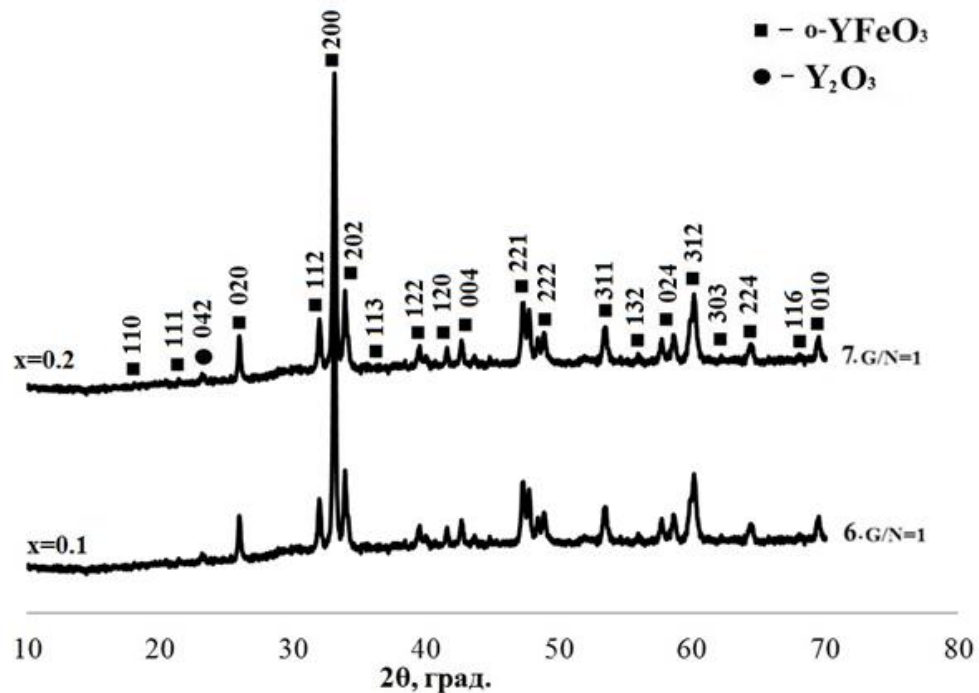
| №  | G/N | Гелеобразователи                    | Размер частиц (ПЭМ) | $J(100\text{K}), \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ | $J(300\text{K}), \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ |
|----|-----|-------------------------------------|---------------------|---|---|
| 1. | 1   | –                                   | ~5-145 нм           | 0.26  | 0.23  |
| 2. | 1   | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | ~5-150 нм           | 0.36  | 0.16  |
| 3. | 1.5 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | ~20-185 нм          | 0.33  | 0.26  |

#### 4.2.2 Состав, структура и магнитные свойства порошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x=0.1; 0.2$ ), синтезированные без добавления гелеобразователей

На дифрактограммах образцов феррита иттрия (рис. 4.20), допированного  $Ni^{2+}$ , в условиях ГНС при  $G/N=1$  без использования гелеобразователей с последующим термическим отжигом при  $800^\circ C$ , наблюдаются пики основной фазы – ортоферрита иттрия (№-№ карт: 48-0529 и 39-1489). Помимо рефлексов основной фазы на дифрактограмме присутствует незначительный по интенсивности 1 примесный пик оксида иттрия (№ карты: 20-1412) (см. табл.4.8).

**Таблица 4.8.** Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1; 0.2$ ), синтезированных без добавления гелеобразователей.

| № | Состав                 | G/N | Гелеобразователь | Дополнительная фаза |
|---|------------------------|-----|------------------|---------------------|
| 6 | $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ | 1   | –                | $Y_2O_3$            |
| 7 | $YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ | 1   | –                | $Y_2O_3$            |



**Рис.4.20.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YFeO_3$ , полученных глицин-нитратным методом, при соотношении компонентов  $G/N=1$  без добавления гелеобразователей : 1)  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ) (образец 6); 2)  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.2$ ). Режим термического отжига –  $800^\circ C$ , 60 минут (образец 7).

Зависимость параметров элементарных ячеек от содержания никеля в образцах  $YFeO_3$  представлена в табл. 4.9.

**Таблица 4.9.** Параметры элементарных ячеек нанокристаллов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ; и  $0.2$ ), синтезированных методом ГНС, отжиг –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Параметры ячейки, Å     | Содержание допанта (x) |           |
|-------------------------|------------------------|-----------|
|                         | Образец 6              | Образец 7 |
|                         | x=0.1                  | x=0.2     |
| <i>a</i>                | 5.2821                 | 5.2821    |
| <i>b</i>                | 5.6024                 | 5.6024    |
| <i>c</i>                | 7.6094                 | 7.6094    |
| Объем, (Å) <sup>3</sup> | 225.18                 | 225.18    |

По результатам расчета параметров элементарных ячеек нанокристаллов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$  и  $0.2$ ) не установлено изменение параметров *b* и *c* (табл. 4.9), что может свидетельствовать о сложном характере локализации атомов никеля в решетке феррита иттрия.

Анализ данных элементного анализа (ЛРСМА) демонстрирует встраивание катионов никеля (II) в положение железа (III) в решетке феррита иттрия (табл.4.10).

**Таблица 4. 10.** Результаты ЛРСМА и погрешность определения содержания элементов в образцах  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$  и  $0.2$ ), полученных методом ГНС. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Образец № | Элементный состав, ат. % |          |          |          |          |          |
|-----------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|           | <i>x<sub>ном</sub></i>   | Y        | Ni       | Fe       | O        | C        |
| 6         | 0.1                      | 15.9±1.8 | 0.8 ±0.1 | 11.9±0.6 | 55.0±3.4 | 16.0±1.0 |
| 7         | 0.2                      | 13.1±1.6 | 2.3±0.2  | 10.9±0.6 | 58.6±3.8 | 15.1±1.0 |

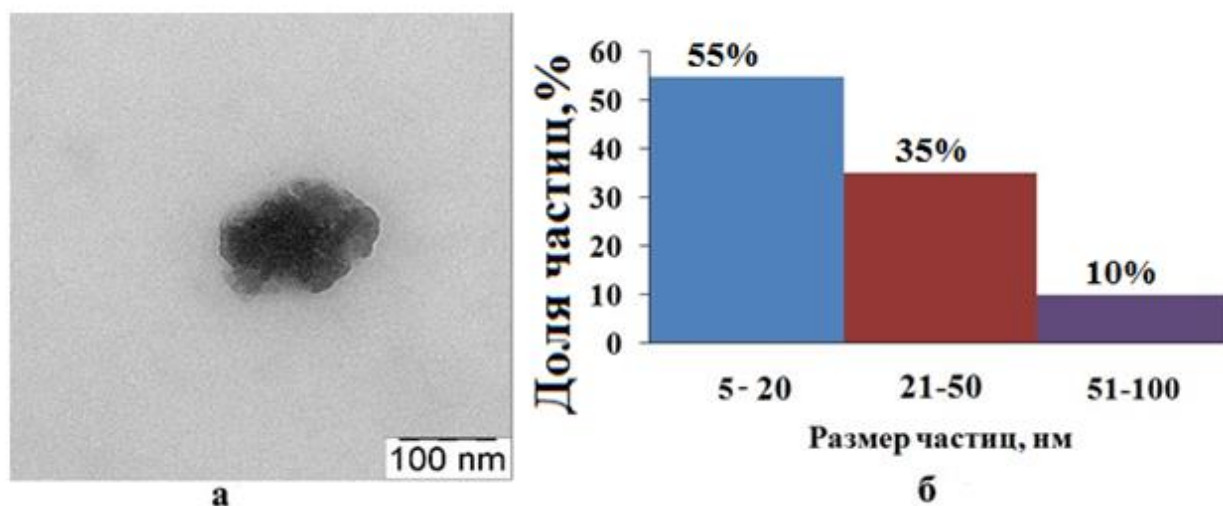
Из табл. 4.10 следует, что реальное содержание никеля увеличивается по мере роста номинальной степени допирования в образцах  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$  и  $0.2$ ) (см. табл. 4.11) и достигает своего максимума близкого к исходному –  $x_{\text{реал.}} = 0.17$ .



**Таблица 4.11.** Результаты ЛРСМА образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$  и  $0.2$ ), полученных методом ГНС, отжиг –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

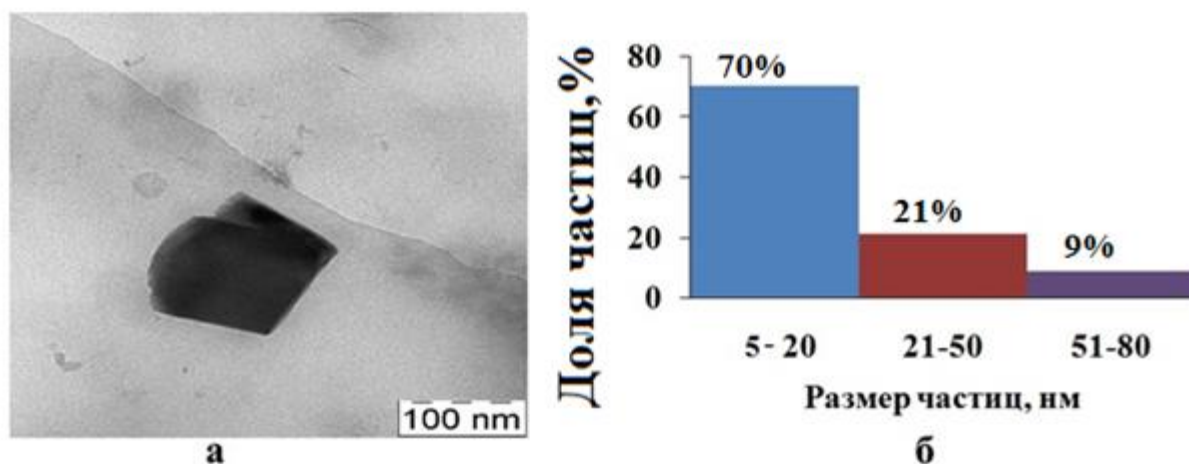
| Образец № | G/N | Гелеобразователь | x   | Номинальный состав     | Реальный состав          |
|-----------|-----|------------------|-----|------------------------|--------------------------|
| 6         | 1   | -                | 0.1 | $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ | $YFe_{0.92}Ni_{0.08}O_3$ |
| 7         | 2   | -                | 0.2 | $YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ | $YFe_{0.83}Ni_{0.17}O_3$ |

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что образец  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ) при соотношении G/N=1 без добавления в реакцию смесь гелеобразователя имеет размер частиц от 5 до 100 нм и средний диаметр – 31 нм (рис.4.21, б).



**Рис. 4.21.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$  при G/N=1 без добавления гелеобразователя. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут (Образец б)

Нанопорошок  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.2$ ), синтезированный при G/N=1 без добавления гелеобразователя в реакцию смесь гелеобразователя, характеризуется размером частиц от 5 до 80 нм и средним диаметром, равным 26 нм (рис.4.22).



**Рис. 4.22.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{YFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  при  $G/N=1$  без добавления гелеобразователя. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут (Образец 7)

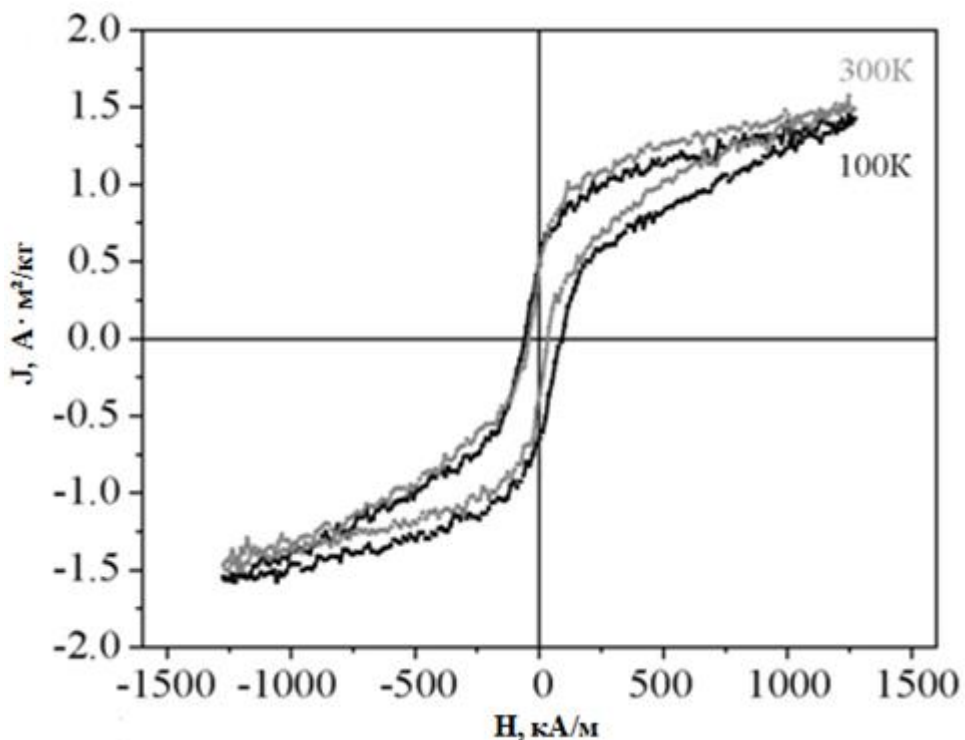
Оценку размера частиц нанопорошков  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1$  и  $0.2$ ) производили по формуле Шеррера (см. гл. 2) и прямым способом – ПЭМ. Анализ размера ( $D_{\text{cp}}$ ) порошка ортоферрита иттрия, допированного никелем, при росте концентрации допанта  $x=0.1 \rightarrow 0.2$  на основе двух методов дал следующие результаты: по данным РФА прослеживается увеличение  $D_{\text{cp}}$  от  $27 \pm 2$  нм до  $40 \pm 4$  нм, а по ПЭМ – уменьшение от  $31 \pm 3$  до  $26 \pm 2$  (табл. 4.12).

**Таблица 4.12.** Средний диаметр нанокристаллов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  с содержанием никеля  $x$  от 0.1 до 0.2, отжиг –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Метод определения | $D_{\text{cp}}$ , нм      |                           |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|
|                   | образец №6<br>( $x=0.1$ ) | образец №7<br>( $x=0.2$ ) |
| <b>РФА</b>        | $27 \pm 2$                | $40 \pm 4$                |
| <b>ПЭМ</b>        | $31 \pm 3$                | $26 \pm 2$                |

Схожие со свойствами недопированных образцов магнитные характеристики наблюдались и для образца ортоферрита иттрия с малой степенью допирования никелем. Полевые зависимости намагниченности образца со степенью замещения  $x = 0.1$  при  $G/N=1$ , синтезированного без добавления в реакцию систему гелеобразователя, имеют гистерезис в области магнитных полей до  $1270$  кА/м, свидетельствующий о наличии

нескомпенсированного магнитного момента (рис. 4.23). Магнитное насыщения для данного образца также не достигается в рассмотренном диапазоне магнитных полей. При этом, перегиб зависимости намагниченности от магнитного поля, наблюдаемый в магнитных полях напряженностью порядка 1000 кА/м, может свидетельствовать о начале процесса спиновой переориентации, однако сам процесс, вероятно, может явно наблюдаться лишь при приложении существенно более сильных магнитных полей. В то же время, поля переключения направления намагниченности в приведенных частных циклах имели величину порядка 50-80 кА/м (как при 300К, так и при 100К), что на порядок меньше коэрцитивности недопированного образца при измерениях в аналогичных условиях (порядка 520-550 кА/м). Таким образом, допирование феррита иттрия никелем в малой степени может позволить получить материалы с меньшими полями перемагничивания.



**Рис. 4.23.** Петли гистерезиса образца б номинального состава  $\text{YFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  (отжиг в режиме 800 °С, 60 мин.) при  $G/N=1$  без добавления гелеобразователя.

**Таблица 4.13.** Магнитные характеристики нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ) после отжига при температуре  $800^\circ C$  в течение 60 мин., измеренных при 100К и 300К.

| №  | G/N | Гелеобразователи | Размер частиц (ПЭМ) | J(100К), $A \cdot m^2/kg$ | J(300К), $A \cdot m^2/kg$ |
|----|-----|------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 6. | 1   | –                | 5- 100 нм           | 0.066                     | 0.145                     |

#### 4.2.3 Состав, структура и магнитные свойства порошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x=0.15; 0.3$ ), синтезированные с добавлением гелеобразователей

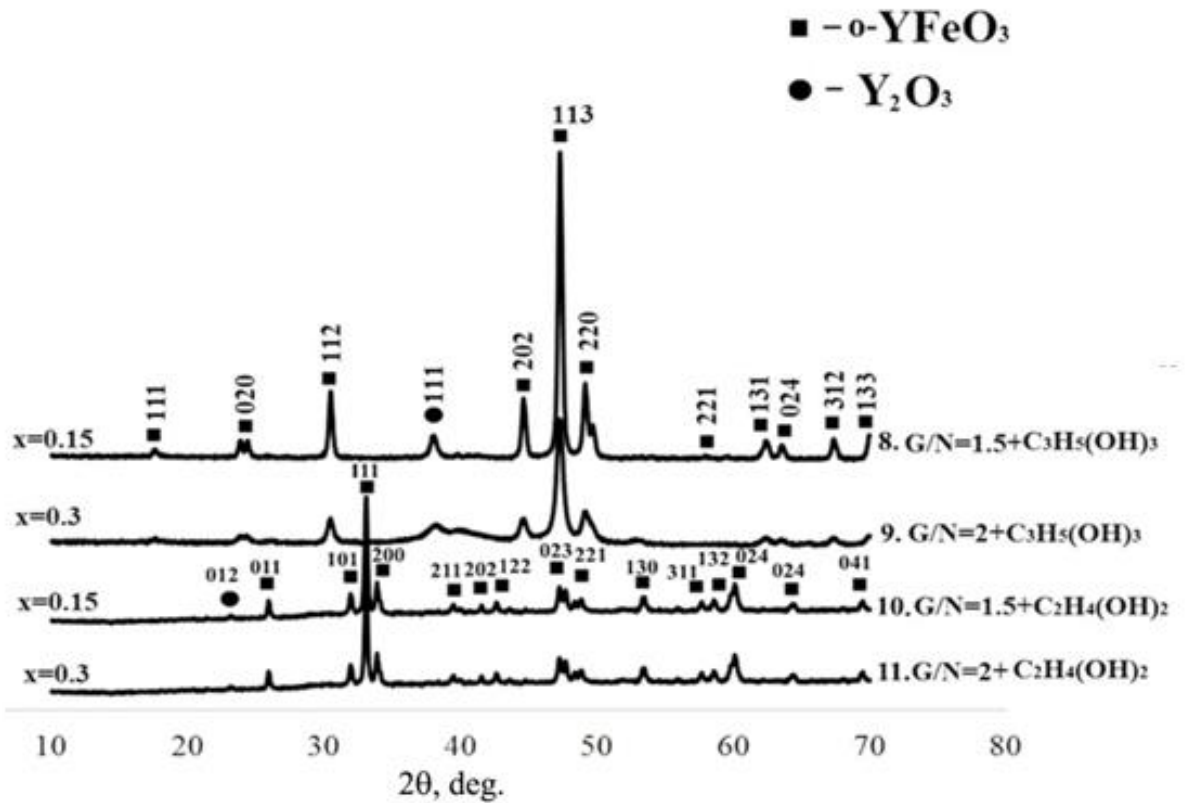
По интерпретированным данным рентгеновской дифрактометрии (рис.4.24), образцы №№8-9 ферритов рассматриваемых составов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15; 0.3$ ) с использованием в качестве гелеобразователя глицерина содержат пики основной фазы – ортоферрита иттрия (№ карт: 48-0529 и 39-1489) и 1 пик примеси  $Y_2O_3$  (№ карты: 20-1412) (см. табл.4.14).

**Таблица 4.14.** Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15$  и  $0.3$ ), синтезированных с добавлением гелеобразователей.

| №  | Состав                   | G/N | Гелеобразователь | Дополнительная фаза |
|----|--------------------------|-----|------------------|---------------------|
| 8  | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ | 1.5 | $C_3H_5(OH)_3$   | $Y_2O_3$            |
| 9  | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$   | 2   | $C_3H_5(OH)_3$   | $Y_2O_3$            |
| 10 | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ | 1.5 | $C_2H_4(OH)_2$   | $Y_2O_3$            |
| 11 | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$   | 2   | $C_2H_4(OH)_2$   | $Y_2O_3$            |

Установлено, что образцы №10 и 11  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15; 0.3$ ) с использованием этиленгликоля в качестве гелеобразователя, помимо основной фазы ортоферрита иттрия содержат один пик  $Y_2O_3$  (№ карты: 20-1412) небольшой интенсивности (рис. 4.24).

Кроме рефлексов целевой фазы орторомбического  $YFeO_3$  на дифрактограммах (см. рис.4.24) присутствуют небольшие по интенсивности пики, которые не поддаются расшифровке как целевые, пики прекурсоров или оксидов металлов.



**Рис.4.24.** Рентгеновские дифрактограммы порошков YFeO<sub>3</sub>, полученных глицин-нитратным методом, с различным соотношением компонентов G/N и разными гелеобразователями: 1) YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.15) (Образец 8); 2) YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.3) (Образец 9); 3) YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.15) (Образец 10); 4) YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.3). Режим термического отжига – 800°C, 60 минут (Образец 11).

Зависимость параметров элементарных ячеек от содержания никеля в образцах YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> представлена в табл. 4.15.

**Таблица 4.15.** Параметры элементарных ячеек нанокристаллов YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.15 и 0.3), синтезированных методом ГНС. Режим термического отжига – 800°C, 60 минут.

| Параметры ячейки, Å     | Содержание допанта (x) |           |            |            |
|-------------------------|------------------------|-----------|------------|------------|
|                         | Образец 8              | Образец 9 | Образец 10 | Образец 11 |
|                         | x=0.15                 | x=0.3     | x=0.15     | x=0.3      |
| <i>a</i>                | 5.2525                 | 5.2525    | 5.2828     | 5.2828     |
| <i>b</i>                | 5.6154                 | 5.6154    | 5.5927     | 5.5927     |
| <i>c</i>                | 7.6052                 | 7.6052    | 7.6030     | 7.6030     |
| Объем, (Å) <sup>3</sup> | 224.31                 | 224.31    | 224.63     | 224.63     |

Из полученных результатов (см. табл.4.15) следует, что с увеличением содержания никеля в составе образцов №№8-11 с использованием глицерина

и этиленгликоля в роли гелеобразователей объем элементарной ячейки уменьшается в сравнении со значениями из таблицы 4.9, что, в свою очередь, способствует слабому искажению орторомбической решетки перовскита ортоферрита иттрия.

Результаты исследования элементного состава методом локального рентгеноспектрального микроанализа приведены в таблице 4.16.

**Таблица 4.16.** Результаты ЛРСМА и погрешность определения содержания элементов в образцах  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15$  и  $0.3$ ), полученных методом ГНС. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Образец № | Номинальный состав образцов | Элементный состав, ат. % |         |          |          |          |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|---------|----------|----------|----------|
|           | $x$                         | Y                        | Ni      | Fe       | O        | C        |
| 8         | 0.15                        | 10.1±1.4                 | 3.1±0.2 | 6.8±0.4  | 63.0±4.5 | 17.0±1.2 |
| 9         | 0.3                         | 10.1±1.4                 | 3.1±0.2 | 6.8±0.4  | 61.0±4.5 | 19.0±1.2 |
| 10        | 0.15                        | 18.4±1.8                 | 1.1±0.1 | 14.2±0.6 | 50.9±2.8 | 15.3±0.9 |
| 11        | 0.3                         | 18.4±1.8                 | 1.3±0.1 | 14.2±0.6 | 50.8±2.8 | 15.3±0.9 |

Определение элементного состава образцов показало, что реальное содержание каждого элемента в них довольно близко к их номинальному составу (табл. 4.17).

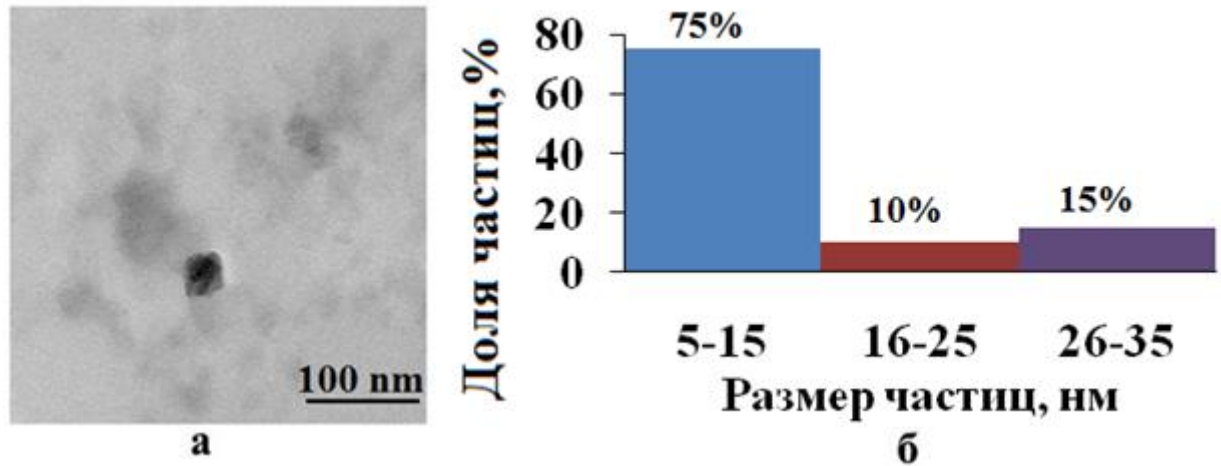
**Таблица 4.17.** Результаты ЛРСМА образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ;  $0.15$ ;  $0.2$  и  $0.3$ ), полученных методом глицин-нитратного горения. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Образец № | G/N | Гелеобразователь | $x$  | Номинальный состав       | Реальный состав          |
|-----------|-----|------------------|------|--------------------------|--------------------------|
| 8         | 1.5 | $C_2H_4(OH)_2$   | 0.15 | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ | $YFe_{0.79}Ni_{0.21}O_3$ |
| 9         | 2   | $C_2H_4(OH)_2$   | 0.3  | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$   | $YFe_{0.73}Ni_{0.27}O_3$ |
| 10        | 1.5 | $C_3H_5(OH)_3$   | 0.15 | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ | $YFe_{0.75}Ni_{0.25}O_3$ |
| 11        | 2   | $C_3H_5(OH)_3$   | 0.3  | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$   | $YFe_{0.69}Ni_{0.31}O_3$ |

Таким образом, по данным элементного анализа максимальная степень допирования составила  $x_{\text{реал}}=0.31$ , что соответствует значению  $x$  для номинального состава 0.3.

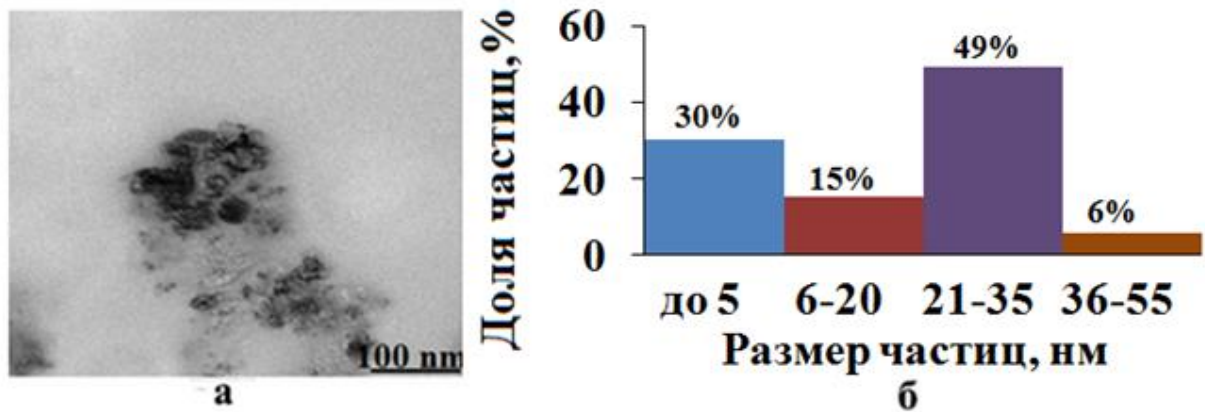
Для образца  $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ , синтезированного при  $G/N=1.5$  с

использованием глицерина, размер частиц изменяется от 5 до 35 нм, а средний диаметр составляет 17 нм (рис.4.25, б).



**Рис. 4.25.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{YFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$  при  $G/N=1.5$ , гелеобразователь -  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут (Образец 8)

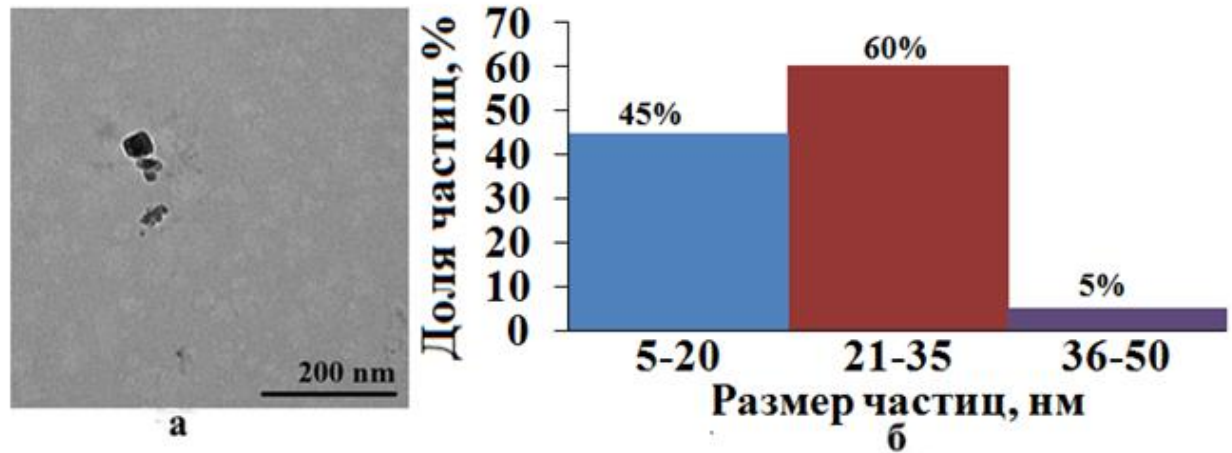
По данным ПЭМ частицы образца состава  $\text{YFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , синтезированного при соотношении  $G/N=2$  с использованием этиленгликоля в роли гелеобразователя (рис.4.26, а), характеризуются сферической структурой с размером от 4 до 55 нм и средним диаметром – 24 нм.



**Рис. 4.26.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{YFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  при  $G/N=2$ , гелеобразователь –  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут. (Образец 9)

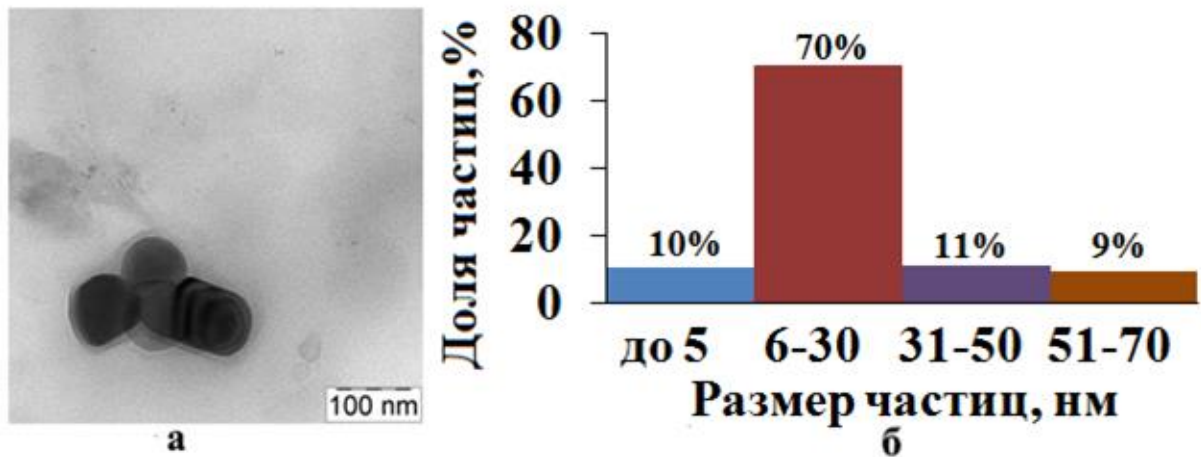
На светлопольном ПЭМ-изображении образца номинального состава  $\text{YFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$  при  $G/N=1.5$  с добавлением этиленгликоля наблюдается

преимущественно сферическая форма частиц, размер которых изменяется от 5 до 50 нм, а средний диаметр – 31 нм (рис. 4.27, б).



**Рис.4.27.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{YFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$  при  $G/N=1.5$ , гелеобразователь –  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут. (Образец 10)

Светлопольное ПЭМ-изображение порошка  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.3$ ), синтезированного при соотношении  $G/N=2$  с использованием этиленгликоля, представлено в виде агломератов частиц, размер которых варьируется от 4 до 70 нм, а средний диаметр составляет 28 нм (рис.4.28).



**Рис. 4.28.** ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка состава  $\text{YFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  при  $G/N=2$ , гелеобразователь –  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут. (Образец 11)

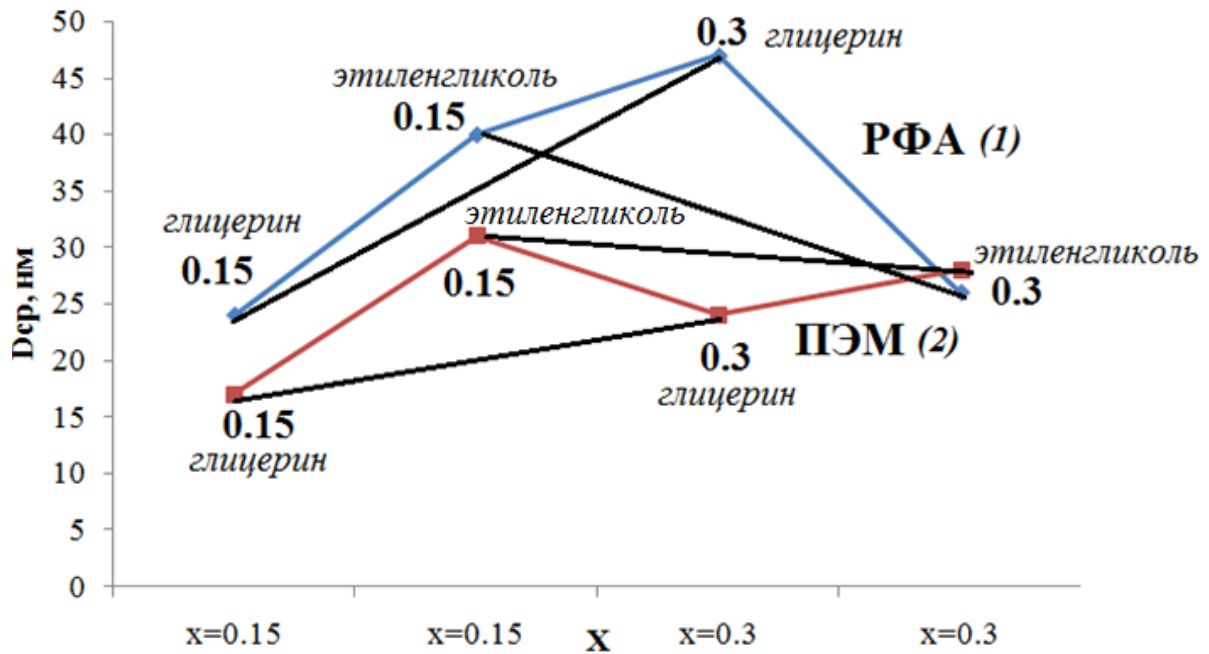
Определение размера частиц нанопорошков  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15$ ;  $0.3$ ) по данным об уширении линий рентгеновской дифракции (расчет по



формуле Шеррера) и просвечивающей электронной микроскопии показало следующие результаты (табл. 4.18).

**Таблица 4.18.** Средний диаметр нанокристаллов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15; 0.3$ ), отжиг –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| Метод определения | $D_{\text{ср}}$ , нм      |                            |                          |                           |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
|                   | образец 8<br>( $x=0.15$ ) | образец 10<br>( $x=0.15$ ) | образец 9<br>( $x=0.3$ ) | образец 11<br>( $x=0.3$ ) |
| РФА               | $24 \pm 2$                | $40 \pm 4$                 | $47 \pm 4$               | $26 \pm 2$                |
| ПЭМ               | $17 \pm 5$                | $31 \pm 2$                 | $24 \pm 9$               | $28 \pm 5$                |



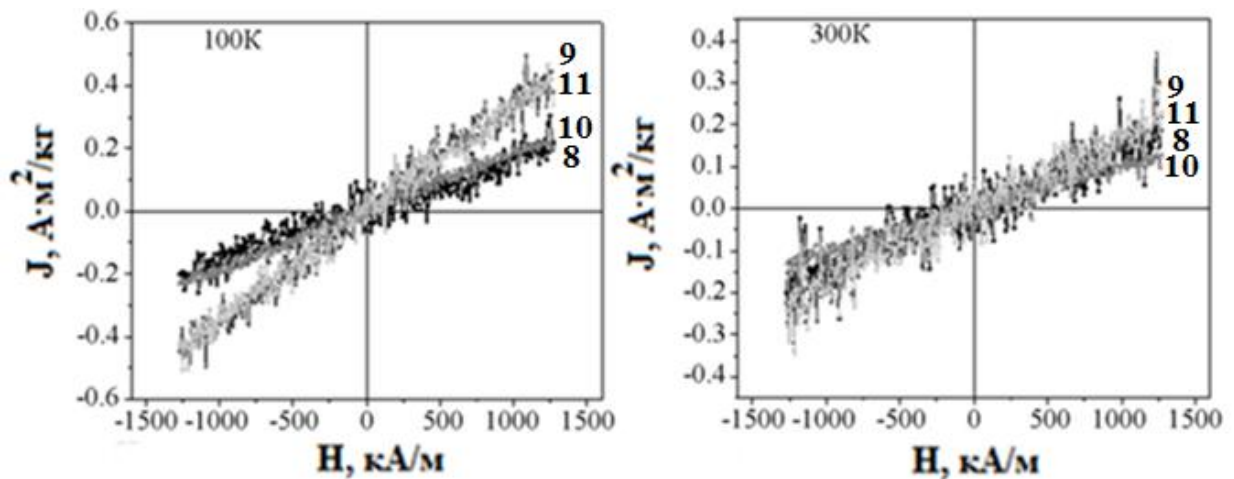
**Рис. 4.29.** Зависимость среднего размера частиц  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15; 0.3$ ) от содержания никеля ( $x$ ) согласно данным: 1- РФА, 2- ПЭМ.

Полученные результаты демонстрируют неоднообразный характер зависимости  $D_{\text{ср}}$  от содержания  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 4.29). Сопоставляя результаты расчета, выполненных двумя методами (РФА, ПЭМ), установлено, что при увеличении концентрации никеля  $x=0.15 \rightarrow 0.3$  при использовании глицерина размер частиц имеет тенденцию к увеличению: от  $24 \pm 2$  нм до  $47 \pm 4$  нм – РФА; от  $17 \pm 5$  нм до  $24 \pm 9$  нм – ПЭМ. В случае использования этиленгликоля при тех же концентрациях никеля наблюдается уменьшение размера частиц для обоих методов: от  $40 \pm 4$  нм до  $26 \pm 2$  нм – РФА; от  $31 \pm 2$  нм до  $28 \pm 2$  –

ПЭМ. Такая зависимость среднего размера частиц от содержания допанта, вероятно, может быть вызвана особенностями метода глицин-нитратного горения.

С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии возможно получить изображения частиц и информацию о структуре исследуемых порошков. В виду особенностей этого метода сложно получить большую выборку отдельно расположенных наночастиц, что, в свою очередь, приводит к затруднениям при сравнении образцов по среднему размеру частиц в случаях небольшой разницы таких размеров. В связи с этим, руководствоваться только данными ПЭМ для выявления зависимости размера частиц от степени допирования в некоторой степени спорно.

Образцы с большими степенями замещения ( $x = 0.15$ ,  $x = 0.3$ ) и полученные с добавлением глицерина и этиленгликоля в реакцию в диапазоне магнитных полей до 1270 кА/м демонстрируют парамагнитное поведение с восприимчивостью порядка  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  как при 300 К, так и при 100 К (рис. 4.30).



**Рис.4.30.** Зависимость намагниченности от магнитного поля для образцов, термически отожжённых в режиме 800°C, 60 мин.: 8 – номинального состава  $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$  при  $G/N=1$  с добавлением глицерина, 9 – номинального состава  $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  при  $G/N=2$  с добавлением глицерина, 10 – номинального состава  $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$  при  $G/N=1.5$  с добавлением этиленгликоля, 11 – номинального состава  $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  при  $G/N=2$  с добавлением этиленгликоля.

**Таблица 4.19.** Магнитные характеристики нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1; 0.15; 0.3$ ) после отжига при  $T=800^\circ C$  в течение 60 мин., измеренных при 300К и 100К.

| №   | G/N | Гелеобразователи | Размер частиц (ПЭМ) | J(300К), $A \cdot m^2/kg$ | J(100К), $A \cdot m^2/kg$ |
|-----|-----|------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 8.  | 1.5 | $C_3H_5(OH)_3$ , | 5-35 нм             | 0.09                      | 0.1                       |
| 9.  | 2   | $C_3H_5(OH)_3$ , | 4-55 нм             | 0.133                     | 0.128                     |
| 10. | 1.5 | $C_2H_4(OH)_2$   | 5-50 нм             | 0.42                      | 0.056                     |
| 11. | 2   | $C_2H_4(OH)_2$   | 4-70 нм             | 0.092                     | 0.176                     |

Таким образом, в процессе формирования нанопорошков ортоферрита иттрия (с допированием и без него) в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения в области стехиометрического параметра G/N от 1 до 2, образуются материалы с разнообразными магнитными свойствами. Тонкая регулировка магнитных характеристик возможна за счет изменения соотношения компонентов G/N и применения различных гелеобразователей при синтезе нанокристаллов.

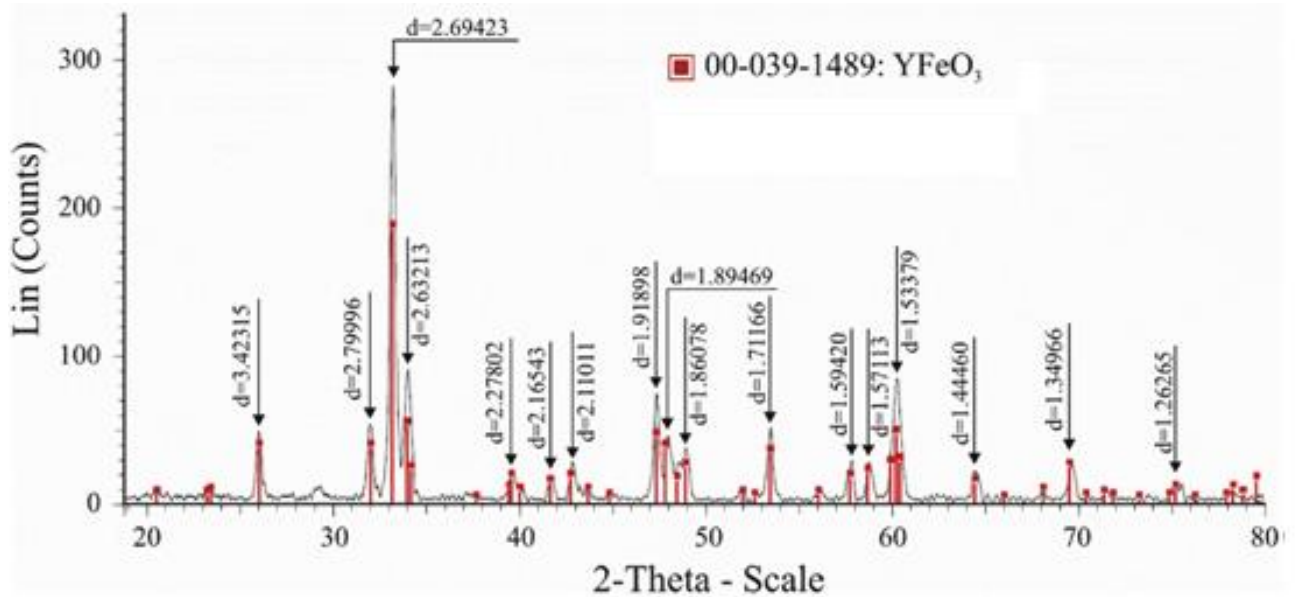
#### **4.3. Состав, структура и магнитные свойства нанокристаллических порошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ , синтезированных методом соосаждения**

В качестве альтернативного варианта синтеза допированных никелем наночастиц феррита иттрия рассмотрен метод соосаждения из раствора.

Синтез нанопорошков феррита иттрия, допированного никелем, осуществляли методом совместного осаждения с использованием в качестве осадителя гидроксида калия с последующим термическим отжигом при температуре  $800^\circ C$  в течение 1 ч. на основе методики, которая описана во второй главе.

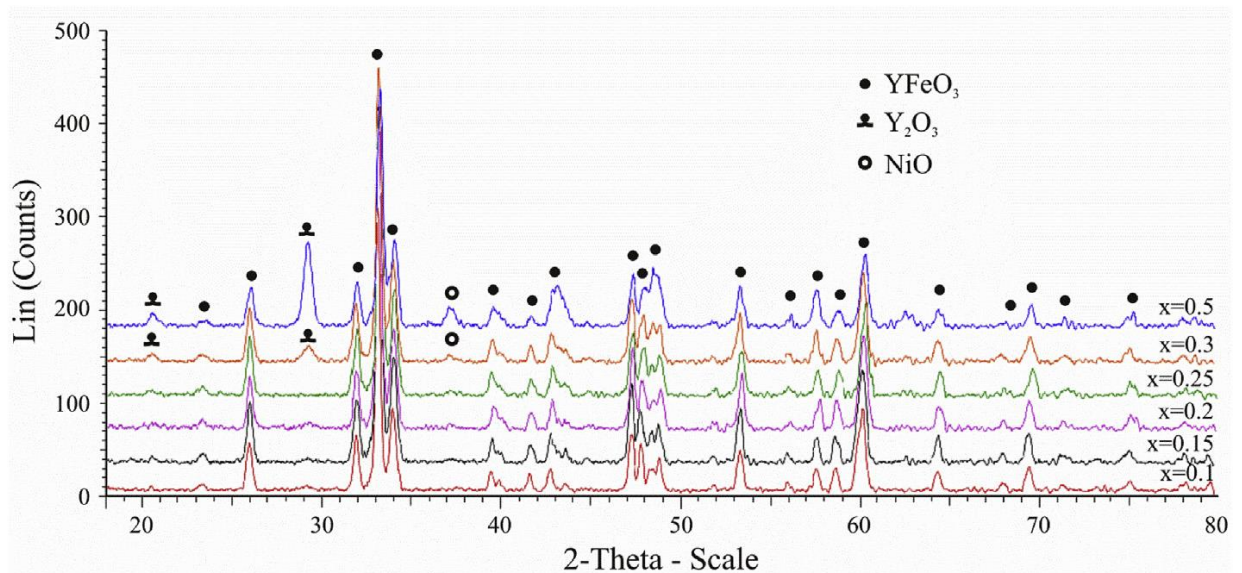
По данным дифрактограммы (рис.4.31) образец состава  $YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ , отожженный в течение часа при  $800^\circ C$ , является однофазным продуктом с орторомбической структурой. Все пики исследуемого порошка практически на 100% совпадают с таковыми для эталонной дифрактограммы  $YFeO_3$  (№

карты: 39–1489) [117]. Аналогичный фазовый состав наблюдается и для образцов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  с концентрацией  $x=0.1$  и  $x=0.15$ .



**Рис. 4. 31.** Рентгеновская дифрактограмма порошка состава  $\text{YFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ , полученного методом совместного осаждения. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

При повышении концентрации никеля (II) до  $x>0.25$  (рис.4.32) помимо основной фазы ортоферрита иттрия выделяются примесные –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (№ карты: 41-1105),  $\text{NiO}$  (№ карты: 44-1159) (рис.4.10) [117].



**Рис. 4.32.** Рентгеновские дифрактограммы порошков состава  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$ ;  $0.15$ ;  $0.2$ ;  $0.25$ ;  $0.3$  и  $0.5$ ), полученных методом совместного осаждения. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

Параметры кристаллической решетки нанопорошков феррита иттрия, допированного  $\text{Ni}^{2+}$ , рассчитаны с применением программы X'pert HighScore Plus и представлены в табл. 4.24.

Из табл. 4.20 следует, что при увеличении концентрации никеля (II) параметры ячейки изменяются следующим образом: параметр решетки  $a$  увеличивается, в то время как значения параметров  $b$  и  $c$  уменьшаются. Вместе с тем, уменьшается объем ( $V$ ) элементарной ячейки от  $223.8 \text{ \AA}^3$  ( $x=0.1$ ) до  $222.9 \text{ \AA}^3$  ( $x=0.5$ ).

**Таблица 4.20.** Параметры элементарных ячеек нанокристаллов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3$  и  $0.5$ ), синтезированных методом соосаждения, отжиг –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

| $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ | $D_{\text{ср.}}$ , нм | $a$ , $\text{\AA}$ | $b$ , $\text{\AA}$ | $c$ , $\text{\AA}$ | $V$ , $\text{\AA}^3$ |
|---|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| $x=0.1$                                 | $20 \pm 3$            | 5.591              | 5.275              | 7.587              | 223.8                |
| $x=0.15$                                | $21 \pm 3$            | 5.593              | 5.274              | 7.586              | 223.8                |
| $x=0.2$                                 | $21 \pm 3$            | 5.594              | 5.273              | 7.581              | 223.6                |
| $x=0.25$                                | $22 \pm 3$            | 5.597              | 5.273              | 7.576              | 223.6                |
| $x=0.3$                                 | $22 \pm 3$            | 5.598              | 5.272              | 7.569              | 223.4                |
| $x=0.5$                                 | $22 \pm 3$            | 5.598              | 5.268              | 7.560              | 222.9                |

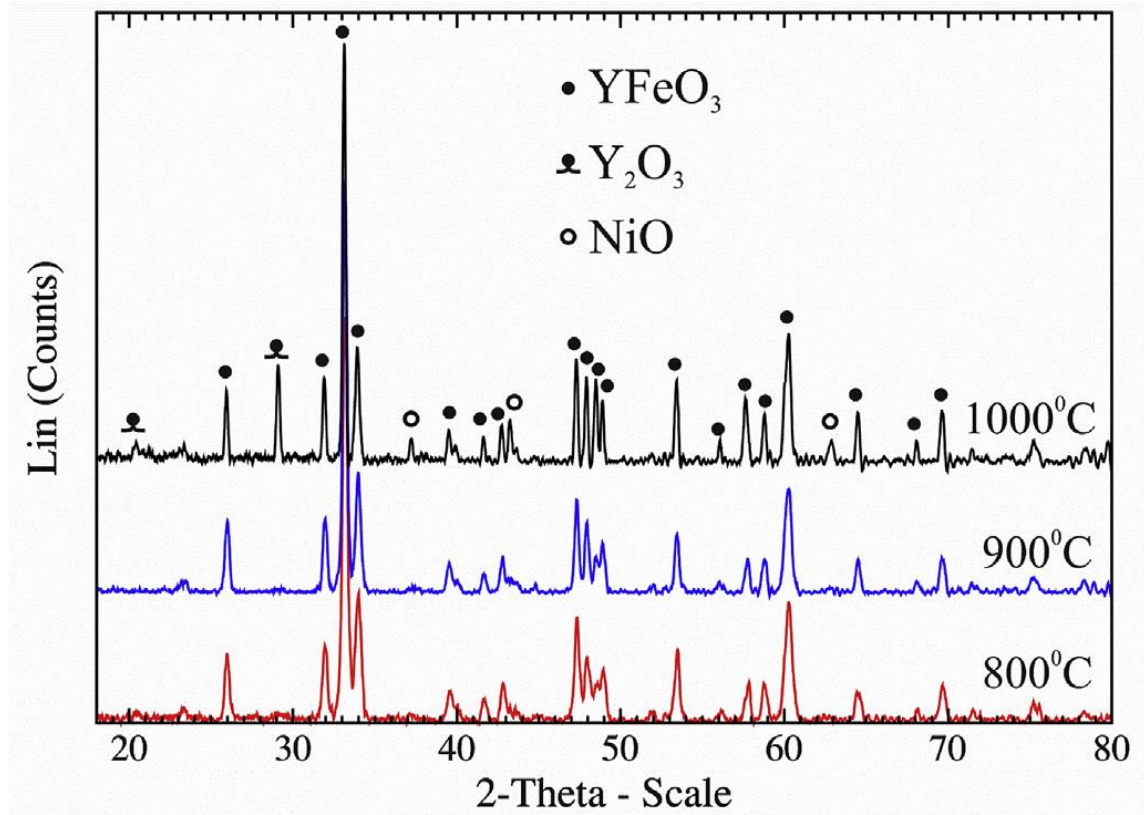
С использованием формулы Дебая-Шеррера произведены расчеты, которые представлены в табл.4.21. Из значений таблицы следует, что размер частиц  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1-0.5$ ) сильно не изменяется в диапазоне от  $20 \pm 3$  нм –  $x=0.1$  до  $22 \pm 3$  нм –  $x=0.5$ .

С целью исследования термической устойчивости и сравнения фазового состава образца  $\text{YFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  использованы различные температурные режимы:  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. По результатам дифрактометрии установлено, что термическая обработка при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение часа является оптимальной для достижения основной фазы –  $\text{YFeO}_3$ , когда при  $T > 900^\circ\text{C}$  синтезированные образцы представляют собой многофазный продукт, включающий в себя как

основную фазу  $\text{YFeO}_3$ , так и примеси  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (№ карты: 41-1105),  $\text{NiO}$  (№ карты: 44-1159) (рис.4.33) [117].

**Таблица 4.21.** Параметры элементарных ячеек нанокристалла  $\text{YFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ , синтезированного методом совместного осаждения, отжиг – 800°, 900°C и 1000°C, 60 минут.

| $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ | $D_{\text{ср,НМ}}$ (метод Шеррера) | a, Å  | b, Å  | c, Å  | V, Å <sup>3</sup> |
|--|------------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| 800°C                                      | 21 ± 3                             | 5.594 | 5.273 | 7.581 | 223.6             |
| 900°C                                      | 25 ± 4                             | 5.596 | 5.274 | 7.587 | 223.9             |
| 1000°C                                     | 27 ± 3                             | 5.605 | 5.275 | 7.590 | 224.4             |



**Рис. 4.33.** Рентгеновская дифрактограмма порошка номинального состава  $\text{YFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  после отжига при температурах 800°C, 900°C и 1000°C в течение 60 мин.

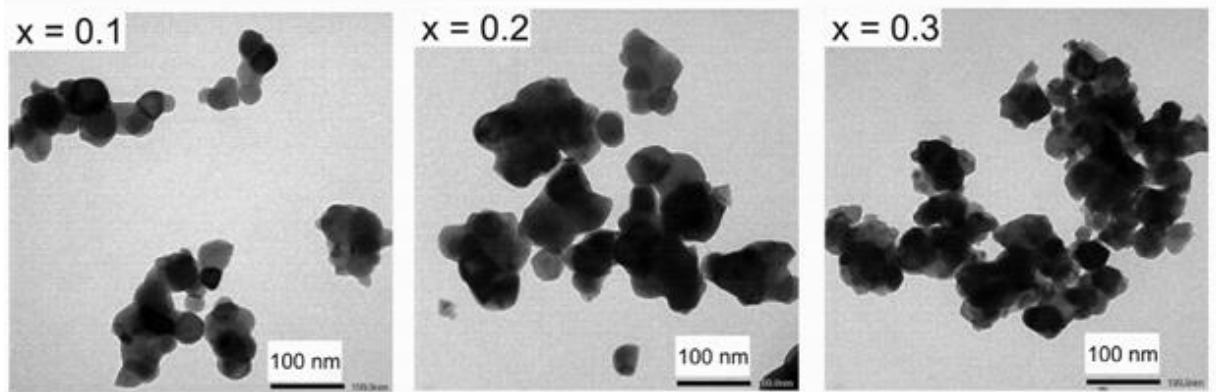
Из результатов метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии следует, что в состав образцов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  успешно входит никель. При этом, реальное увеличение содержания  $\text{Ni}^{2+}$  в образцах  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  наблюдается при росте номинальной степени допирования (табл. 4.22).

Из табл. 4.22 следует, что реальное содержание каждого элемента в исследуемых образцах совпадает с их номинальным составом.

**Таблица 4.22.** Результаты ЭДС образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3$  и  $0.5$ ), синтезированных методом совместного осаждения, отжиг –  $800^\circ$ , 60 минут.

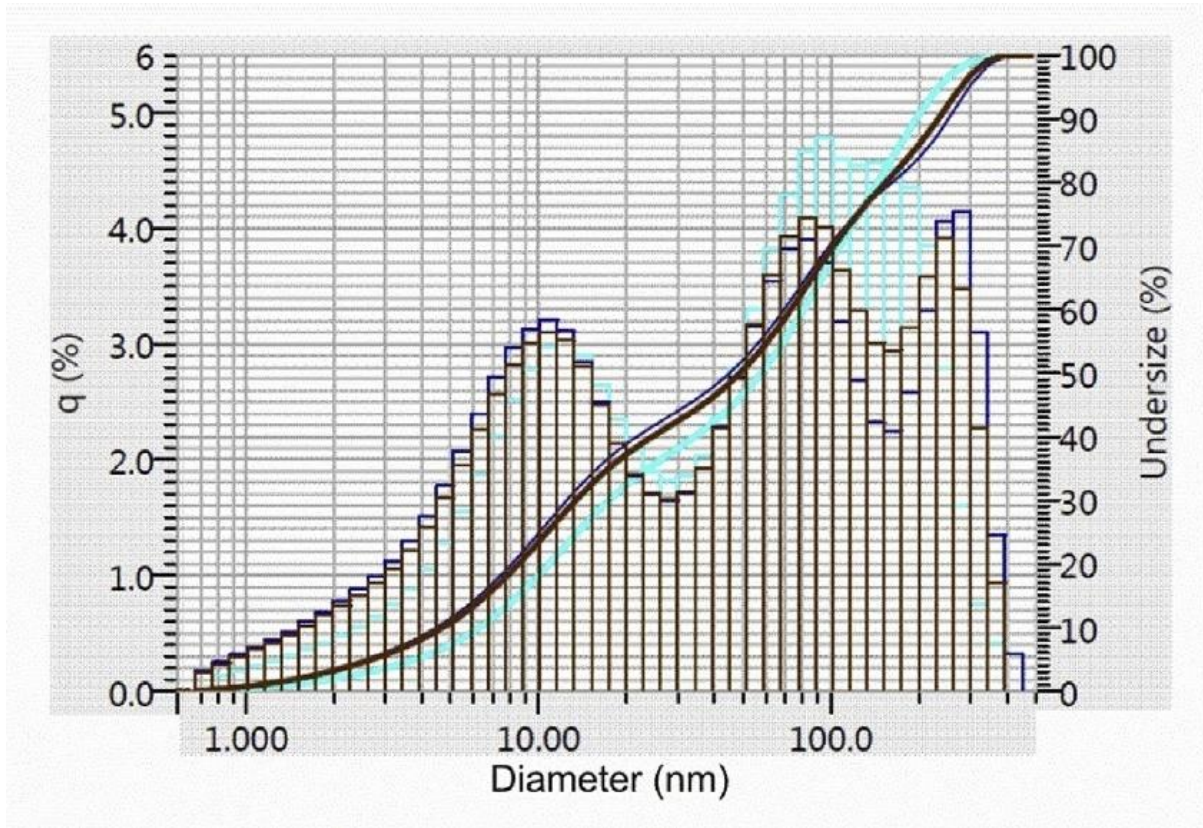
| $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ | Номинальный состав образцов | Реальный состав образцов      |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $x=0$              | $YFeO_3$                    | $YFe_{1.02}O_{3.32}$          |
| $x=0.1$            | $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$      | $YFe_{0.89}Ni_{0.11}O_{3.41}$ |
| $x=0.15$           | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$    | $YFe_{0.84}Ni_{0.17}O_{3.39}$ |
| $x=0.2$            | $YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$      | $YFe_{0.79}Ni_{0.19}O_{3.37}$ |
| $x=0.25$           | $YFe_{0.75}Ni_{0.25}O_3$    | $YFe_{0.75}Ni_{0.26}O_{3.34}$ |
| $x=0.3$            | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$      | $YFe_{0.67}Ni_{0.31}O_{3.31}$ |
| $x=0.5$            | $YFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$      | $YFe_{0.54}Ni_{0.49}O_{3.24}$ |

На рис. 4.34 представлены ПЭМ-изображения порошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ), синтезированных методом совместного осаждения после термического отжига. На светлопольных изображениях видно, что частицы феррита иттрия обладают сферической или овальной формой, размер которых  $\sim 30-50$  нм [152].



**Рис. 4.34.** ПЭМ-изображения порошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$ ), синтезированных методом совместного осаждения. Режим термического отжига –  $800^\circ\text{C}$ , 60 минут.

Методом лазерного рассеяния с использованием анализатора гранулометрического состава установлено, что 25% частиц на основе  $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$  характеризуются размером  $> 100$  нм (рис.4.35).



**Рис. 4.35.** Изображение порошка  $\text{YFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  с использованием анализатора гранулометрического состава методом лазерного рассеяния.

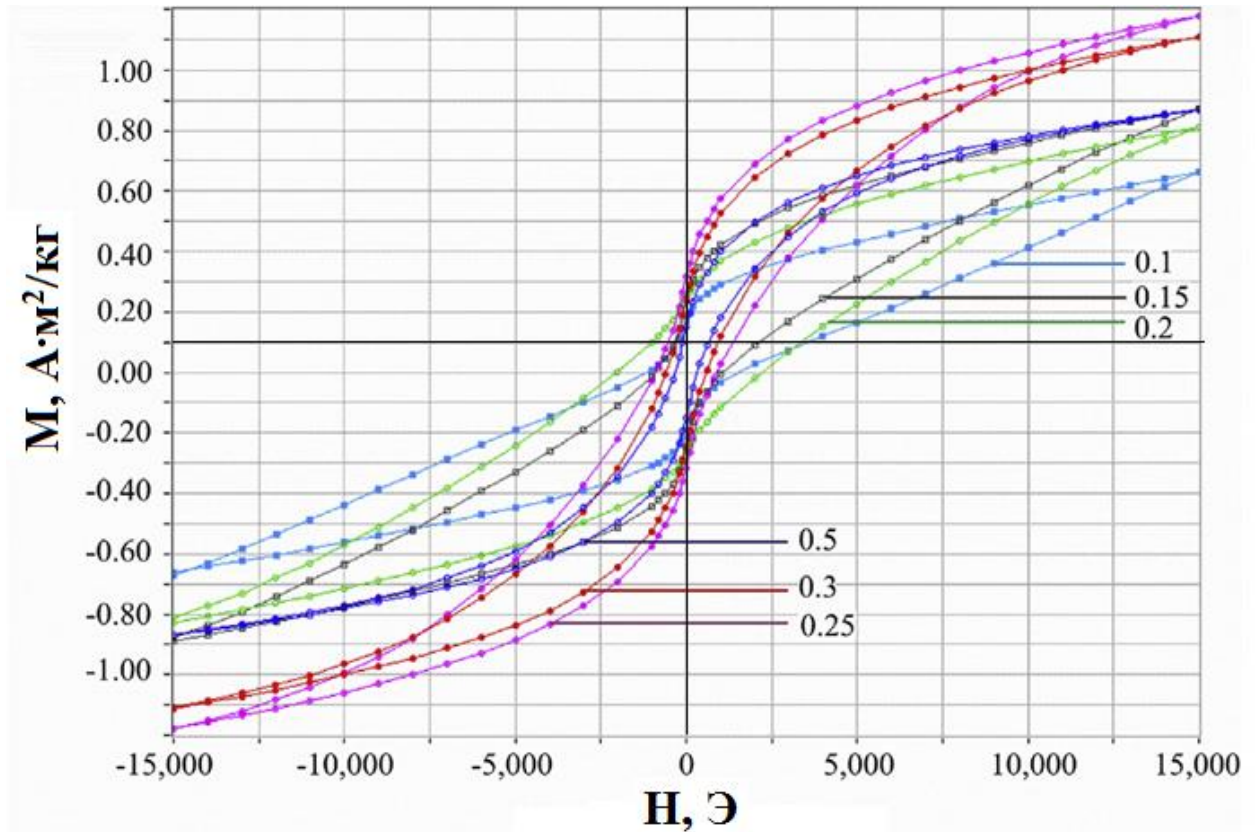
Таким образом, расчеты размеров  $D_{\text{ср}}$  кристаллитов, вычисленных по РФА и ПЭМ, дают следующие результаты: 30-50 нм – ПЭМ;  $20 \pm 3$  и  $22 \pm 3$  нм – РФА. Такое различие вызвано особенностями используемых методов, например, для установления реального размера синтезированных частиц подходит метод ПЭМ, в то время значения среднего размера частиц, полученные по формуле Дебая-Шеррера, могут иметь расхождения. В связи с этим для полной интерпретации  $D_{\text{ср}}$  кристаллитов применяются оба метода.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре у образцов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  показало, что замещение  $\text{Ni}^{2+}$  в решетке  $\text{YFeO}_3$  влияет не только на фазовый состав и структуру кристалла, но и магнитные свойства рассматриваемых материалов (рис.4.36., табл.4.23.) [153].

Учитывая однофазные образцы  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1$ ; 0.15; 0.2 и 0.25), с увеличением содержания  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $N_c$  уменьшается от 1332.6 Э ( $x=0.1$ ) до 887.7 Э ( $x=0.25$ ), в то время как  $M_r$  и  $M_s$  увеличиваются (кроме случая, где  $x=0.2$ ) (рис.4.36., табл.4.23). Полученные материалы имеют более высокие значения



магнитных характеристик ( $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$ ) [30, 57] по сравнению с ортоферритом иттрия, допированным  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и синтезированным в тех же условиях.



**Рис.4.36.** Петли гистерезиса образцов номинального состава  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  (0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3; 0.5) после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

Ни один из исследованных ферритов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1$ ; 0.15; 0.2 и 0.25) не достигает максимального значения намагниченности в магнитном поле 15.000 Э (рис.4.36.). Таким образом, синтезированные материалы могут быть использованы в сильном магнитном поле. Воздействие допантов на свойства исследованных нанокристаллов объясняется, в первую очередь, размерным эффектом, хотя могут иметь место и более сложные явления [49,50].

Отсюда следует, что допирование феррита иттрия никелем приводит к изменению магнитных свойств в сравнении с недопированным  $\text{YFeO}_3$  [5, 154]. Магнитный момент возрастает при встраивании никеля (II) в положение железа (III) (см. табл.1.2), что ведет к парамагнетизму, так как в свободном ионе  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) остается два неспаренных электрона и комплекс обладает парамагнитными свойствами (ферромагнетизм) [155].

**Таблица 4.23.** Магнитные характеристики образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  после отжига при температуре 800°C в течение 60 мин.

| $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ | $H_c$ , Э | $M_r$ , $A \cdot m^2/kg$ | $M_s$ , $A \cdot m^2/kg$ |
|--------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| x=0.1              | 1332.6    | $1.8 \cdot 10^{-1}$      | 0.67                     |
| x=0.15             | 979.8     | $2.5 \cdot 10^{-1}$      | 0.88                     |
| x=0.2              | 2110.1    | $2.6 \cdot 10^{-1}$      | 0.82                     |
| x=0.25             | 887.7     | $3.2 \cdot 10^{-1}$      | 1.18                     |
| x=0.3              | 582.9     | $2.4 \cdot 10^{-1}$      | 1.11                     |
| x=0.5              | 331.6     | $1.5 \cdot 10^{-1}$      | 0.87                     |

Сравнительная характеристика результатов по допированию никелем феррита иттрия, синтезированного двумя предложенными способами, приведена в табл.4.24.

**Таблица 4.24.** Динамика изменения магнитных свойств феррита иттрия (с допированием  $Ni^{2+}$  и без него)

| Методика получения       | Гелеобразователь и G/N                    | Фазовый состав полученных образцов (РФА) | $D_{ср}$ , нм (метод Шеррера (1); ПЭМ (2)) | Элементный состав полученных образцов (ЛРСМА) |                          | Удельная намагниченность, J ( $A \cdot m^2/kg$ ) |       | Коэрцитивная сила, $H_c$ (кА/м) |       |
|--------------------------|---|--|--|---|--------------------------|--|-------|---------------------------------|-------|
|                          |   |  |  | Номинальный состав                            | Реальный состав          | 300 К  | 100 К | 300 К                           | 100 К |
| Глицин-нитратное горение | Без добавления гелеобразователя при G/N=1 | o- $YFeO_3$                              | ~5-145 (2)                                 | –   | –                        | 0.23   | 0.26  | –                               | –     |
| Глицин-нитратное горение | $C_2H_4(OH)_2$ при G/N=1                  | o- $YFeO_3$                              | ~5-150 (2)                                 | –   | –                        | 0.16   | 0.36  | –                               | –     |
| Глицин-нитратное горение | $C_2H_4(OH)_2$ при G/N=1.5                | o- $YFeO_3$                              | ~20-185 (2)                                | –   | –                        | 0.26   | 0.33  | –                               | –     |
| Глицин-нитратное горение | Без добавления гелеобразователя при G/N=1 | o- $YFeO_3$ , $Y_2O_3$ (1 пик)           | 27±2 (1)<br>5-100 (2)                      | $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$                        | $YFe_{0.92}Ni_{0.08}O_3$ | 0.066  | 0.145 | –                               | –     |
| Глицин-нитратное горение | $C_3H_5(OH)_3$ при G/N=1.5                | o- $YFeO_3$ , $Y_2O_3$ (1 пик)           | 24±2 (1)<br>5-35 (2)                       | $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$                      | $YFe_{0.75}Ni_{0.25}O_3$ | 0.1  | 0.09  | –                               | –     |
| Глицин-нитратное горение | $C_3H_5(OH)_3$ при G/N=2                  | o- $YFeO_3$ , $Y_2O_3$ (1 пик)           | 47±4 (1)<br>4-55 (2)                       | $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$                        | $YFe_{0.69}Ni_{0.31}O_3$ | 0.128  | 0.133 | –                               | –     |

|                          |                            |   |                         |   |  |  |   |  |   |
|--------------------------|----------------------------|---|-------------------------|---|--|--|---|--|---|
| Глицин-нитратное горение | $C_2H_4(OH_2)$ при G/N=1.5 | o-YFeO <sub>3</sub> ;<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(1 пик) | 40±4 (1)<br>5-50 (2)    | YFe <sub>0.85</sub> Ni <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> | YFe <sub>0.79</sub> Ni <sub>0.21</sub> O <sub>3</sub>    | 0.056  | 0.42  | -  | - |
| Глицин-нитратное горение | $C_2H_4(OH_2)$ при G/N=2   | o-YFeO <sub>3</sub> ;<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(1 пик) | 26±2 (1)<br>4-70 (2)    | YFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>   | YFe <sub>0.73</sub> Ni <sub>0.27</sub> O <sub>3</sub>    | 0.176  | 0.092   | -  | - |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub>   | 20 ± 3(1)<br>~30-50 (2) | YFe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>   | YFe <sub>0.89</sub> Ni <sub>0.11</sub> O <sub>3.41</sub> | <i>Магнитное насыщение, M<sub>s</sub> (А·м<sup>2</sup>/кг)</i> | <i>Остаточная намагниченность, M<sub>r</sub> (А·м<sup>2</sup>/кг)</i> | <i>Коэрцитивная сила, H<sub>c</sub>(Э)</i> |   |
|                          |                            |   |                         |   |  | 0.67   | 1.8·10 <sup>-1</sup>  | 1332.6                                     |   |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub>   | 21 ± 3(1)<br>~30-50 (2) | YFe <sub>0.85</sub> Ni <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> | YFe <sub>0.84</sub> Ni <sub>0.17</sub> O <sub>3.39</sub> | 0.88   | 2.5·10 <sup>-1</sup>  | 979.8                                      |   |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub>   | 21 ± 3(1)<br>~30-50 (2) | YFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>   | YFe <sub>0.79</sub> Ni <sub>0.19</sub> O <sub>3.37</sub> | 0.82   | 2.6·10 <sup>-1</sup>  | 2110.1                                     |   |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub>   | 22± 3(1)<br>~30-50 (2)  | YFe <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub> | YFe <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.26</sub> O <sub>3.34</sub> | 1.18   | 3.2·10 <sup>-1</sup>  | 887.7                                      |   |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub> ;<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>NiO   | 22± 4 (1)<br>~30-50 (2) | YFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>   | YFe <sub>0.67</sub> Ni <sub>0.31</sub> O <sub>3.31</sub> | 1.11   | 2.4·10 <sup>-1</sup>  | 582.9                                      |   |
| Метод соосаждения        | -                          | o-YFeO <sub>3</sub> ;<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>NiO   | 22± 4 (1)<br>~30-50 (2) | YFe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>   | YFe <sub>0.54</sub> Ni <sub>0.49</sub> O <sub>3.24</sub> | 0.87   | 1.5·10 <sup>-1</sup>  | 331.6                                      |   |

Из табл. 4.28 следует, что что термический отжиг в течение часа при 800°С приводит к формированию основной фазы YFeO<sub>3</sub> (РФА), однако при добавлении глицерина при G/N=1 и 1.5 наблюдается примесная фаза Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для недопированных образцов ортоферрита иттрия характерен диаметр

порядка 5-185 нм, который зависит от выбора гелеобразователя (ПЭМ). Исследованием магнитных характеристик установлено, что недопированные образцы  $\text{YFeO}_3$ , синтезированные при участии этиленгликоля как гелеобразователя, характеризуются антиферромагнитным поведением вплоть до крайне низких температур (ниже 2К), а использование глицерина в качестве гелеобразователя в аналогичном процессе приводит к формированию частиц с нескомпенсированным магнитным моментом, наиболее вероятно, вызванным слабым ферромагнетизмом феррита иттрия, демонстрирующим магнитножесткий отклик.

В случае с допированием  $\text{Ni}^{2+}$  образцов ортоферрита иттрия в тех же условиях выявлено, что с точки зрения однофазности оптимальными условиями синтеза являются следующие: без добавления гелеобразователя в реакционную смесь (образцы №6-7) и с добавлением этиленгликоля и глицерина в качестве гелеобразователей в соотношении  $G/N=1.5$  и 2 (образцы №№8-11). Выявлено, что на дифрактограммах образцов №№6-11 присутствует в небольшом количестве (1пик) примесная фаза  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , относительная интенсивность которой имеет наименьшее значение по сравнению с пиками ортоферрита иттрия на остальных дифрактограммах. Частицы анализируемых образцов характеризуются преимущественно округлой формой с размером от 24 нм до 31 нм (ПЭМ). Магнитные свойства допированных наночастиц  $\text{YFeO}_3$ , синтезированных методом глицин-нитратного горения, весьма неоднозначны. Это может быть вызвано с искажением магнитных моментов подрешеток или существенным различием в методике синтеза, а именно, использованием в качестве гелеобразователей: глицерина (образцы №8, 9) и этиленгликоля (образцы №10,11). Образец №6  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1$ ), синтезированный без добавления гелеобразователя в соотношении  $G/N=1$ , проявляет нескомпенсированный магнитный момент и обладает слабым ферромагнетизмом. Остальные образцы, № 8 и 9  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15$  и  $0.3$ ) синтезированные с использованием в качестве гелеобразователя глицерина в соотношении  $G/N=1.5$  и 2 соответственно, а

также образцы №10, 11  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15$  и  $0.3$ ) полученные с добавлением этиленгликоля в том же соотношении  $G/N=1.5$  и  $2$ , демонстрируют парамагнитное поведение.

Ни один из исследованных ферритов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1; 0.15; 0.2$  и  $0.25$ ), синтезированных в условиях метода соосаждения, не достигает предельного значения намагниченности в магнитном поле  $15.000$  Э. Таким образом, синтезированные материалы могут быть использованы в сильном магнитном поле.

#### *Выводы по главе*

В условиях глицин–нитратного горения (одноэтапная методика синтеза) при соотношении  $G/N = 1$  и  $1.5$  без добавления в реакционную смесь гелеобразователя и с применением этиленгликоля/ глицерина синтезированы нанокристаллы ортоферрита иттрия (без допирования). Установлено, что термический отжиг в течение часа при  $800^\circ\text{C}$  приводит к формированию основной фазы  $YFeO_3$  (РФА). Для недопированных образцов ортоферрита иттрия характерен размер  $D_{cp}$  порядка  $5-185$  нм, который соответствует определенному гелеобразователю (ПЭМ). Нанопорошки недопированного ортоферрита иттрия проявляет антиферромагнитное поведение магнитной восприимчивости при изменении температуры.

В случае ортоферрита иттрия, допированного  $Ni^{2+}$ , в тех же условиях выявлено, что частицы характеризуются преимущественно округлой формой с размером от  $5$  до  $100$  нм (ПЭМ). Помимо рефлексов основной фазы  $YFeO_3$  на дифрактограммах анализируемых образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1; 0.15; 0.2; 0.3$ ) присутствует незначительное количества примеси  $Y_2O_3$ . По мере увеличения концентрации допанта  $x$  от  $0.15$  до  $0.3$  наблюдается рост среднего размера частиц от  $24\pm 2$  нм (гелеобразователь: глицерин) до  $47\pm 4$  нм (гелеобразователь: этиленгликоль) (РФА, расчет по формуле Шеррера). Максимальная реальная степень допирования составляет  $x_{real} = 0.31$ . Вариативность магнитных свойств нанокристаллических порошков  $YFeO_3$ , допированных никелем, обусловлена встраиванием  $Ni^{2+}$  ( $r(Ni^{2+})=0.69\text{\AA}$ ) в

положение  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Fe}^{3+})=0.645\text{\AA}$ ) [53], что приводит к формированию материала с более выраженными магнитномягкими свойствами при степени замещения 0.1. Образцы с большими степенями замещения также демонстрируют парамагнитное поведение при температурах выше 100К. Таким образом, использование различных гелеобразователей (этиленгликоль или глицерин) позволяет управлять магнитными свойствами нанокристаллов за счет различий в составе и структуре.

Размер частиц образцов состава  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3; 0.5$ ) лежит в пределах от  $20\pm 3$  нм для  $x=0.1$  до  $22\pm 3$  нм для  $x=0.5$  (РФА, расчет по формуле Шеррера), что способствует уменьшению объема элементарной ячейки от  $223.8 \text{ \AA}^3$  ( $x=0.1$ ) до  $222.9 \text{ \AA}^3$  ( $x=0.5$ ). С точки зрения состава (однофазность продукта) оптимальная температура термического отжига –  $800^\circ\text{C}$  в течение часа. Допирование феррита иттрия никелем в случае применения метода осаждения приводит к изменению магнитных свойств: при увеличении степени допирования от  $x=0.1$  до  $0.25$   $H_c$  уменьшается от  $1332.6$  ( $x=0.1$ ) до  $887.8$  Э ( $x=0.25$ ), а значения  $M_s$  и  $M_r$  увеличиваются от  $0.67$  до  $1.17 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , от  $1.8\cdot 10^{-1}$  до  $3.2 \cdot 10^{-1} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  соответственно.

## ГЛАВА 5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$

### 5.1 Фазовый состав мультиферроиков системы $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$ .

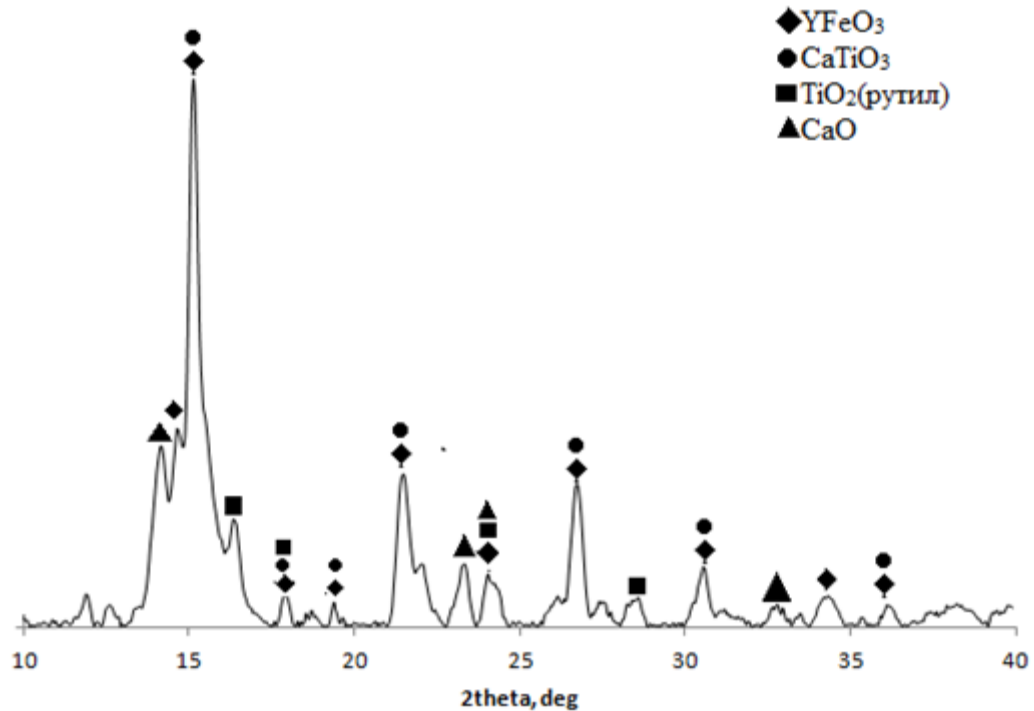
Разработка методов получения наночастиц «ядро-оболочка», состоящих из магнитного «ядра» и сегнетоэлектрической оболочки ( $\text{CaZr(Ti)O}_3$ ), является одним из актуальных направлений в химии твердого тела и материаловедении. Это объясняется сочетанием уникальных свойств таких частиц, объединяющие различные свойства. К ним относятся спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект. Вместе с тем, сегнетоэлектрическая оболочка ( $\text{CaZrO}_3, \text{CaTiO}_3$ ) создает в «ядре» дополнительные напряжения, которые увеличивают магнитокристаллическую анизотропию, поскольку уменьшается намагниченность и увеличивается значение коэрцитивной силы частиц  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$ , что часто наблюдается в структурах типа «ядро-оболочка» [156, 157].

В связи с этим, в данной работе применяли золь-гель технологию с использованием метода последовательного осаждения для создания частиц со структурой «ядро-оболочка». В этой методике ортоферрит иттрия выступает в качестве «ядра» (см. Главу 2). Синтез «оболочки» цирконата кальция и титаната кальция осуществляли методом последовательного осаждения с предварительным диспергированием наночастиц  $\text{YFeO}_3$ .

Для синтеза образцов серии 3 было использовано молярное соотношение  $\text{Ca:Ti} = 1:1$  и порядок действий для осаждения «оболочки» титаната кальция из работы [114]. Для синтеза образцов серии 3 на первом этапе формировали и осаждали титанат кальция, а затем в систему вводили феррит иттрия.

На дифрактограмме образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (рис. 5.1), диспергированного в течение 15 мин. в воде, наблюдается уменьшение числа пиков нецелевых фаз, что свидетельствует о лучшем качественном составе

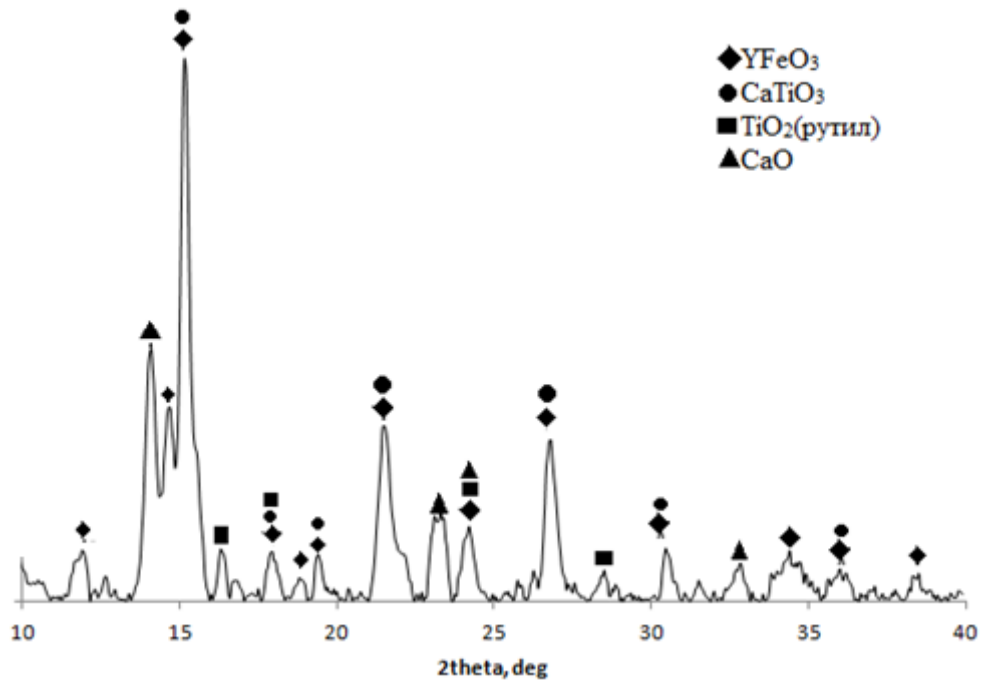
по сравнению со всеми образцами, описанными ранее. По данным РФА образец представляет собой многофазный продукт, содержащий ортоферрит иттрия, титанат кальция и примеси – CaO, TiO<sub>2</sub> со структурой рутила [117].



**Рис 5.1** Дифрактограмма образца YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> (1)(диспергирование YFeO<sub>3</sub> в течение 15 мин. в воде, прекурсоры Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, соотношение Ca:Ti = 1:1, отжиг 750°C, 60 мин.)

Так же при синтезе образца YFeO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> был сделан большой шаг в сторону улучшения качественного состава. Об этом свидетельствует отсутствие, по сравнению со всем предыдущими образцами, в пробе посторонней фазы оксида титана со структурой рутила. Теперь фазы оксида кальция и титана со структурой рутила мы можем называть примесными, так как количество соответствующих пиков на дифрактограмме мало и интенсивность их невелика.

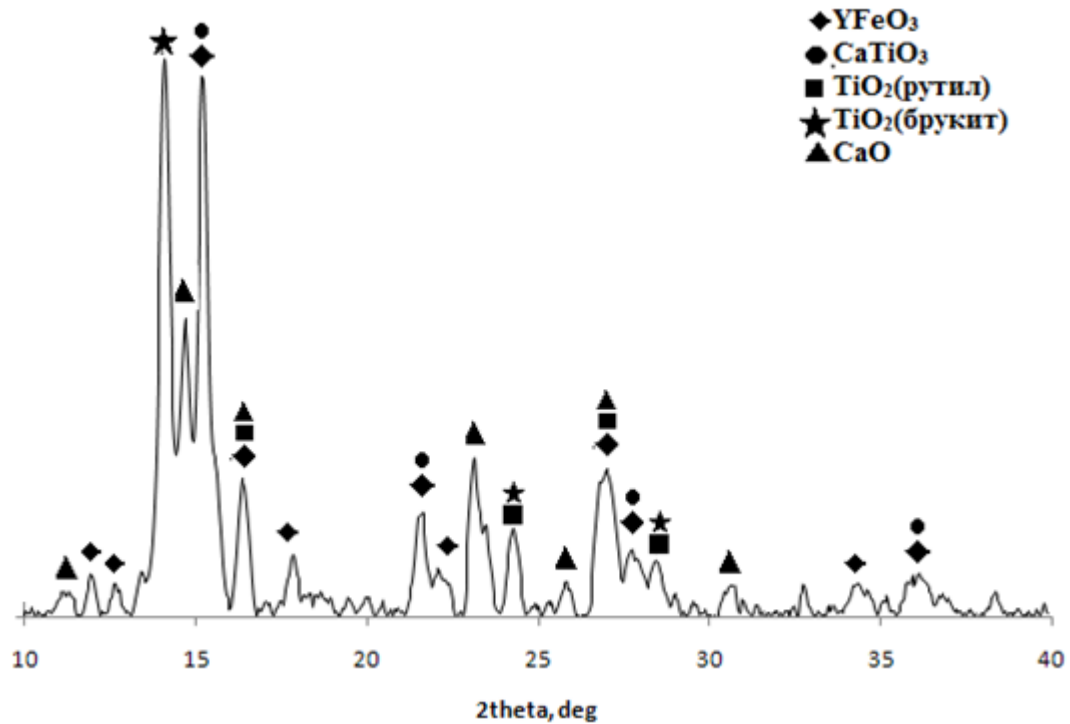




**Рис 5.2** Дифрактограмма образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (2) (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , соотношение  $\text{Ca}:\text{Ti} = 1:1$ , отжиг  $750^\circ\text{C}$ , 120 мин.)

Анализ результатов дифрактометрии образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ , синтезированных и диспергированных в воде, отожженных при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 60 и 120 мин. соответственно, показывает, что увеличение времени термического воздействия не повлияло на качественный состав продукта. Тем не менее, наблюдается увеличение количества пиков примесных фаз (рис. 5.1 – 5.2).

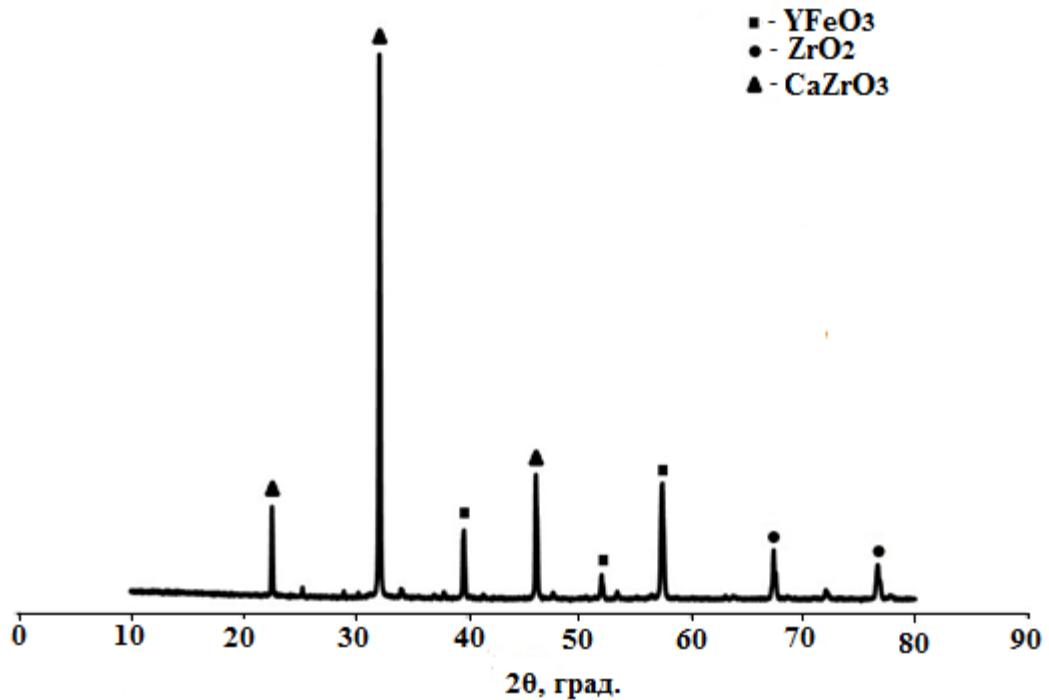
Увеличение температуры отжига до  $850^\circ\text{C}$  привело к качественному изменению состава нанопорошков в худшую сторону. По результатам РФА образец  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (дисперсионная среда – вода) также представляет собой многофазный продукт, но при этом добавляется еще одна примесная фаза оксида титана со структурой брукита, которая не наблюдалась для двух предыдущих образцов (рис. 5.3).



**Рис. 5.3** Дифрактограмма образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (3) (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , соотношение  $\text{Ca}:\text{Ti} = 1:1$ , отжиг  $850^\circ\text{C}$ , 60 мин.)

В виду того, что по результатам РФА все синтезированные образцы  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  представляют собой многокомпонентные системы, содержащие примеси оксидов кальция и титана, был продолжен поиск подходящего растворителя. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости оптимизировать условия синтеза последовательного осаждения для достижения фазовой однородности систем состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$

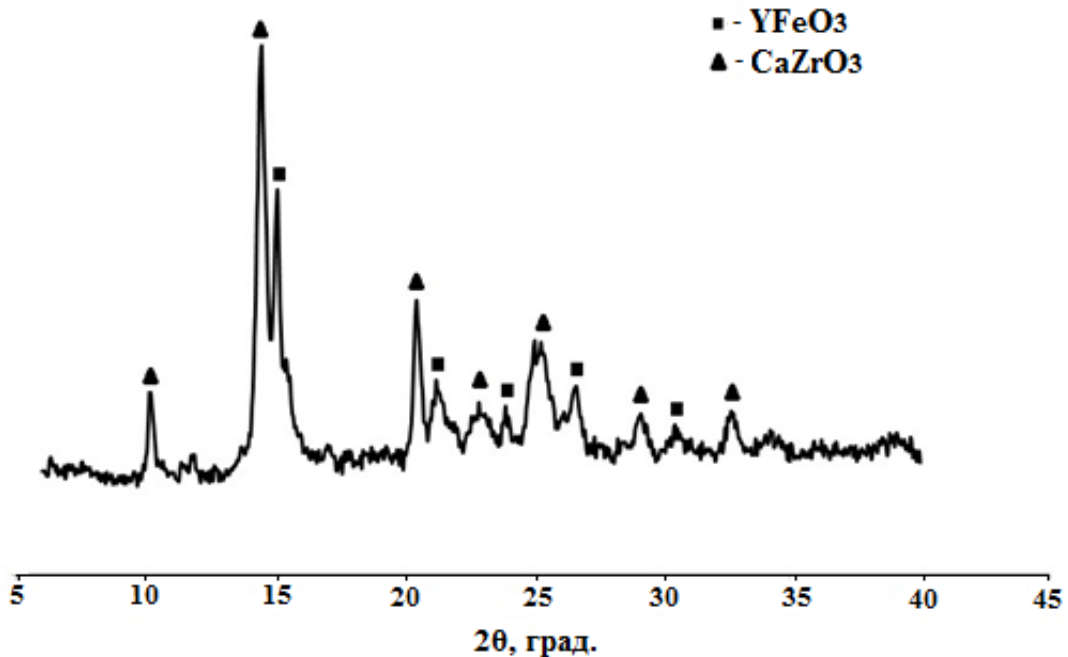
Согласно данным рентгенофазового анализа, состав образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (рис.5.4), диспергированного в течение 30 мин. в изобутиловом спирте, синтезированного 1 способом, отвечает многофазному продукту, включающему в себя как целевые фазы: ортоферрит иттрия и цирконат кальция, так и примесную фазу оксида циркония. Тем не менее, наблюдается уменьшение числа пиков, что свидетельствует о более высокой степени кристалличности по сравнению с другими образцами, так как уровень фона снижается.



**Рис.5.4.** Рентгеновская дифрактограмма порошка номинального состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 30 мин. в изобутиловом спирте, осаждение  $\text{CaZrO}_3$  1 способом). Режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

Из рентгенограммы (рис.5.2) следует, что наиболее интенсивными являются рефлексы  $\text{YFeO}_3$  ( $d_{hkl} = 2.269, 1.758, 1.605 \text{ \AA}$ ) и  $\text{CaZrO}_3$  ( $d_{hkl} = 3.933, 2.780, 1.967 \text{ \AA}$ ), самыми слабыми –  $\text{ZrO}_2$  ( $d_{hkl} = 1.390, 1.243 \text{ \AA}$ ). В исследуемом образце фазы цирконата кальция и ортоферрита иттрия идентифицированы по 3 пикам, а примесной фазе оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) соответствует два пика.

На дифрактограмме образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (рис.5.5), синтезированного 2 способом в водном растворе Pluronic® P-123 с предварительным диспергированием  $\text{YFeO}_3$  в воде в течение 15 минут, наблюдаются отдельные фазы ортоферрита иттрия и цирконата кальция. Помимо рефлексов целевых фаз на дифрактограмме присутствуют незначительные по интенсивности пики, которые не удалось идентифицировать как целевые, пики прекурсоров или оксидов металлов. Предположительно данные пики относятся к продуктам взаимодействия целевых фаз, поскольку избежать твердофазного взаимодействия при таких значительных температурах отжига сложно.



**Рис.5.5.** Рентгеновская дифрактограмма порошка номинального состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде +Pluronic® P-123, осаждение  $\text{CaZrO}_3$  2 способом). Режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

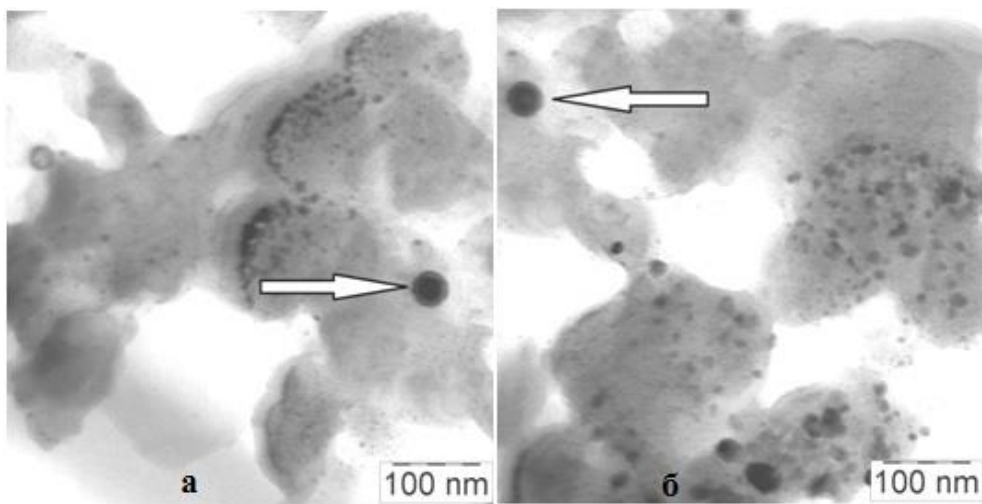
Из рис. 5.5 видно, что наиболее интенсивными являются рефлекссы  $\text{YFeO}_3$  ( $d_{hkl} = 2.704, 1.927, 1.712, 1.544, 1.349 \text{ \AA}$ ) и  $\text{CaZrO}_3$  ( $d_{hkl} = 4.017, 2.820, 1.996, 1.788, 1.627, 1.411, 1.264 \text{ \AA}$ ). Фаза цирконата кальция идентифицирована по 7 пикам, а ортоферриту иттрия соответствует 5 пиков.

Таким образом, с точки однофазности продукта оптимальными условиями синтеза являются следующие: использование в качестве ПАВ Pluronic® P-123 в соотношении  $\text{Y}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Pluronic® P-123} = 1:1:1$ ; отжиг  $\text{YFeO}_3$  («ядро») при  $t=750^\circ\text{C}$  1 ч., основной отжиг  $\text{CaZrO}_3$  («оболочка») при  $t=1000^\circ\text{C}$  2 ч. Было установлено, что данные режимы отжига достаточны для образования композитного нанопорошка, состоящего из двух целевых фаз –  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{CaZrO}_3$ . Отсюда следует, что синтезированный образец соответствует по составу заданным фазам

## 5.2 Структура и размер наночастиц $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$

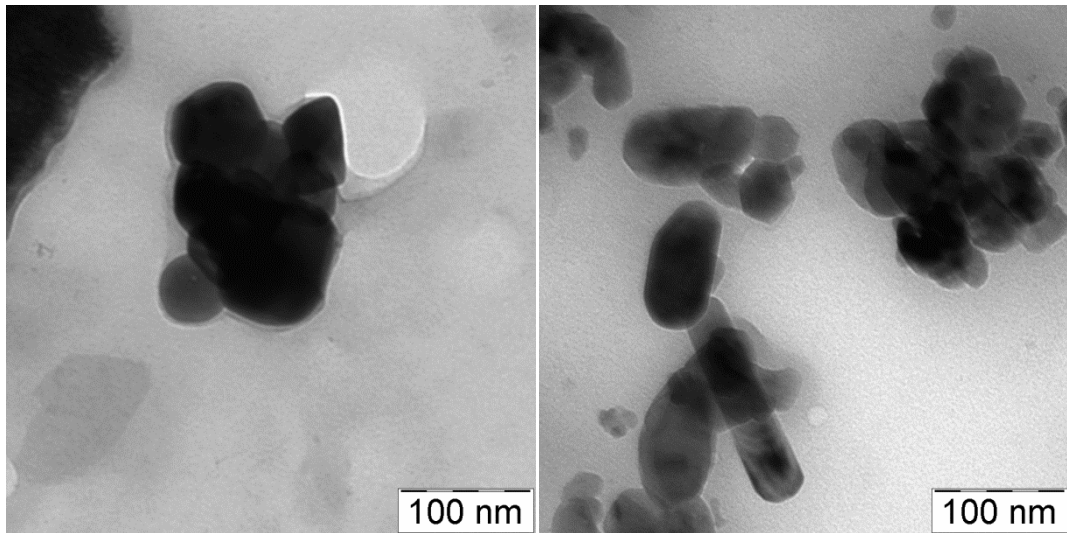
Для образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ , диспергированного в течение 15 мин. в

воде, преобладает сферическая форма частиц размером от 30 до 80 нм (рис.5.6). Кроме того, на снимках (рис.5.6, а и б) прослеживаются наночастицы со строением «ядро-оболочка» (отмечено стрелкой): общий размер структуры составляет 60-70 нм, а «ядерная часть» – 30-40 нм. Интерпретированные результаты соотносятся с данными «чистого» ортоферрита иттрия, полученного по методике в работе [48], которую мы использовали для формирования «ядра». Темные размытые пятна на ПЭМ-изображениях представляют собой нерастворившийся желатин, использовавшийся на стадии пробоподготовки.



**Рис. 5.6.** ПЭМ-изображение образца  $YFeO_3-CaTiO_3$  (1) (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $Ca(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$ , соотношение  $Ca:Ti = 1:1$ ). Режим термического отжига –  $750^\circ C$ , 60 мин.

Увеличение времени термической обработки до 120 минут привело к тому, что на ПЭМ-изображении образца  $YFeO_3-CaTiO_3$  (рис. 5.7) можно наблюдать наличие агломерированных частиц. Интервал изменения размеров отдельных кристаллитов составляет 50-100 нм. При этом структуры «ядро-оболочка» не наблюдается.



**Рис. 5. 7.** ПЭМ-изображение образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (2) (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , соотношение  $\text{Ca}:\text{Ti} = 1:1$ , отжиг  $750^\circ\text{C}$ , 120 мин.)

Размер частиц  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированных 1 способом в изобутиловом спирте с предварительным диспергированием  $\text{YFeO}_3$  в течение 30 мин., варьирует от 3 до 160 нм (рис.5.8, б). Кроме того, на снимках (рис.5.8, а и в) исследуемого нанопорошка наблюдаются отдельные наночастицы, в структуре которых можно выделить «ядерную» часть и «оболочку».

При этом размеры «ядра» варьируются в широком диапазоне, давая окончательный размер от 10 до 75 нм. Размер же «оболочки» сохраняется одинаковым – 9 нм. Средний диаметр «ядра» равен 30 нм. Для частиц со структурой «ядро-оболочка» характерна сферическая (рис.5.8, в) и гексогональная форма (рис.5.8, а).

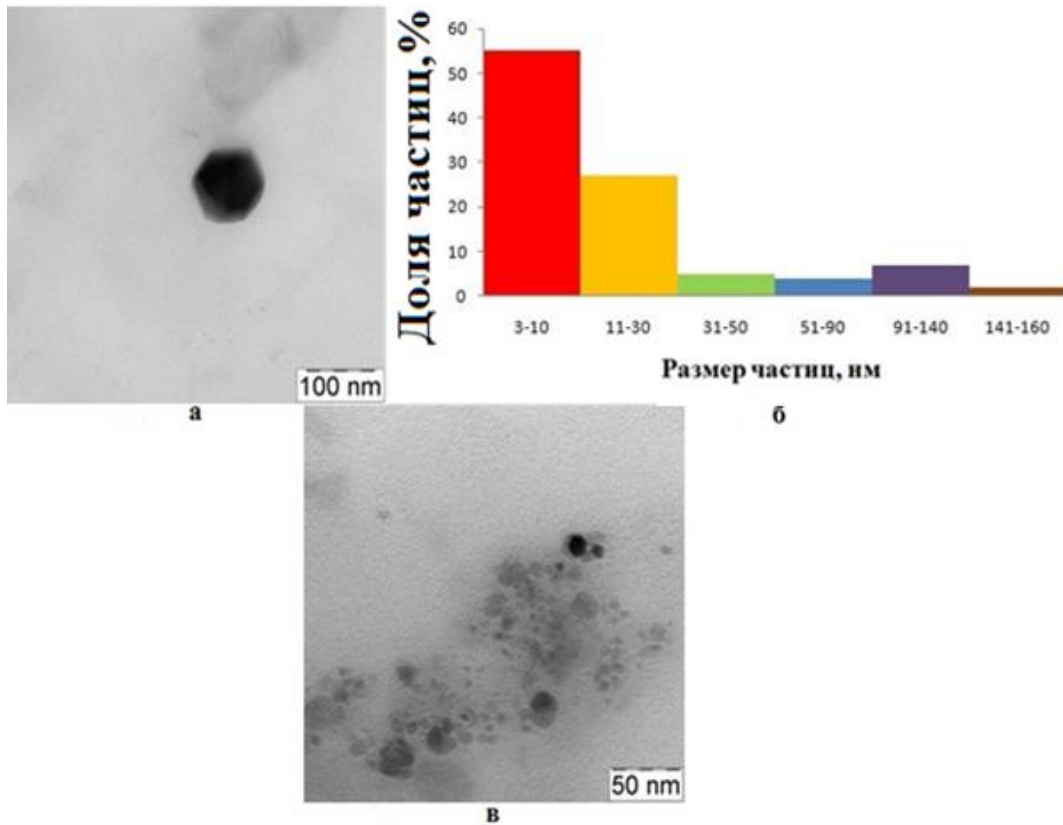
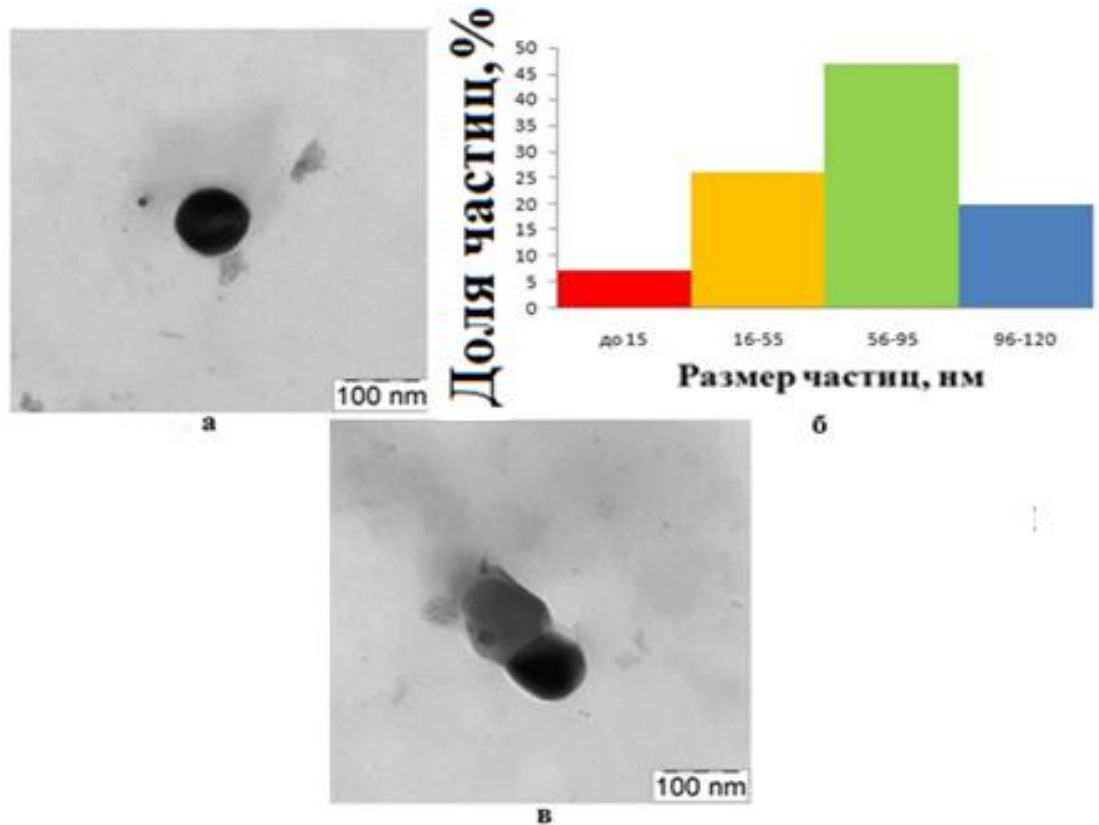


Рис. 5.8. ПЭМ-изображение (а),(в) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка номинального состава  $YFeO_3-CaZrO_3$  (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 30 мин. в изобутиловом спирте, осаждение  $CaZrO_3$  1 способом). Режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

Нанопорошок состава  $YFeO_3-CaZrO_3$ , синтезированный 2 способом в водном растворе Pluronic® P-123 с предварительным диспергированием  $YFeO_3$  в воде в течение 15 минут, представляет собой совокупность частиц, размер которых лежит в пределах от 15 до 120 нм (рис.5.9, б).

Для отдельных наночастиц (рис. 5.9, а и в) анализированного образца установлена структура «ядро-оболочка». Диаметр «ядра» оценочно варьируется в диапазоне от 56 до 100 нм, а размер «оболочки» равен 8 нм. Средний диаметр «ядра» – 75 нм. Частицы, обладающие структурой «ядро-оболочка», имеют преимущественно шарообразную форму (рис.5.9, а), некоторые с выростами (рис.5.9, в).



**Рис. 5.9.** ПЭМ-изображение (а),(в) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка номинального состава  $YFeO_3-CaZrO_3$  (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 15 мин. в дистиллированной воде + Pluronic® P-123, осаждение  $CaZrO_3$  2 способом). Режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

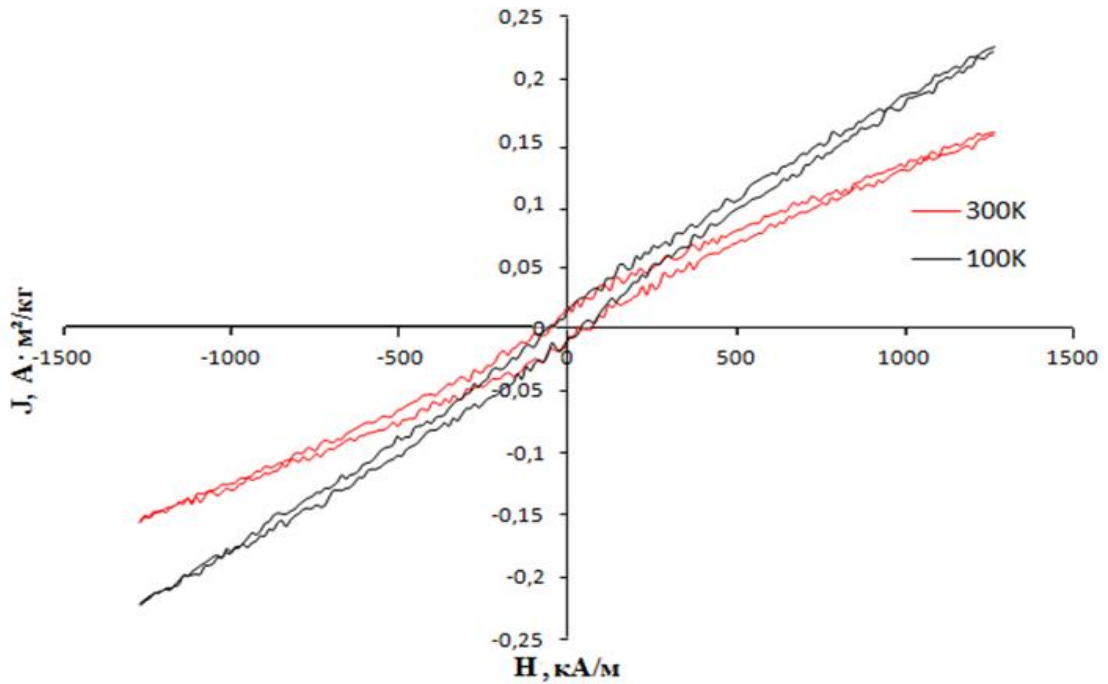
По интерпретированным результатам выявлено, что условия синтеза наночастиц ортоферрита иттрия последовательным осаждением являются приемлемыми для создания частиц со строением «ядро-оболочка». Синтезированные нанопорошки  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  содержат в основном целевую фазу  $YFeO_3$  с небольшими по интенсивности пиками  $ZrO_2$  и  $CaO$ ,  $TiO_2$  со структурой рутила (РФА). Выделяется фазовый состав образца  $YFeO_3-CaZrO_3$ , синтезированного 1 способом в изобутиловом спирте в течение 30 мин., для которого помимо рефлексов целевых фаз:  $CaZrO_3$  и  $YFeO_3$  присутствуют пики  $ZrO_2$  с низкой интенсивностью. Образцы  $YFeO_3-CaZrO_3$ , синтезированные 2 способом с использованием Pluronic® P-123 в качестве ПАВ, состоят из отдельных фаз ортоферрита иттрия («ядро») и цирконата кальция («оболочка»).



### 5.3 Магнитные характеристики сформированных образцов

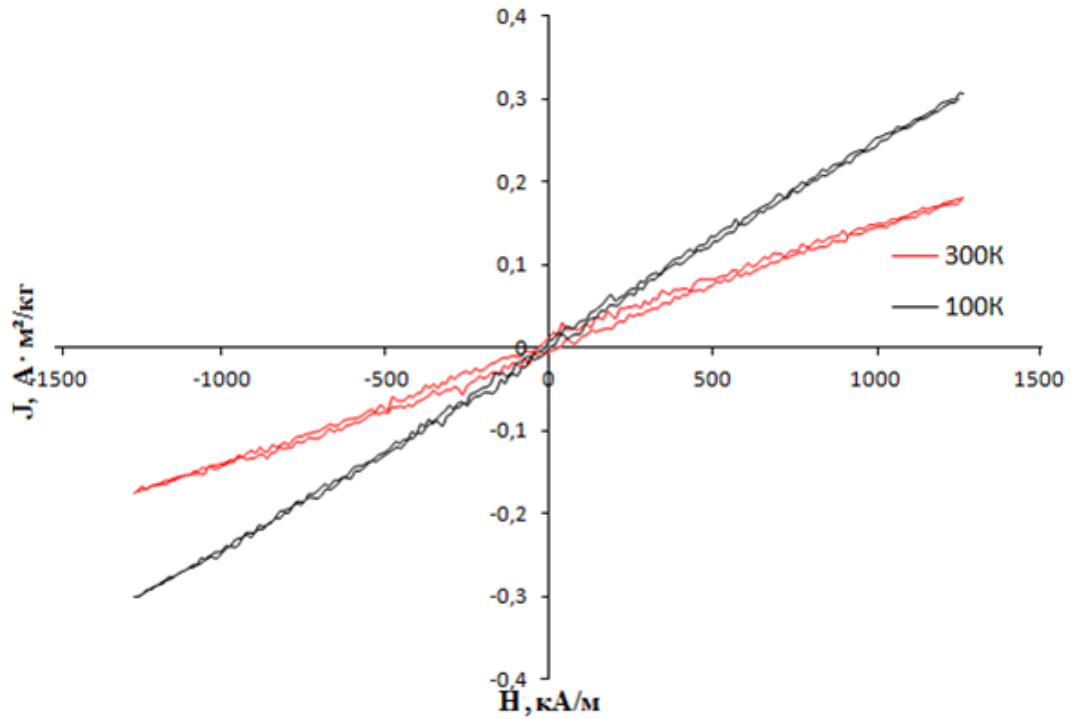
Выборка сделана таким образом, чтобы получить возможность сравнения магнитных свойств наночастиц со структурой «ядро-оболочка»  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3(\text{CaTiO}_3)$ , механической смеси отдельных компонентов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{CaZr}(\text{Ti})\text{O}_3$  и оценить влияние примесных фаз, а именно  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  со структурой брукита.

Для образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (рис.5.10), диспергированного в течение 15 мин. в воде, установлено, что измеренная величина намагниченности  $J$  в максимальном магнитном поле составила  $0.163 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , что меньше характерного значения для чистого феррита иттрия, которое равно, равного  $J = 0.242 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  по данным, ранее полученным в лаборатории [50]. Величина  $H_c$  коэрцитивной силы составила  $= 59 \text{ кА/м}$ , что и значительно превышает таковую для недопированного  $\text{YFeO}_3$ , которая равна  $4 \text{ кА/м}$  [20, 50]. Такое изменение гистерезисных характеристик может свидетельствовать о возникновении упругих напряжений в «ядре» вследствие наличия «оболочки» и наведении магнитоупругой анизотропии. Аналогичная закономерность характерна для всех материалов-мультиферроиков со структурой «ядро-оболочка» в сравнении с чистой ферромагнитной фазой, которую можно считать эталонной [155, 158]. Исходя из экспериментальных и литературных данных, можно сделать вывод об успешном формировании мультиферроика со структурой «ядро-оболочка»: «оболочка» ( $\text{CaZrO}_3, \text{CaTiO}_3$ ) создает в «ядре» дополнительные напряжения, которые увеличивают магнитокристаллическую анизотропию, поскольку уменьшается намагниченность и увеличивается значение коэрцитивной силы частиц  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr}(\text{Ti})\text{O}_3$ , что часто наблюдается в структурах типа «ядро-оболочка» по сравнению с чистым ферромагнитным материалом [155].



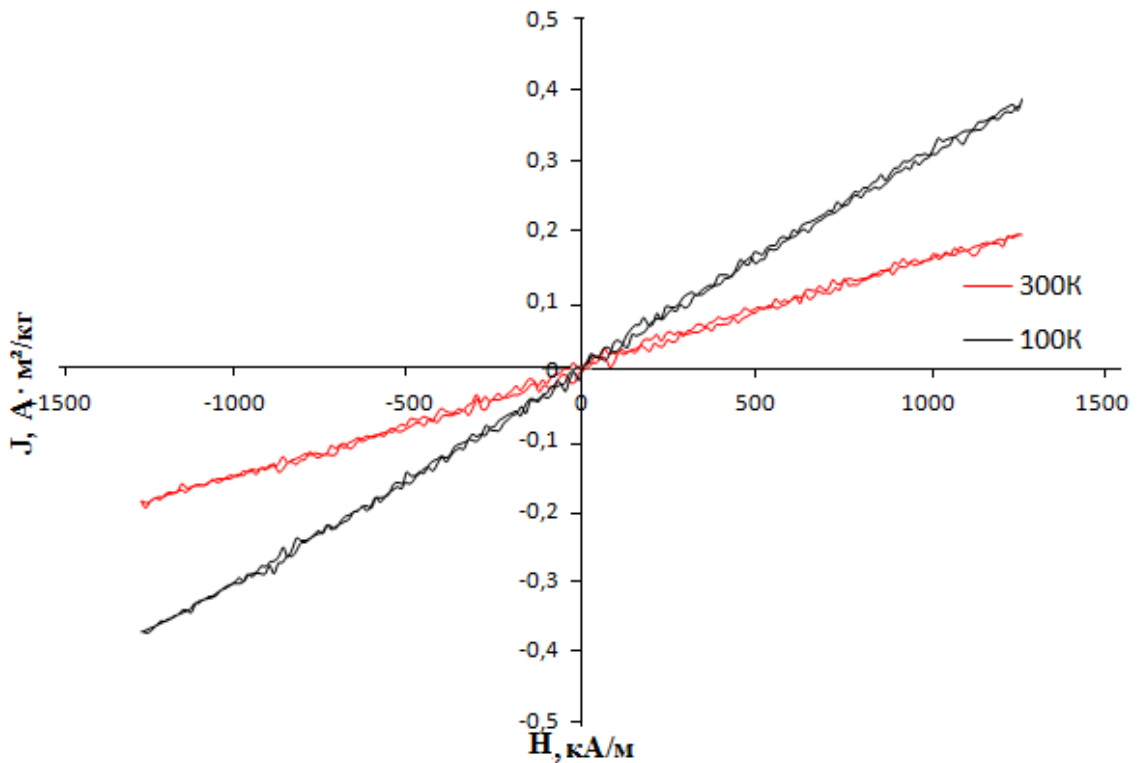
**Рис.5.10.** Зависимость намагниченности от магнитного поля образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (1) (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде), отжиг –  $750^\circ\text{C}$ , 60 минут (1 – при температуре 100 К, 2 – при температуре 300 К)

Следующий образец (рис.5.11) представляет собой механическую смесь компонентов системы  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ , в которой структура «ядро-оболочка» отсутствует. Результаты измерений магнитных характеристик данной пробы показывают, что величина намагниченности  $J$  практически не изменяется по сравнению с предыдущим образцом №1 и равна  $0.178 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ . Но при этом величина коэрцитивной силы  $H_c = 32 \text{ кА/м}$  на порядок меньше значения предыдущего образца, для которого она составляет  $59 \text{ кА/м}$ , причем порядок изменения данной величины характерен для мультиферроиков не только состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  [159].



**Рис. 5. 11** Результаты магнитных измерений образца  $YFeO_3-CaTiO_3$  (2) (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $Ca(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$ , соотношение  $Ca:Ti = 1:1$ , отжиг  $750^\circ C$ , 120 мин.)

Магнитные свойства нанопорошка  $YFeO_3-CaTiO_3$  (рис.5.12) исследовались вибрационным методом для установления влияния примесной фазы оксида титана со структурой брукита на магнитные характеристики. Наночастиц типа «ядро-оболочка» в данном образце нет, поэтому сравнения производим с предыдущей пробой №2. Удельная намагниченность образца  $YFeO_3-CaTiO_3$  равна  $0.189 A \cdot m^2/kg$ , что соизмеримо с аналогичной величиной предыдущего нанопорошка. Коэрцитивная сила так же составляет близкую по значению величину  $H_c = 33 kA/m$ . Исходя из вышесказанного, делаем вывод о незначительном влиянии оксида титана со структурой брукита на магнитные характеристики образцов.

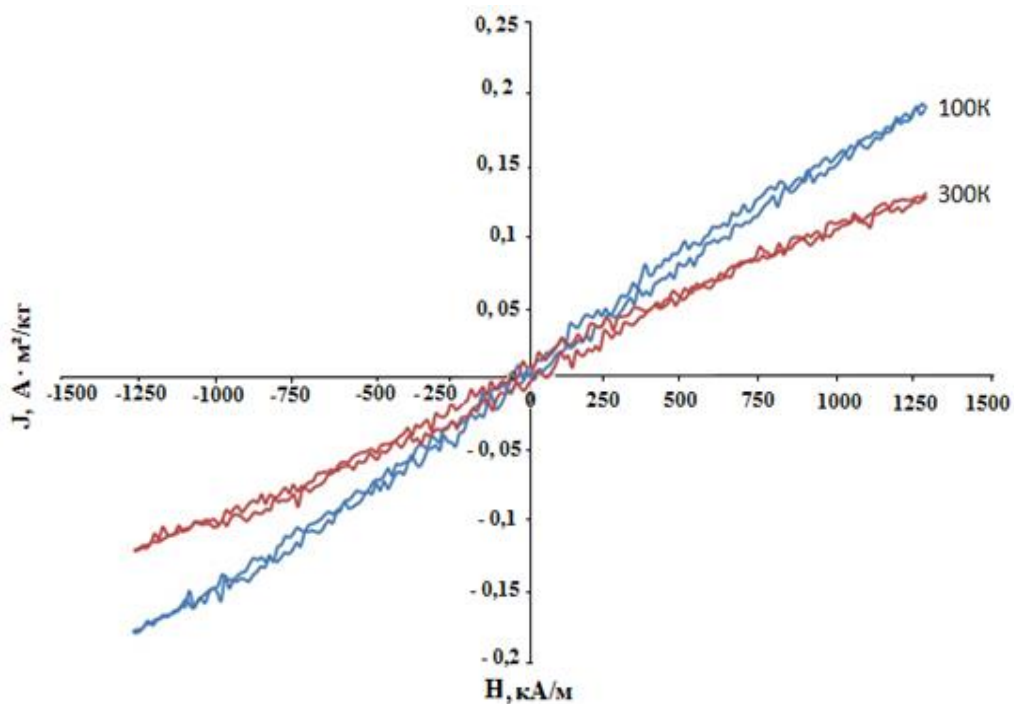


**Рис. 5. 12** Результаты магнитных измерений образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  (3) (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде, прекурсоры  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , соотношение  $\text{Ca}:\text{Ti} = 1:1$ , отжиг  $850^\circ\text{C}$ , 60 мин.)

На рис. 5.13–5.14 представлены кривые полевой зависимости намагниченности в диапазоне магнитных полей до 1270 кА/м, измеренные при температурах 100 К и 300 К образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированных 1 и 2 способом, подробно охарактеризованными в главе 2, с предварительным диспергированием в течение 15 и 30 мин. в водном растворе Pluronic® P-123 и изобутиловом спирте соответственно.

Магнитные характеристики образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного с предварительным диспергированием в изобутиловом спирте в течение 30 мин., демонстрируют поведение, схожее с характеристиками предыдущего образца, однако отличаются по абсолютной величине. Образец также не достигает магнитного насыщения, но значения удельной намагниченности в максимальном поле при  $T=100$  К составило  $0.187 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , а при  $T=300$  К -  $0.126 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , что является величинами несколько меньшими (рис.5.13), чем у  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного в водном растворе Pluronic® P-123 с предварительным диспергированием  $\text{YFeO}_3$  в воде в течение 15 минут

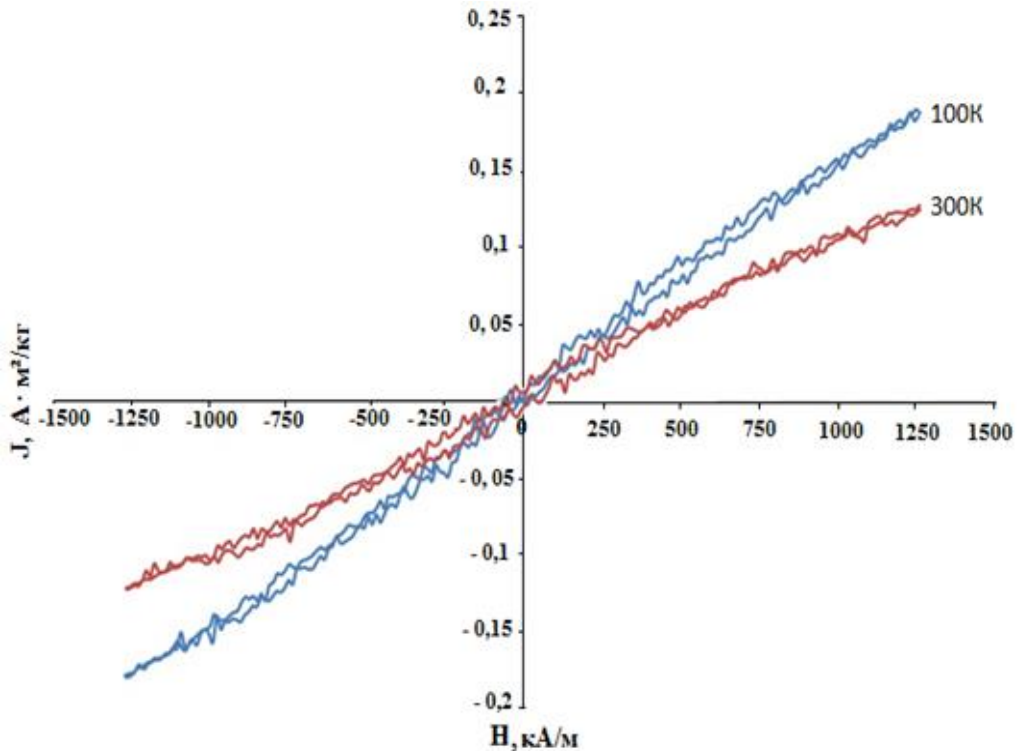
(рис.5.7). Такие свойства могли возникнуть вследствие повышения температуры отжига образца при изготовлении (отжиг  $\text{YFeO}_3$  («ядро») при  $t=750^\circ\text{C}$ , 1 ч., основной отжиг  $\text{CaZrO}_3$  («оболочка») при  $t=1000^\circ\text{C}$ , 2 ч.). Также необходимо выделить, что на магнитные свойства  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  влияет присутствие примесной фазы ( $\text{ZrO}_2$ ) даже в незначительных количествах. Значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности также отличаются незначительно.



**Рис.5.13.** Зависимость намагниченности от магнитного поля образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 30 мин. в изобутиловом спирте), отжиг –  $1000^\circ\text{C}$ , 120 минут (1 – при температуре 100 К, 2 – при температуре 300 К).

Порошок  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированный в водном растворе Pluronic® P-123 с предварительным диспергированием  $\text{YFeO}_3$  в воде в течение 15 минут, демонстрирует слабый ферромагнитный вклад (перегиб полевой зависимости намагниченности), а также не достигает магнитного насыщения в максимальном прикладываемом поле 1270  $\text{kA/m}$ . Такое поведение может свидетельствовать о наличии нескомпенсированного магнитного момента наночастиц в магнитном поле, к которому среди прочих могли привести как размерный фактор, так и свойственный ферриту иттрия скос магнитных подрешеток. Значение удельной намагниченности ( $J$ )

исследуемого образца в максимальном поле закономерно уменьшается от  $0.228 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при  $T=100 \text{ К}$  до  $0.135 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при  $T=300 \text{ К}$  вследствие увеличения тепловых флуктуаций атомов. Величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности данных порошков малы.



**Рис.5.14.** Зависимость намагниченности от магнитного поля образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование  $\text{YFeO}_3$  в течение 15 мин. в воде + Pluronic® P-123), отжиг –  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 минут (1 – при температуре 100 К, 2 – при температуре 300 К)

Данная зависимость наблюдается и подтверждается неоднократно в мультиферроиках различных составов [159–162].

Важно отметить, что ни один из исследованных образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  не достигает магнитного насыщения в поле  $1270 \text{ кА/м}$  при температурах 100 К и 300 К. Для корректного сравнения магнитных свойств синтезированных порошков для всех проб указано значение намагниченности в поле  $1270 \text{ кА/м}$ , т.к. в максимальном поле не для всех образцов возможно определить намагниченность [163–166].

Понижение значений удельной намагниченности от  $0.228 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=100 \text{ К}$ ) до  $0.135 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=300 \text{ К}$ ) проявляется у нанопорошка  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного 2 способом с предварительным диспергированием

в течение 15 мин. в водном растворе Pluronic® P-123, затем от  $0.187 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=100 \text{ К}$ ) до  $0.126 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=300 \text{ К}$ ) у образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , полученного 1 способом с предварительным диспергированием в течение 30 мин. в изобутиловом спирте. Это объясняется тем, что с увеличением температуры измерений от  $T=100 \text{ К}$  до  $T=300 \text{ К}$  и термического отжига «ядра» и «оболочки»: отжиг  $\text{YFeO}_3$  («ядро») при  $t=750^\circ\text{C}$ , 1 ч., основной отжиг  $\text{CaZrO}_3$  («оболочка») при  $t=1000^\circ\text{C}$ , 2 ч. из-за сильных тепловых колебаний упорядоченность расположения атомов уменьшается и удельная намагниченность понижается. Также необходимо выделить, что на магнитные свойства  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  влияет присутствие примесной фазы ( $\text{ZrO}_2$ ) даже в незначительных количествах. Значение коэрцитивной силы образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного 1 способом и содержащего примесь оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), при  $T=300 \text{ К}$  составляет  $28.6 \text{ кА/м}$ , что значительно выше, чем у однофазного порошка  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , полученного вторым способом, коэрцитивная сила которого при температурах  $100 \text{ К}$  и  $300 \text{ К}$  не меняется и является практически одинаковой:  $13.7 \text{ кА/м}$ . Объяснить наблюдаемые изменения можно с точки зрения свойств фазы оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ): ионы циркония в зарядовом состоянии  $\text{Zr}^{+4}$  находятся в парамагнитном состоянии, что и приводит к резкому увеличению коэрцитивной силы при повышении температуры измерения от  $100 \text{ К}$  до  $300 \text{ К}$  у образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного 1 способом.

По ГОСТу 19693-74 магнитомягкий и магнитожесткий (магнитотвердый) материал - это технические термины и имеют условные границы, к которым относится, например, коэрцитивная сила  $4 \text{ кА/м}$  ( $50 \text{ Э}$ ). Но чем больше разница между переходным значением и  $H_c$  исследуемого образца, тем материал обладает более ярко выраженными магнитомягкими (магнитожесткими) свойствами. Что касается синтезированных нами образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , то можно считать, что они относятся к магнитомягким материалам, а именно: имеют не слишком большие значения коэрцитивной силы ( $13.7 - 28.6 \text{ кА/м}$ ), превышающие условный порог  $4 \text{ кА/м}$

примерно в 3-7 раз соответственно, а также характеризуются низкими значениями удельной намагниченности ( $0.126 - 0.228 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ). Эти величины сравнимы с таковыми для  $\text{YFeO}_3$ , синтезированного методом осаждения [81], который является слабым ферромагнетиком и его удельная намагниченность составляет  $J=0.245 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ; коэрцитивная же сила из-за большого разброса экспериментальных значений для него не определялась. В качестве аналогичного примера магнитомягкого материала служит  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $H_c$  которого при  $T=77 \text{ К}$  находится в пределах  $2484-4283 \text{ А/м}$  [167]. Подобные материалы используются в радиотехнике и электронике для изготовления датчиков магнитного поля и сердечников трансформаторов [168].

Сравнительный анализ синтезированных образцов  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$  со структурой «ядро-оболочка» представлен в таблице 5.1.

**Таблица 5. 1.** Магнитные свойства нанопорошков  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  и  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$  со структурой «ядро-оболочка».

| Состав образцов                | Растворитель   | Т, К | Удельная намагниченность в поле 1270 кА/м, J ( $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ) | Коэрцитивная сила, $H_c$ (кА/м) | Тип магнитного материала     |
|--------------------------------|--|------|--|---------------------------------|------------------------------|
| $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ | $\text{H}_2\text{O} + \text{Pluronic}^\circledR \text{ P-123}$ | 300  | 0.135  | Не более 14.3                   | Магнитомягкие ферромагнетики |
|                                |  | 100  | 0.228  |                                 |                              |
| $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$                                | 300  | 0.126  | Не более 13.7                   | Магнитомягкие ферромагнетики |
|                                |  | 100  | 0.187  | Не более 28.6                   |                              |
| $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$   | 300  | 0.242  | 59                              | Магнитомягкие ферромагнетики |
|                                |  | 100  |  |                                 |                              |

Из таблицы следует, что по сравнению с чистым ферритом иттрия [20, 50, 150] в образцах наночастиц со структурой «ядро-оболочка» наблюдается уменьшение намагниченности и существенное увеличение значения коэрцитивной силы.



Таким образом, на основании экспериментальных данных по методикам синтеза и свойствам наночастиц состава ортоферрит иттрия-цирконат (татанат) кальция, можно сделать вывод, что условия формирования нанопорошков  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$  последовательным осаждением сильно влияют не только на размер частиц и их структуру, но и на магнитные свойства образованных кристаллов (табл. 5.1).

Среди предложенных выше способов синтеза наночастиц ортоферрит иттрия-цирконат (татанат) кальция со структурой «ядро-оболочка» самые высокие значения намагниченности ( $J = 0.242 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  при  $T=300 \text{ К}$  и  $100\text{К}$ ) проявляются у нанопорошков  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ , затем – у образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование 15 мин. в водном растворе Pluronic® P-123, синтез 2 способом) удельная намагниченность понижается от  $0.228 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=100 \text{ К}$ ) до  $0.135 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $T=300 \text{ К}$ ) и, в свою очередь, порошок  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$  (диспергирование 30 мин. в изобутиловом спирте, синтез 1 способом) при  $T=300 \text{ К}$  имеет самое низкое значение удельной намагниченности, равное  $0.126 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ .

Значения коэрцитивной силы изменяются в таком порядке: для системы состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3\text{H}_c$  при  $T=100 \text{ К}$  и  $300\text{К}$  практически не изменяется и составляет  $59 \text{ кА/м}$ . Для порошка  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного 2 способом с предварительным диспергированием в течение 15 мин. в водном растворе Pluronic® P-123, при  $T=100 \text{ К}$  и  $T=300 \text{ К}$  коэрцитивная сила является приблизительно одинаковой:  $14.3 \text{ кА/м}$ , а величина  $H_c$  образца  $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ , синтезированного 1 способом с предварительным диспергированием в течение 30 мин. в изобутиловом спирте, возрастает с увеличением температуры измерения:  $H_c$  при  $100 \text{ К}$  составляет  $13.7 \text{ кА/м}$ , а при  $T=300 \text{ К}$   $H_c=28.6 \text{ кА/м}$ .

Анализ интерпретированных результатов позволяет сделать вывод, что с точки зрения однофазности как «ядра», так и «оболочки» оптимальными условиями синтеза нанопорошков  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$  последовательным осаждением являются следующие: использование в качестве ПАВ Pluronic®

P-123 в соотношении  $Y^{3+}:Fe^{3+}:Pluronic® P-123 = 1:1:1$ ; отжиг  $YFeO_3$  («ядро») при  $t=750^\circ C$  1 ч., основной отжиг  $CaZrO_3$  («оболочка») при  $t=1000^\circ C$  2 ч. Тем же методом из нитратов исходных веществ с ультразвуковой обработкой в водной среде в течение 15 минут и отжигом в режиме  $750^\circ C$  60 минут удалось успешно синтезировать образец  $YFeO_3-CaTiO_3$ , фазовый состав которого состоит из  $YFeO_3$  («ядро») и  $CaTiO_3$  («оболочка») с возможной примесью  $TiO_2$  в оболочке: размер «ядра» составляет 30-40 нм при толщине «оболочки» порядка 30 нм (ПЭМ). Для частиц состава  $YFeO_3-CaZrO_3$ , синтезированных 2 и 1 способом с предварительным диспергированием в течение 15 и 30 мин. в водном растворе Pluronic® P-123 и изобутиловом спирте соответственно, также наблюдается структура «ядро-оболочка»: диаметр «ядра» равен 10-100 нм, а размер «оболочки» – 8-9 нм. Материалы на основе  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$ , являются магнитномягкими, поскольку коэрцитивная сила незначительно выше порогового значения (4 кА/м). Высокая величина намагниченности порошков  $YFeO_3-CaTiO_3$  по сравнению с  $YFeO_3-CaZrO_3$  оказывается практически выгодной в связи меньшей затратой массы для создания магнитов. Таким образом, в зависимости от целей, варьируя условия синтеза, можно получать нанопорошки с заданными свойствами.

#### *Выводы по главе*

В условиях последовательного осаждения синтезированы наночастицы  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  со структурой «ядро-оболочка» с диаметром «ядра» ~ 10-100 нм и толщиной оболочки ( $CaZrO_3$ ,  $CaTiO_3$ ) – 30-40 нм (ПЭМ). По результатам рентгеновской дифрактометрии нанопорошки  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  преимущественно состоят из отдельных фаз ортоферрита иттрия, цирконата (титаната) кальция и небольшого количества примесей  $TiO_2$  (рутил),  $CaO$ ,  $ZrO_2$ . Однофазное «ядро»  $YFeO_3$  и однофазная «оболочка»  $CaZrO_3$  достигаются в условиях предварительного диспергирования  $YFeO_3$  в воде в течение 15 минут в водном растворе Pluronic®P-123, поэтому данная методика предпочтительнее, чем методика синтеза предварительного

диспергирования с использованием изобутилового спирта и воды в течение 30 и 15 минут, соответственно. Результаты магнитных свойств подтверждают успешное формирование мультиферроиков со строением «ядро-оболочка». О чем свидетельствует сравнение удельной намагниченности и коэрцитивной силы чистого феррита иттрия и наночастиц  $\text{YFeO}_3\text{-CaZr(Ti)O}_3$ , которые составляют 0.242 и 0.126–0.228  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  и 4.7 и 13.7–59  $\text{kA/m}$  соответственно.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-33-90048 Аспиранты и 19-33-50104 мол\_нр.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90048Aspiranty. Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ и кафедры магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова, полученных за счет средств Программы развития МГУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе метода соосаждения разработаны одно-и двухэтапные методики синтеза допированных нанокристаллов ферритов лантана. Синтезированы нанокристаллы феррита лантана,  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ), допированного кадмием, характеризующиеся узкой областью гомогенности  $x_{\text{max}} = 0,09$  (ЛРСМА, РФА). Установлено, что внедрение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов от 70 до 50 нм и росту величины удельной намагниченности от  $0,104 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0$ ) до  $0,235 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0,20$ ), что связано как с возможным переходом  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{4+}$  для компенсации заряда, так и с искажением кристаллической решетки из-за большего размера  $\text{La}^{3+}$ , по сравнению с допантом ( $\text{Cd}^{2+}$ ).

2. Модифицированным методом Печини синтезированы двухфазные нанопорошки  $\text{YFeO}_3$ , содержащие орторомбическую и гексагональную фазы (РФА). Размер частиц 5-70 нм (ПЭМ) достигнут с применением этиленгликоля в качестве гелеобразователя. Исследованиями магнитных характеристик при 100К и 300К показано, что синтезированные нанокристаллы являются слабыми ферромагнетиками.

3. Методом совместного осаждения с последующей термообработкой синтезированы нанокристаллические порошки феррита иттрия, допированные  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0,10; 0,20; 0,30$ ). По данным ПЭМ синтезированные наночастицы имеют сферическую форму. Размер -  $40 \pm 3$  нм. Допирование феррита иттрия ионами  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к увеличению магнитного момента и усилению парамагнитных свойств, что связано с электронным строением иона никеля. При этом образцы  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , помещенные в поле напряженностью  $15,000 \text{ Э}$ , магнитного насыщения не достигают, что позволяет их использовать в более сильных магнитных полях, по сравнению с недопированным ферритом иттрия.

4. Установлено, что допирование феррита иттрия никелем глицин-нитратным методом с использованием в качестве гелеобразователя

глицерина приводит к увеличению скорости фазообразования, по сравнению с этиленгликолем, что способствует уменьшению размера кристаллитов от 47 до 24 нм и увеличению удельной намагниченности от 0.092 до 0.133 А·м<sup>2</sup>/кг, что указывает на существование антиферромагнитного упорядочения. Расчетная температура Нееля составляет около 2К, а само упорядочение существует до 100К.

5. Методом последовательного осаждения синтезированы нанопорошки  $YFeO_3-CaBO_3$  (B=Zr,Ti) со структурой «ядро-оболочка»: диаметр «ядра» ( $YFeO_3$ ) – 10-100 нм, «оболочки» ( $CaZr(Ti)O_3$ ) – 8-30 нм. Материалы на основе  $YFeO_3-CaBO_3$  (B=Zr,Ti) - магнитномягкие, несмотря на то что коэрцитивная сила существенно превышает аналогичное значение для нанокристаллов  $YFeO_3$  (59 кА/м и 4 кА/м, соответственно).

#### **Рекомендации по использованию результатов работы.**

Разработанные методики синтеза могут быть рекомендованы для получения новых материалов на основе допированных перовскитоподобных ферритов, а синтезированные в процессе выполнения работы ферриты, обладающие антиферромагнитными свойствами, могут быть использованы для изготовления устройств хранения информации.

**Перспективы разработки темы исследования** связаны, прежде всего, с дальнейшим развитием направления, связанного с синтезом и исследованием структур типа «ядро-оболочка», магнитные свойства которых являются, с одной стороны, наименее исследованными, а с другой стороны - более перспективными.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Jiles D. C. Recent advances and future directions in magnetic materials / D. C. Jiles // *Acta materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 5907–5939.
2. Maiti R., Basu S., Chakravorty D. Synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and its magnetic properties / R. Maiti, S. Basu, D. Chakravorty // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2009. – Vol. 321. – P. 3274–3277.
3. Köferstein R., Jäger L., Ebbinghaus S. G. Magnetic and optical investigations on  $\text{LaFeO}_3$  powders with different particle sizes and corresponding ceramics / R. Köferstein, L. Jäger, S. G. Ebbinghaus // *Solid state ionics*. – 2013. – Vol. 249–250. – P. 1–5.
4. Kolhatkar A. Tuning the magnetic properties of nanoparticles / A. Kolhatkar [et al.] // *International journal of molecular sciences*. – 2013. – Vol. 14. – P. 15977–16009.
5. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Учебное пособие. Пер. с англ.: Научное издание / Б. Фахльман – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 464 с.
6. Irshad Bhat. Structural and Dielectric Properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) / Irshad Bhat, Shahid Husain, Wasi Khan // *AIP Conference Proceedings*. – 2013. – Vol. 1512. – P. 968–969.
7. Летюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. - Л.: Химия, 1983. – 256 с.
8. Булатова А. Н. Влияние состава и условий синтеза на магнитные свойства и структуру замещенных феррит-гранатов / А. Н. Булатова, В. В. Смирнов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2008. – № 5. – С. 61–64.
9. Нгуен А. Т. Магнитные свойства нанокристаллов со структурой граната, синтезированных нанокристаллов со структурой граната / А. Т. Нгуен // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2014. – № 6. – С. 280–286.

10. Synthesis and characterization of nanocrystalline yttrium iron garnet ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) for magnetoelectric applications / J. Goldwin [et al.] // Digest Journal of nanomaterials and biostructures. – 2019. – Vol. 14, № 3. – P. 721–725.
11. Molecule derived synthesis of nanocrystalline  $YFeO_3$  and investigations on its weak ferromagnetic behavior / M. Sanjay [et al.] // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – P. 1906–1913.
12. Александров К. С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) / К.С. Александров // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 785–809.
13. Coutinho P. V. Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites  $LaFeO_3$  and  $YFeO_3$ : A comparative study / P. V. Coutinho, F. Cunha, P. Barrozo // Solid State Communications. – 2017. – Vol. 252. – P. 59–63.
14. Quasirelativistic, gyroscopic dynamics of antiferromagnetic vortices on quasirelativistic domain wall of an yttrium orthoferrite / M. V. Chetkin [et al.] // Physics letters A. – 2005. – Vol. 337, № 3. – P. 235–240.
15. Didosyan Y. S. Application of orthoferrites for light spot position measurements / Y. S. Didosyan, H. Hauser, J. Nicolics, F. Haberl // Journal of applied physics. – 2000. – Vol. 87, № 9. – P. 7079–7081.
16. Apostolov A. Multiferroic, Phonon and optical properties of pure and ion-doped  $YFeO_3$  nanoparticles / A. Apostolov, I. Apostolova, J. Wesselinowa // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 10. – P. 2731.
17. Особенности синтеза и магнитные характеристики ортоферрита иттрия, полученного методом сжигания геля / В. А. Кецко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 9. – С. 1155–1160.
18. Derras M. New approach for the spin effect on the ground state properties of the cubic and hexagonal  $YFeO_3$  perovskite oxide: GGA+U based on the DFT+U description / M. Derras, N. Hamdad // Results in Physics. – 2013. – Vol. 3. – P. 61–69.
19. Москвин А. С. Взаимодействие Дзялошинского и обменно-релятивистские эффекты в ортоферритах / А. С. Москвин // Журнал

экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 159, № 4. С. – 607–643.

20. Shang M. The multiferroic perovskite  $\text{YFeO}_3$  / M. Shang, C. Zhang, T. Zhang // *Applied physics letters*. – 2013. – Vol. 102, № 6. – P. 102–104.

21. Hexagonal  $\text{YFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$ : nonperovskite host compounds for  $\text{Pd}^{2+}$  and their catalytic activity for CO oxidation / Li J. [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2008. – Vol. 20. – P. 6567–6576.

22. Structural, magnetic, and oxygen storage properties of hexagonal  $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  / Abughayada C. [et al.] // *Journal of solid state chemistry*. – 2014. – Vol. 217. – P. 127–135.

23. L. A. Reznitskii. Enthalpy of change in the coordination number of the ferrous iron ion going from an octahedral to tetragonal coordination in an oxygen surrounding / L.A. Reznitskii // *Russian journal of physical chemistry A*. – 2000. – Vol. 74. – P. 2060–2061.

24. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites  $\text{MFeO}_3$  (M=Y, Yb, In) / Downie L. J. [et al.] // *Journal of solid state chemistry*. – 2012. – Vol. 190. – P. 52–60.

25. Dielectric behavior of hexagonal and orthorhombic  $\text{YFeO}_3$  prepared by modified sol-gel method / Zhang R. L. [et al.] // *Journal of electroceramics*. – 2014. – Vol. 32. – P. 187–191.

26. One-step synthesis of yttrium orthoferrite nanocrystals via sol-gel auto-combustion and their structural and magnetic characteristics / W. Zhang [et al.] // *Materials chemistry and physics*. – 2013. – Vol. 137, № 3. – P. 877–883.

27. Maiti R. Synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and its magnetic properties / R. Maiti, S. Basu, D. Chakravorty // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2009. – Vol. 321. – P. 3274–3277.

28. Possible origin of ferromagnetism in antiferromagnetic orthorhombic- $\text{YFeO}_3$ : A first-principles study / M. K. Warshi [etal.] // *Ceramicsinternational*. – 2018. – Vol. 44, №12. – P. 13507–13512.



29. The multiferroic perovskite  $\text{YFeO}_3$  / M. Shang [et al.] // Applied physics letters. – 2013. – Vol. 102.– P. 062903:1-3.
30. Нгуен А. Т. Получение и магнитные свойства нанокристаллов  $\text{YFeO}_3$  / А. Т. Нгуен [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1392–1397.
31. Кузнецова В. А. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в гидротермальных условиях / В. А. Кузнецова, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 266.
32. Popkov V. I. Formation mechanism of  $\text{YFeO}_3$  nanoparticles under the hydrothermal conditions / V. I. Popkov, O.V. Almjasheva // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Т. 5, № 5. – P.703–708.
33. Synthesis of  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals by proteic sol-gel and Pechini methods / H. R. B. R. Lima [et al.] // Journal of sol-gel science and technology. – 2017. – Vol. 81, № 3. – P. 797–805.
34. Особенности формирования наночастиц  $\text{YFeO}_3$  при термообработке продуктов глицин-нитратного горения / В. И. Попков [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1308–1314.
35. Нгуен А. Т. Синтез, структура и свойства нанопорошков  $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3$ ): дис ... канд.хим.наук / Нгуен Ань Тьен. – Воронеж, 2009. – 153 с.
36. Роль предзародышевых образований в процессах формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия / Попков В. И. [и др.] // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 471, № 4. – С. 439–443.
37. Попков В. И., Альмяшева О. В. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия  $\text{YFeO}_3$  в условиях глицин-нитратного горения / В. И. Попков, О. В. Альмяшева // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, Вып. 2.– С. 185–189.
38. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва: Физматлит, 2005. – 416 с.

39. Попков В. И., Тугова Е. А., Бачина А. К., Альмяшева О. В. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов  $XFeO_3$  ( $X = Y, La, Gd$ ) при термической обработке соосажденных гидроксидов / В. И. Попков, Е. А. Тугова, А. К. Бачина, О. В. Альмяшева // Журнал общей химии. 2017. – Т.87, № 11. – С. 1771–1780.

40. Low temperature crystallization of yttrium orthoferrite by organic acid-assisted sol–gel synthesis / F. Stevens [et al.] // Materials letters. – 2014. – Vol. 114. – P. 136–139.

41. Microwave synthesis and characterization of Co–ferrite nanoparticles / F. Bensebaa [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 2004. – Vol. 277. – P. 104–110.

42. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline  $YFeO_3$  and study of its photoactivity / X. Lü [et. al] // Materials science and engineering: B. – 2007. – Vol. 138. – P. 289–292.

43. A promising inorganic  $YFeO_3$  pigments with high near-infrared reflectance and infrared emission / L. Yueying [et al.] // Solar energy. – 2021. – Vol. 226.– P. 180–191

44. Butler M. A. Photoelectrolysis with  $YFeO_3$  electrodes / M. A. Butler, D. S. Ginley, M. Eibschutz //Journal of applied physics. – 1977. – Vol. 48, № 7. – P. 3070–3072.

45. Effect of calcination temperature on structural, magnetic and optical properties of multiferroic  $YFeO_3$  nanopowders synthesized by a low temperature solid-state reaction / M. Wang [et al.] // Ceramics international. – 2017. – Vol. 43, № 13. – С. 10270–10276.

46. Wang M. Structure-Controllable Synthesis of multiferroic  $YFeO_3$  nanopowders and their optical and magnetic properties / M. Wang, T. Wang, S. Song M. Tan // Materials. – 2017. – Vol. 10.– P. 626:1-6.

47. Нгуен А.Т. Синтез и магнитные свойства нанокристаллов  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  / А. Т. Нгуен // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – №4. – С. 206–211.

48. Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов / А. Т. Нгуен [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 166–171.
49. Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов  $Y_{1-x}Ba_xFeO_3$  / М. В. Бережная [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, Вып. 4. – С. 539–544.
50. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом / М. В. Бережная [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 706 – 711.
51. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures / J. Wu [et al.] // Progress in materials science. – 2016. – Vol. 84. – P. 335–402.
52. Judin V. M., Sherman A. B., Myl'nikova I. E. Magnetic properties of  $YFeO_3$  / V. M. Judin, A. B. Sherman, I. E. Myl'nikova // Physics letters. – 1966. – Vol. 22, № 5. – P. 554–555.
53. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallographica. – 1976. – A32. – P. 751–767
54. The influence of sintering temperature on the structure, optical and magnetic properties of yttrium iron oxide  $YFeO_3$  prepared via  $L_\alpha$ -alanine assisted combustion method / F. S. Al-Hazmi [et al.] // Ceramics international. – 2017. – Vol. 43. – P. 8133–8138.
55. Crystal structure and magnetic properties of perovskite  $YFe_{1-x}Mn_xO_3$  nanopowders synthesized by co-precipitation method / А. Т. Nguyen [et al.] // Solid state sciences. – 2019. – Vol. 96 – P. 105922:1-5.
56. Динь В. К. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического  $Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) / В. Т. Динь, В. О. Миттова, О. В. Альмяшева, И. Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1251–1256.
57. Structural and magnetic properties of  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite nanomaterials synthesized by co-precipitation method / А. Т. Nguyen

[et al.] // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – Vol. 9, № 3. – P. 424–429

58. Синтез нанокристаллов  $YCo_xFe_{1-x}O_3$  под воздействием микроволнового излучения / Е. В. Томина [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 421–425.

59. Томина Е. В. Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и допирование его никелем / Е. В. Томина, Н. А. Куркин, С. А. Мальцев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 306–312.

60. Основы неорганической химии: в 3 т. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; под ред. М. Е. Дяткиной – Москва : Мир, 1979. – 677 с.

61. Peterlin-Neumaier T. Antiferromagnetic structure of  $LaFeO_3$  from high resolution of neutron diffraction / T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1986. – Vol. 59. – P. 351–356.

62. Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite  $LaFeO_3$  / C. A. L. Dixon [et al.] // *Journal of solid state chemistry*. – 2015. – Vol. 230. – P. 337–342.

63. Bhargav K. K. Physics of the multi-functionality of lanthanum ferrite ceramics / K. K. Bhargav, S. Ram, S. B. Majumder // *Journal of applied physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 204109:1–10.

64. Shein I. R. Band Structure and the Magnetic and Elastic Properties of  $SrFeO_3$  and  $LaFeO_3$  perovskites / I. R. Shein // *Physics of the solid state*. – 2005. – Vol. 47, № 11. – P. 2082–2088.

65. Synthesis and characterization of non-stoichiometric  $LaFeO_3$  perovskite / A. Delmastro [et al.] // *Materials science and engineering: B*. – 2001. – Vol. 79. – P. 140–145.

66. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite ( $LaFeO_3$ ) / S. Acharya [et al.] // *Materials letters*. – 2014. – Vol. 64. – P. 415–418.

67. Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications / M. Humayun [et al.] // Journal of energy chemistry. – 2022. – Vol. 66. – P. 314–338
68. Structural Properties and Catalytic Activity of Sr-Substituted LaFeO<sub>3</sub> Perovskite / X. Zhang, H. Li, Y. Li, W. Shen // Chinese journal of catalysis. – 2012. – Vol. 33, № 7. – P.1109–1114.
69. Structure, optical and magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by polymerized complex method / S. Phokha [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2014. – Vol. 71. – P. 333–341.
70. Liu T. Synthesis of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> powders via glucose sol-gel route / T. Liu, Y. Xu // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 129. – P. 1047–1050.
71. Zhang Q. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallite size on its mechanochemical reaction with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to form LaFeO<sub>3</sub> / Q. Zhang, F. Saito // The Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 36, № 9. – P. 2287–2290
72. Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes / B. Ita [et al.] // Journal of chemical sciences. – 2003. – Vol. 115, №5-6. – P. 519–524.
73. Thi Tun K. Comparative studies on the preparation and characterization of LaFeO<sub>3</sub> nanocrystallite powder by citrate sol-gel method and co-precipitation method / K. Thi Tun, M. Theingi, N. N. Aung // Journal of Myanmar academy of arts and science. – 2018. – Vol. 16, № 1B. – P. 123–135.
74. Influence of austenite and ferrite stabilizers on the microstructure and related mechanical properties of carburized steels / S. S. Sharma [et al.] // International journal of mechanical engineering and technology. – 2019. – Vol. 10, № 1. – P.1235–1245.
75. Золь-гель синтез и магнитные свойства нанокристаллов феррита лантана / А. Т. Нгуен [и др.] // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, Вып. 7. – P. 1063–1066.

76. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped  $\text{LaFeO}_3$  perovskite / G. Pecchi [et al.] // Solid state ionics. – 2011. – Vol. 187. – P. 27–32

77. Synthesis and Characterization of Sr-doped  $\text{LaFeO}_3$  perovskite by sol-gel auto-combustion method / M. Kaewpanha [et al.] // Journal of physics: conference series. – 2019. – Vol. 1259. – P. 012017:1–8.

78. The structure and magnetic properties of magnesium-substituted  $\text{LaFeO}_3$  perovskite negative electrode material by citrate sol-gel / Q. Lin [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2018. – Vol. 43, № 28. – P. 12720–12729.

79. Synthesis and the study of magnetic characteristics of nano  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  by co-precipitation method / A. T. Nguyen [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Vol. 5, № 5. – P. 692–702

80. Синтез нанопорошков  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$ ) золь-гель методом / А. Т.Нгуен [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 56–60.

81. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ , синтезированных золь-гель методом / М. В. Кнурова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 275–282.

82. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита лантана допированного барием / М. В. Бережная [и др.] // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89, № 3. – С. 458 – 463.

83. Подвижная форма кислорода и ее роль в стабильности твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  / А. Н. Надеев [и др.] // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 1114 – 1121.

84. Механический синтез и физико-химические свойства перовскитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) / Л. А. Исупова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, №1. – С. 142–146.

85. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  nanomaterials prepared via a simple co-precipitation method / A. T. Nguyen [et al.] // *Ceramics international*. – 2019. – Vol. 45. – P. 21768–21772.
86. Synthesis, magnetization, and photocatalytic activity of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / Z.-X. Wei [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 48. – P. 1117–1126
87. Influence of Cr substitution on structural, magnetic and electrical conductivity spectra of  $\text{LaFeO}_3$  / A. P. B. Selvadurai [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2015. – P. 1–20.
88. Influence of Na doping on the magnetic properties of  $\text{LaFeO}_3$  powders and dielectric properties of  $\text{LaFeO}_3$  ceramics prepared by citric sol-gel method / E. Cao [et al.] // *Ceramics international*. – 2017. – Vol. 43, № 10. – P. 7922–7928.
89. Ахметов. Н. С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов / Н.С. Ахметов.—4-е изд., испр. —Москва: Высшая школа, 2003. – 743 с.
90. Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон; пер. с англ. Е. К. Астаховой; под ред. К. В. Астахова. – Москва: Мир, 1966. – 196 с.
91. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – 28-е. изд., перераб. и доп. – Москва: Интеграл-Пресс, 2000. – 727 с.
92. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана / А. Т. Нгуен [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2008. – Т. 34, № 6. – P. 992–998.
93. Azizi A. Tuning carbon content and morphology of FeCo/ Graphitic carbon core–shell nanoparticles using a salt-matrix-assisted CVD process / A. Azizi, T. Khosla, N. Alem // *Particle and particle system characterization*. – 2014. – Vol. 31, № 4. – P. 474–480.

94. Nickel–copper alloy encapsulated in graphitic carbon shells as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / Y. Shen [et al.] // *Advanced energy materials*. – 2017. – Vol. 8, № 2. – P. 1701759.

95. Evolution of structure and improvement in dielectric properties of praseodymium substituted  $\text{YFeO}_3$  nanomaterials synthesized via a sol-gel auto-combustion method / A. Muhammad [et al.] // *Ceramics international*. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6663–6674.

96. Liu X. Preparation and Magnetic Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by modified Pechini method / X. Liu, W.-L. Gao // *Materials and manufacturing processes*. – 2012. – Vol. 27. – P. 905–909.

97. Nanoparticles laden in situ gelling system for ocular drug targeting / D. Kumar [et al.] // *Journal of advanced pharmaceutical technology and research*. – 2013. – Vol. 4, № 1. – P. 9–18.

98. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic  $\text{YFeO}_3$  and their visible-light photocatalytic activity / Y. Zhang [et al.] // *Materials letters*. – 2012, №81. – P. 1–4.

99. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured  $\text{YFeO}_3$  perovskite / A. T. Nguyen [et al.] // *Journal of molecular structure*. – 2020. – Vol. 1215. – P. 12829.

100. Chemical synthesis and characterization of perovskite  $\text{NdFeO}_3$  nanocrystals via a coprecipitation method / M. Khorasani-Motlagh [et al.] // *International journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2013. – Vol. 9. – P. 7–14.

101. Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D. I. Khomskii // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2006. – Vol. 306. – P. 1–8.

102. Light diffraction by a single domain wall / Y. Didosyan [et al.] // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1999. – Vol. 203. – P. 247–249.



103. Didosyan Y. S. Anomalies in the subsound motion of the domain wall of yttrium orthoferrite / Y. S. Didosyan // *Physics letters A*. – 1993. – Vol. 176, № 5. – P. 371–374.

104. Subsonic domain wall dynamics in yttrium orthoferrite / Y. S. Didosyan [et al.] // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1998. – Vol. 177–181. – P. 203–204.

105. Defects and protons in the  $\text{CaZrO}_3$  perovskite and  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  brownmillerite: computer modelling and EXAFS studies / M. Islam [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 145. – P. 333–338.

106. Synthesis by a chemical method and characterization of  $\text{CaZrO}_3$  powders: Potential application as humidity sensors / R. André [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, № 10. – P. 16627–16634.

107. Titanium perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) formation in  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  alloy using the electrical discharge machining process for biomedical applications / W. F. Sales [et al.] // *Surface and coatings technology*. – 2016. – Vol. 307. – P. 1011–1015.

108.  $\text{Eu}^{3+}$ -site occupation in  $\text{CaTiO}_3$  perovskite material at low temperature / F. Chi [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2017. – Vol. 17. – P. 24–30.

109. The stress components effect on the Fe-based microwires magnetostatic and magnetostrictive properties / V. Rodionova [et al.] // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2017. – Vol. 422. – P. 216–220.

110. Fahlman B. *Materials Chemistry* / B. Fahlman. – Springer Netherlands, 2011. – 736 p.

111. Влияние концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на размер нанокристаллов  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , полученных методом химического осаждения / В. Т. Динь [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13, № 1. С. 42–48.

112. Chaudhuri A. Large magnetoelectric properties in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{BaTiO}_3$  core–shell nanocomposites / A. Chaudhuri, K. Mandal // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2015. – Vol. 377. – P. 441–445.

113. Photoluminescence emission in zirconium-doped calcium copper titanate powders / F. Moura [et al.] // *Ceramics international*. – 2016. – Vol. 42, № 4. – P. 4837–4844.
114. Magnetodielectric effect in BaTiO<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles / S. Singh [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – Vol. 587. – P. 437-441.
115. Фульц Б. Просвечивающая электронная и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Дж. М. Хау. – Москва : Техносфера, 2011. – 903 с
116. Рентгеновская дифрактометрия: учебное пособие. / М. Г. Исаенкова [и др.]. – Москва: Мифи, 2007. – 48 с.
117. JCPDC PCPDFWIN : A Windows Retrieval / Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
118. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – Москва : «Мисис», 2002. – 360 с.
119. Haselhuhn H. Flocculation and dispersion studies of iron ore using laser scattering particle size analysis / H. Haselhuhn, S.K. Kawatra // *Mining, metallurgy and exploration*. – 2015. – Vol. 32, № 4. – P. 191–195.
120. Particle size determination of a three-component suspension using a laser-scattering particle size distribution analyzer / S. Toongsuwan [et al.] // *Drug development and industrial pharmacy*. – 2000. – Vol. 26, № 8. – P. 895–900.
121. Диагностика нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А. П. Ильин [и др.]. – Томск: издательство Томского Политехнического Университета, 2008. – 249 с.
122. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси: перевод с японского – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с.
123. Detection of lithium X-rays by EDS / L. Xiaobing [et al.] // *Microscopy and microanalysis*. – 2013. – Vol. 19, № S2. – P. 1136–1137.

124. Боряков А. В. Анализ состава оксидных слоёв с термостабильными нановключениями кремния : дис. ... канд. хим. наук : 01.04.07 / А. В. Боряков. – Нижний Новгород, 2014. – 137 с.

125. On the detection limits of Li K X-rays using windowless energy dispersive spectrometer (EDS) / P. Hovington [et al.] // *Microscopy and Microanalysis*. – 2017. – Vol. 23, № S1. – P. 2024–2025.

126. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: учебное пособие / В. М. Иевлев [и др.]. – Воронеж : ВГТУ, 2001. – 446 с.

127. Иевлев В. М. Методы электронной микроскопии твердых тел : учебное пособие / В. М. Иевлев. – Воронеж : ВПИ, 1979. – 67 с.

128. Иевлев В. М. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов : учебное пособие / В. М. Иевлев, С. Б. Кущев. – Воронеж : ВГТУ, 2003. – 164 с.

129. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура : учебное пособие / В. М. Иевлев. – Воронеж : ВГУ, 2008. – 496 с.

130. Брандон Д.. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан; под ред. С.Л. Баженова. – Москва : Техносфера, 2004. – 384 с.

131. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – Москва : ИКЦ Академкнига, 2006. – 309 с.

132. Власов А. И. Электронная микроскопия : учебное пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.

133. Г. Цао. Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение / Цао Г., Ван И. – Москва : Научный мир, 2012. – 517 с.

134. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие / Балоян Б. М. [и др.]. – Москва : Агропрессдизайн, 2007. – 102 с.

135. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) as an approach for nanoparticle detection inside cells / M. Havrdova [et al.] // *Micron*.–2014.– Vol. 67. – P. 149–154.

136. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

137. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles / P. Sivakumar [et al.] // *Materials research bulletin*. – 2011. – Vol. 46, № 12. – P. 2208–2211.

138. Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. Я. Миттова, Н. С. Перов, А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, Ю. А. Алехина, В. Фам // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 388–392

139. Роль допанта  $Cd^{2+}$  в изменении магнитных свойств нанокристаллов  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ , синтезированных методом соосаждения / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), В. О. Миттова, А. Т. Нгуен, Ю. А. Алехина, И. Я. Миттова // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2021 : материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая, Воронеж, 4 – 7 октября. 2021 г. – Воронеж, 2021. – С. 363-364.*

140. Hexagonal  $YFe_{1-x}Pd_xO_{3-\delta}$ : nonperovskite host compound for  $Pd^{2+}$  and their catalytic activity for CO oxidation / J. Li [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2008. – Vol. 20, №20. – P. 6567–6576.

141. Vonsovsky S.V. Some problems of phenomenological theory of ferro- and antiferromagnetism / S.V. Vonsovsky, E. A. Turov // *Journal of applied physics*. – 1959. – Vol.30, № 4.– P. 9S –18S.

142. Синтез нанопорошков  $\text{YFeO}_3$  цитратным методом с использованием этиленгликоля и глицерина в качестве гелеобразователей / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. Я. Миттова, Д. О. Солодухин // Керамика и композиционные материалы : сборник IX Всероссийской научной конференции, Сыктывкар, 23-26 мая. 2016 г. – Сыктывкар, 2016. – С. 103-105.

143. Размер и магнитные характеристики нанокристаллов  $\text{YFeO}_3$  / И. Я. Миттова, Н. С. Перов, Ю. А. Алехина, В. О. Миттова, А. Т. Нгуен, Е. И. Копейченко (Рыбалкина), Б. В. Сладкопечев // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 283–289.

144. Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals obtained by different soft-chemical methods / V. I. Popkov [et al.] // Journal of materials science: materials in electronics. – 2017, Vol. 28. – P. 7163–7170.

145. Kimizuka N. Standard free energy of formation of  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , and a new compound  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  in the  $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system at  $1200^\circ\text{C}$  / N. Kimizuka, T. Katsura // Journal of solid state chemistry. – 1975. – Vol. 13, № 3. – P. 176–181.

146. Формирование пленок системы  $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом  $\text{InP}$  / И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопечев, В. О. Миттова, А. Т. Нгуен, Е. И. Копейченко (Рыбалкина), Н. В. Хороших, И. А. Варначкина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 406–418

147. Laudise R. A. The hydrothermal crystallization of yttrium iron garnet and yttrium gallium garnet and a part of the crystallization diagram  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{CO}_3$  / R. A. Laudise, J. H. Crocket, A. A. Ballman // The journal of physical chemistry. – 1961. – Vol. 202, № 3. – P. 1958–1960.

148. Alkoxy-derived oxide phases of the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  / M. I. Yanovskaya [et al.] // Journal of materials science letters. – 1987. – Vol. 6, № 3. – P. 274–276.

149. Jeevanandam J. Calcination-Dependent morphology transformation of sol-gel- synthesized MgO nanoparticles / J. Jeevanandam, Y. S. Chan, M. K. Danquah // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2. – P. 10393–10404.

150. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – Москва : Издательский центр «Академия», 2001. – 743 с.

151. Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  / Е. И. Лисунова (Рыбалкина), Н. С. Перов, В. О. Миттова, Х. В. Буи, А.Т. Нгуен, Б. В. Сладкопевцев, Ю. А. Алехина, В. Ф. Кострюков, И. Я. Миттова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2023. – Т. 25, №1. – С. 61–71.

152. Допирование катионами переходных металлов  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $Y(La)FeO_3$ , синтезированных методом совместного осаждения / Е. И. Лисунова (Рыбалкина) // XXIII Международная научно-практическая конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 16 – 19 мая. 2022 г.– Томск, 2022. – С. 425-426.

153. Магнитные свойства нанокристаллических порошков ферритов иттрия и лантана, допированных переходными металлами / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, М. В. Бережная, И. Я. Миттова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9-13 сентября. 2019. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 261.

154. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of  $YFeO_3$  nanocrystal / H. Shen [et al.] // *Ceramics international*. – 2012. – Vol. 38, № 2.– P. 1473–1477.

155. Sanchez-Andujar M. Enhanced magnetoresistance in the ruddlesden-popper compound  $Sr_3Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{6.67}$  / M. Sanchez-Andujar, J. Mira, J. Rivas // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2003. – Vol.263, P. 282–288.

156. Формирование наночастиц состава  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  со структурой «ядро-оболочка» последовательным осаждением и  $YFeO_3@C$  методом Печини / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. В. Салманов, В. О.

Миттова, М. В. Бережная, И. Я. Миттова. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия. Химия. Биология. Фармация. – 2017. – № 3. – С. 11–16

157. Нанокристаллические гетерогенные мультиферроики на основе феррита иттрия (ядро) с оболочкой цирконата (титаната) кальция / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. Я. Миттова, Н. С. Перов, А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, Ю. А. Алехина, И. В. Салманов // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 6. – С. 941–947.

158. Van den Brink J. Multiferroicity due to charge ordering / J. Van den Brink, D. I. Khomskii // Journal of physics: condensed matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 434217:1–12.

159. Chaudhuri A. Large magnetoelectric properties in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:BaTiO}_3$  core–shell nanocomposites / A. Chaudhuri, K. Mandal // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2015. – Vol. 377. – P. 441–445

160. Magnetodielectric properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–BaTiO}_3$  core–shell nanocomposite / M. Malar Selvi [et al.] // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2014. – Vol. 369. – P. 155–161

161. Corral-Flores V. Synthesis and characterization of novel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–BaTiO}_3$  multiferroic core–shell-type nanostructures / V. Corral-Flores, D. Bueno-Baques, R. F. Ziolo // Acta materialia. – 2010. – Vol. 58, № 3. – P. 764–769.

162. Duong G. V. Effect of preparation conditions on magnetoelectric properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–BaTiO}_3$  magnetoelectric composites / G. V. Duong, R. Groessinger // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2007. – Vol. 316. – P. 624–627.

163. Синтез и свойства наночастиц  $\text{YFeO}_3\text{–CaZrO}_3$  со структурой «ядро-оболочка» / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), М. В. Бережная, В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем : Крестовские чтения : XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых, Иваново, 30 октября-4 ноября 2017 г. – Иваново, 2017. – С. 193-194.

164. Синтез мультиферроиков состава  $YFeO_3-Ca(Zr)TiO_3$  / И. В. Салманов, Е. И. Копейченко (Рыбалкина), В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Химия твердого тела и функциональные материалы : Всероссийская конференция, Санкт-Петербург, 21-27 мая. 2018 г. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 310.

165. Синтез нанопорошков  $YFeO_3-CaZrO_3$  золь-гель методом / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения : материалы национального молодежного научного симпозиума, Воронеж, 25-27 сентября. 2018.– Воронеж, 2018.– С. 87–91.

166. Формирование магнитных нанопорошков  $YFeO_3-CaZrO_3$  со структурой «ядро-оболочка» / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. Я. Миттова, В. О. Миттова // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник статей материалов Международной научной конференции, Томск, 22-25 мая. 2019 г. – Томск, 2019. – С. 75–77.

167. Бушкова В. С. Низкотемпературные магнитные свойства ферритов  $NiCr_xFe_{2-x}O_4$  / В. С. Бушкова // Физика низких температур. – 2017. – Т. 43, № 12. – С. 1724–1732.

168. Ковылев Н. Сравнительные характеристики и применение современных порошковых магнитомягких материалов / Н. Ковылев // Компоненты и технологии. – 2004.– № 8.– С. 27–28.



*ОКР* – область когерентного рассеивания;

*ПЭМ* – просвечивающая электронная микроскопия.

*РФА* – рентгенофазовый анализ;

$M_s$  – намагниченность насыщения;

$M_r$  – остаточная намагниченность;

$H_c$  – коэрцитивная сила;

$J$  – удельная намагниченность;

*ЭДС* – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

*СЭМ* – сканирующая электронная микроскопия;

*СПЭМ* – сканирующий просвечивающий электронный микроскоп;

*ХРИ* – характеристическое рентгеновское излучение;

*Дополнительные таблицы*

**Таблица 1.** Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1$ ), полученных одностадийным методом соосаждения, после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

| Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å) |         |         | Фаза                          |
|--|---------|---------|-------------------------------|
| 0  | 0.05    | 0.1     |                               |
| 3.92966  | 3.93113 | 3.93049 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 3.51621  | 3.51130 | 3.51478 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 2.77883  | 2.77831 | 2.77782 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 2.62219  | 2.62137 | 2.62172 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 2.36890  | 2.36861 | 2.36957 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 2.26880  | 2.26818 | 2.26809 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 2.17921  | 2.17991 | 2.17835 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.96478  | 1.96418 | 1.96376 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.90652  | 1.90744 | 1.90694 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.75698  | 1.75679 | 1.75627 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.71640  | 1.71606 | 1.71570 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.60410  | 1.60360 | 1.60324 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.45988  | 1.45942 | 1.45962 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.38915  | 1.38867 | 1.38835 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 1.24256  | 1.24186 | 1.24177 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |

**Таблица 2.** Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.15; 0.2$ ), полученных одностадийным методом соосаждения, после отжига при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

| Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å) |         | Фаза                          |
|--|---------|-------------------------------|
| 0.15   | 0.2     |                               |
| 3.92581  | 3.92884 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 3.51291  | 3.51476 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |
| 3.07013  | 3.07394 | $\text{La}_2\text{O}_3$       |
| 2.77621  | 2.77738 | $\text{LaFeO}_3(\text{Орт.})$ |

|         |         |                                |
|---------|---------|--------------------------------|
| 2.71068 | 2.71262 | CdO                            |
| 2.61869 | 2.62056 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2.34746 | 2.34889 | CdO                            |
| 2.26665 | 2.26749 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.90455 | 1.90502 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.77315 | 1.77359 | -                              |
| 1.75562 | 1.75596 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.71387 | 1.71425 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.65972 | 1.66054 | CdO                            |
| 1.60261 | 1.60295 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.53673 | 1.53660 | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1.45805 | 1.45813 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.41520 | 1.41615 | CdO                            |
| 1.38792 | 1.38813 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.35493 | 1.35608 | CdO                            |
| 1.30850 | 1.30870 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 1.24136 | 1.24151 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 3.** Результаты цифровой обработки дифрактограмм La<sub>0.95</sub>Cd<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных двухстадийным методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950 °С в течение 60 мин.

| №  | 2θ, градус | D <sub>hkl</sub> , ангстр. | Идентифицированная фаза   |
|----|------------|----------------------------|---------------------------|
| 1  | 22.689     | 3.9192                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 2  | 25.380     | 3.5094                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 3  | 32.284     | 2.7730                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 4  | 34.290     | 2.6152                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 5  | 38.025     | 2.3665                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 6  | 39.799     | 2.2650                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 7  | 41.499     | 2.1761                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 8  | 46.272     | 1.9621                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 9  | 47.766     | 1.9042                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 10 | 52.118     | 1.7549                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 11 | 53.453     | 1.7142                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 12 | 57.510     | 1.6026                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 13 | 63.844     | 1.4580                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 14 | 67.466     | 1.3883                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 15 | 72.165     | 1.3090                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 16 | 76.749     | 1.2418                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 17 | 77.837     | 1.2272                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 18 | 81.216     | 1.1845                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |

|    |        |        |                           |
|----|--------|--------|---------------------------|
| 19 | 82.349 | 1.1710 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 20 | 85.685 | 1.1338 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 21 | 86.713 | 1.1229 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |

**Таблица 4.** Результаты цифровой обработки дифрактограмм La<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных двухстадийным методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950 °С в течение 60 мин.

| №  | 2θ, градус | D <sub>hkl</sub> , ангстр. | Идентифицированная фаза   |
|----|------------|----------------------------|---------------------------|
| 1  | 22.676     | 3.9214                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 2  | 25.371     | 3.5106                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 3  | 32.265     | 2.7745                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 4  | 34.230     | 2.6197                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 5  | 37.995     | 2.3683                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 6  | 39.786     | 2.2657                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 7  | 41.510     | 2.1755                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 8  | 46.258     | 1.9627                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 9  | 47.745     | 1.9049                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 10 | 52.102     | 1.7554                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 11 | 53.409     | 1.7155                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 12 | 57.502     | 1.6028                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 13 | 63.808     | 1.4587                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 14 | 67.546     | 1.3885                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 15 | 72.167     | 1.3090                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 16 | 76.739     | 1.2420                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 17 | 77.776     | 1.2280                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 18 | 81.220     | 1.1844                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 19 | 82.394     | 1.1705                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 20 | 85.677     | 1.1338                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.) |

**Таблица 5.** Результаты цифровой обработки дифрактограмм La<sub>0.85</sub>Cd<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных двухстадийным методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950 °С в течение 60 мин.

| №  | 2θ, градус | D <sub>hkl</sub> , ангстр. | Идентифицированная фаза        |
|----|------------|----------------------------|--------------------------------|
| 1  | 22.700     | 3.9173                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 25.416     | 3.5046                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 29.553     | 3.0227                     | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 4  | 31.072     | 2.8783                     | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 5  | 32.288     | 2.7726                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 6  | 34.291     | 2.6151                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 38.049     | 2.3651                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 39.803     | 2.2648                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 41.545     | 2.1738                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 46.273     | 1.9621                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 47.770     | 1.9040                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 52.109     | 1.7552                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

|    |        |        |                                |
|----|--------|--------|--------------------------------|
| 13 | 53.447 | 1.7144 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 14 | 57.507 | 1.6026 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 15 | 63.828 | 1.4583 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 16 | 67.464 | 1.3883 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 17 | 68.602 | 1.3680 | CdO                            |
| 18 | 72.164 | 1.3090 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 19 | 73.278 | 1.2919 | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 20 | 76.737 | 1.2420 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 21 | 77.799 | 1.2277 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 22 | 81.232 | 1.1843 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 23 | 82.339 | 1.1711 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 24 | 85.661 | 1.1340 | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 6.** Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава La<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных двухстадийным методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин.

| №  | 2θ, градус | D <sub>hkl</sub> , ангстр. | Идентичная фаза                |
|----|------------|----------------------------|--------------------------------|
| 1  | 22.676     | 3.9214                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 25.385     | 3.5087                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 32.267     | 2.7744                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 4  | 34.261     | 2.6173                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 5  | 38.028     | 2.3663                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 6  | 39.783     | 2.2658                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 41.486     | 2.1767                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 46.256     | 1.9628                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 47.744     | 1.9050                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 52.099     | 1.7555                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 53.432     | 1.7148                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 57.491     | 1.6030                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 13 | 58.777     | 1.5710                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 14 | 63.784     | 1.4592                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 15 | 67.456     | 1.3884                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 16 | 68.572     | 1.3686                     | CdO                            |
| 17 | 72.180     | 1.3088                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 18 | 73.260     | 1.2921                     | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 19 | 76.729     | 1.2421                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 20 | 77.821     | 1.2274                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 21 | 81.238     | 1.1842                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 22 | 82.326     | 1.1713                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 23 | 85.692     | 1.1337                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 24 | 86.691     | 1.1232                     | LaFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 7.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFeO_3$ , гелеобразователь – глицерин при  $n(C_4H_6O_6)=1$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин.

| №  | $2\theta$ , град. | $D_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 25.952            | 3.4333        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 29.284            | 3.0499        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 3  | 30.377            | 2.9426        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 4  | 31.966            | 2.7998        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 33.102            | 2.7063        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 33.893            | 2.6449        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 39.451            | 2.2841        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 39.967            | 2.2559        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 41.580            | 2.1720        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 42.667            | 2.1192        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 43.598            | 2.0760        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 47.282            | 1.9225        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 47.775            | 1.9038        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 48.405            | 1.8805        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 48.865            | 1.8639        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 51.928            | 1.7609        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 17 | 53.426            | 1.7150        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 18 | 56.063            | 1.6405        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 19 | 57.708            | 1.5975        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 20 | 58.647            | 1.5742        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 21 | 60.151            | 1.5384        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 22 | 61.302            | 1.5122        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 23 | 64.409            | 1.4466        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 24 | 68.104            | 1.3768        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 25 | 69.498            | 1.3526        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 8.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFeO_3$ , гелеобразователь – глицерин при  $n(C_4H_6O_6)=2$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин.

| №  | $2\theta$ , град. | $D_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 25.939            | 3.4350        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 29.088            | 3.0700        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 3  | 30.335            | 2.9466        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 4  | 31.954            | 2.8009        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 33.089            | 2.7073        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 33.876            | 2.6462        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 39.477            | 2.2827        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 39.962            | 2.2561        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 41.537            | 2.1741        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 42.664            | 2.1193        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 43.615            | 2.0752        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 47.275            | 1.9228        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 47.755            | 1.9046        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

|    |        |        |                           |
|----|--------|--------|---------------------------|
| 14 | 48.375 | 1.8816 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 15 | 48.856 | 1.8642 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 16 | 51.957 | 1.7600 | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 17 | 53.428 | 1.7149 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 18 | 55.942 | 1.6437 | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 19 | 57.690 | 1.5980 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 20 | 58.635 | 1.5745 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 21 | 60.130 | 1.5388 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 22 | 61.332 | 1.5115 | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 23 | 64.421 | 1.4463 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 24 | 68.165 | 1.3757 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 25 | 69.494 | 1.3526 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |

**Таблица 9.** Результаты рентгенофазового анализа порошка YFeO<sub>3</sub>, гелеобразователь–этиленгликоль при  $n(C_4H_6O_6)=1$ , после отжига при 800°C в течение 60 мин.

| №  | 2 $\theta$ , град. | D <sub>hkl</sub> , Å | Идентифицированная фаза   |
|----|--------------------|----------------------|---------------------------|
| 1  | 25.948             | 3.4338               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 2  | 29.291             | 3.0492               | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 3  | 30.321             | 2.9478               | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 4  | 31.953             | 2.8009               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 5  | 33.099             | 2.7066               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 6  | 33.893             | 2.6450               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 7  | 39.471             | 2.2830               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 8  | 39.963             | 2.2561               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 9  | 41.568             | 2.1726               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 10 | 42.675             | 2.1188               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 11 | 43.630             | 2.0746               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 12 | 47.279             | 1.9226               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 13 | 47.775             | 1.9038               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 14 | 48.410             | 1.8803               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 15 | 48.859             | 1.8641               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 16 | 51.964             | 1.7598               | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 17 | 53.415             | 1.7154               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 18 | 55.758             | 1.6487               | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 19 | 57.684             | 1.5981               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 20 | 58.633             | 1.5745               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 21 | 60.154             | 1.5383               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 22 | 61.484             | 1.5082               | YFeO <sub>3</sub> (Гекс.) |
| 23 | 64.436             | 1.4460               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 24 | 68.059             | 1.3776               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |
| 25 | 69.487             | 1.3528               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)  |

**Таблица 10.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFeO_3$ , гелеобразователь–этиленгликоль при  $n(C_4H_6O_6)=2$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин.

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 25.960            | 3.4324        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 29.266            | 3.0517        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 3  | 30.283            | 2.9514        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 4  | 31.981            | 2.7986        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 33.118            | 2.7050        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 33.907            | 2.6439        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 39.509            | 2.2809        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 39.994            | 2.2544        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 41.593            | 2.1713        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 42.699            | 2.1176        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 43.648            | 2.0738        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 47.307            | 1.9216        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 47.788            | 1.9033        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 48.432            | 1.8795        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 48.896            | 1.8628        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 51.972            | 1.7595        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 17 | 53.455            | 1.7142        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 18 | 56.045            | 1.6409        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 19 | 57.740            | 1.5967        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 20 | 58.667            | 1.5737        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 21 | 60.192            | 1.5374        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 22 | 61.473            | 1.5084        | $YFeO_3$ (Гекс.)        |
| 23 | 64.453            | 1.4457        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 24 | 68.113            | 1.3766        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 25 | 69.527            | 1.3521        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 11.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состава  $YFeO_3$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин (Образец 1)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 2.5               | 3.8207        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 16.5              | 2.8010        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 100               | 2.7080        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 21.8              | 2.6457        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 5.5               | 2.2832        | $Y_2O_3$                |
| 6  | 7.9               | 2.1203        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 2.7               | 2.0751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 14.8              | 1.9234        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 9.9               | 1.9055        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 7.2               | 1.8642        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 12.7              | 1.7146        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 8.5               | 1.5751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |



|    |      |        |                               |
|----|------|--------|-------------------------------|
| 13 | 23.0 | 1.5388 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 14 | 6.1  | 1.4467 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 15 | 7.7  | 1.3527 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 16 | 6.2  | 1.2061 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 12.** Результаты рентгенофазового анализа порошка YFeO<sub>3</sub>, после отжига при 800°C в течение 60 мин. (Образец 2)

| №  | 2θ, град. | d <sub>hkl</sub> , Å | Идентифицированная фаза       |
|----|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | 2.5       | 3.8207               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 16.5      | 2.8010               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 100       | 2.7080               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 4  | 21.8      | 2.6457               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 5  | 5.5       | 2.2832               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 6  | 7.9       | 2.1203               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 2.7       | 2.0751               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 14.8      | 1.9234               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 9.9       | 1.9055               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 7.2       | 1.8642               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 12.7      | 1.7146               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 8.5       | 1.5751               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 13 | 23.0      | 1.5388               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 14 | 6.1       | 1.4467               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 15 | 7.7       | 1.3527               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 16 | 6.2       | 1.2061               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 13.** Результаты рентгенофазового анализа порошка YFeO<sub>3</sub>, после отжига при 800°C в течение 60 мин. (Образец 3)

| №  | 2θ, град. | d <sub>hkl</sub> , Å | Идентифицированная фаза       |
|----|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | 2.5       | 3.8207               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 16.5      | 2.8010               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 100       | 2.7080               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 4  | 21.8      | 2.6457               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 5  | 5.5       | 2.2832               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 6  | 7.9       | 2.1203               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 2.7       | 2.0751               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 14.8      | 1.9234               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 9.9       | 1.9055               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 7.2       | 1.8642               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 12.7      | 1.7146               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 8.5       | 1.5751               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 13 | 23.0      | 1.5388               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 14 | 6.1       | 1.4467               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 15 | 7.7       | 1.3527               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 16 | 6.2       | 1.2061               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 14.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состав  $YFeO_3$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин (Образец 4)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 14.2              | 3.4365        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 8.9               | 3.0537        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 16.5              | 2.8010        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 100               | 2.7080        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 21.8              | 2.6457        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 5.5               | 2.2832        | $Y_2O_3$ (Орт.)         |
| 7  | 7.9               | 2.1203        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 2.7               | 2.0751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 14.8              | 1.9234        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 9.9               | 1.9055        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 7.2               | 1.8642        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 12.7              | 1.7146        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 8.5               | 1.5751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 23.0              | 1.5388        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 6.1               | 1.4467        | $Y_2O_3$                |
| 16 | 7.7               | 1.3527        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 17 | 6.2               | 1.2061        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 15.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состав  $YFeO_3$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин (Образец 5)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 14.2              | 3.4365        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 8.9               | 3.0537        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 16.5              | 2.8010        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 100               | 2.7080        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 21.8              | 2.6457        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 5.5               | 2.2832        | $Y_2O_3$                |
| 7  | 7.9               | 2.1203        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 2.7               | 2.0751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 14.8              | 1.9234        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 9.9               | 1.9055        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 7.2               | 1.8642        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 12.7              | 1.7146        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 8.5               | 1.5751        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 23.0              | 1.5388        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 6.1               | 1.4467        | $Y_2O_3$                |
| 16 | 7.7               | 1.3527        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 17 | 6.2               | 1.2061        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 16.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.1$ ), после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин. (Образец 6)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 1.7               | 4.3402        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 2.0               | 3.8358        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 13.7              | 3.4300        | $Y_2O_3$                |
| 4  | 19.1              | 2.7970        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 100               | 2.7046        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 23.6              | 2.6439        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 6.5               | 2.2816        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 3.0               | 2.2536        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 6.0               | 2.1720        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 10.0              | 2.1180        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 3.5               | 2.0730        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 22.7              | 1.9213        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 15.8              | 1.9034        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 6.1               | 1.8630        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 10.2              | 1.8630        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 16.2              | 1.7135        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 17 | 2.6               | 1.6409        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 18 | 10.8              | 1.5967        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 19 | 10.3              | 1.5737        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 20 | 13.5              | 1.5445        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 21 | 26.0              | 1.5370        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 17.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состав  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.2$ ), после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин (Образец 7)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 1.7               | 4.3402        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 2  | 2.0               | 3.8358        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 13.7              | 3.4300        | $Y_2O_3$                |
| 4  | 19.1              | 2.7970        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 100               | 2.7046        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 23.6              | 2.6439        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 6.5               | 2.2816        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 3.0               | 2.2536        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 6.0               | 2.1720        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 10.0              | 2.1180        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 3.5               | 2.0730        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 22.7              | 1.9213        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 15.8              | 1.9034        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 6.1               | 1.8630        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 10.2              | 1.8630        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 16.2              | 1.7135        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 17 | 2.6               | 1.6409        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 18 | 10.8              | 1.5967        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

|    |      |        |                          |
|----|------|--------|--------------------------|
| 19 | 10.3 | 1.5737 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 20 | 13.5 | 1.5445 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.) |
| 21 | 26.0 | 1.5370 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.) |

**Таблица 18.** Результаты рентгенофазового анализа порошка YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.15), гелеобразователь–С<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(ОН)<sub>3</sub>, после отжига при 800°C в течение 60 мин. (Образец 8)

| №  | 2θ, град. | d <sub>hkl</sub> , Å | Идентифицированная фаза       |
|----|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | 1.7       | 4.3145               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 4.8       | 3.8418               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 20        | 3.0608               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 4  | 1.5       | 2.6948               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 5  | 24.6      | 2.6331               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 6  | 100       | 2.5084               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 16.2      | 2.2741               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 1.1       | 2.1694               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 7.2       | 1.8780               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 9.9       | 1.8594               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 10.0      | 1.6398               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 9.2       | 1.5333               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 19.** Результаты рентгенофазового анализа порошка YFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.3), гелеобразователь– С<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(ОН)<sub>3</sub>, после отжига при 800°C в течение 60 мин. (Образец 9)

| №  | 2θ, град. | d <sub>hkl</sub> , Å | Идентифицированная фаза       |
|----|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | 1.7       | 4.3145               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 2  | 4.8       | 3.8418               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 3  | 20        | 3.0608               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 4  | 1.5       | 2.6948               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 5  | 24.6      | 2.6331               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 6  | 100       | 2.5084               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 7  | 16.2      | 2.2741               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 8  | 1.1       | 2.1694               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 9  | 7.2       | 1.8780               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 10 | 9.9       | 1.8594               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 11 | 10.0      | 1.6398               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |
| 12 | 9.2       | 1.5333               | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)      |

**Таблица 20.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.15$ ), гелеобразователь –  $C_2H_4(OH)_2$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин. (Образец 10)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 0.8               | 6.0091        | $Y_2O_3$                |
| 2  | 20                | 3.0608        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 24.6              | 2.6331        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 100               | 2.5084        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 16.2              | 2.2741        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 10.5              | 2.0672        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 7.2               | 1.8780        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 9.9               | 1.8594        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 17.0              | 1.7578        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 10.0              | 1.6398        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 3.4               | 1.5954        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 5.7               | 1.5680        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 9.2               | 1.5333        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 2.9               | 1.4441        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 1.8               | 1.3758        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 3.4               | 1.3479        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 21.** Результаты рентгенофазового анализа порошка  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x=0.3$ ), гелеобразователь –  $C_2H_4(OH)_2$ , после отжига при  $800^\circ C$  в течение 60 мин. (Образец 11)

| №  | $2\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|-------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 0.8               | 6.0091        | $Y_2O_3$ (Орт.)         |
| 2  | 20                | 3.0608        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 3  | 24.6              | 2.6331        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 100               | 2.5084        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 5  | 16.2              | 2.2741        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 10.5              | 2.0672        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7  | 7.2               | 1.8780        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 9.9               | 1.8594        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 9  | 17.0              | 1.7578        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 10.0              | 1.6398        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 11 | 3.4               | 1.5954        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 5.7               | 1.5680        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 13 | 9.2               | 1.5333        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 14 | 2.9               | 1.4441        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 15 | 1.8               | 1.3758        | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 16 | 3.4               | 1.3479        | $YFeO_3$ (Орт.)         |

**Таблица 22.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состава  $YFeO_3-CaZrO_3$  (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 15 мин. в воде +Pluronic® P-123).

| №  | 2 $\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|----|--------------------|---------------|-------------------------|
| 1  | 10.19              | 4.017         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 2  | 14.48              | 2.820         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 3  | 15.07              | 2.704         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4  | 20.52              | 1.996         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 5  | 21.30              | 1.927         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6  | 22.92              | 1.788         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 7  | 23.96              | 1.712         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 8  | 25.23              | 1.627         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 9  | 26.62              | 1.544         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 10 | 29.17              | 1.411         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 11 | 30.55              | 1.349         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 12 | 32.70              | 1.264         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |

**Таблица 23.** Результаты рентгенофазового анализа порошка номинального состава  $YFeO_3-CaZrO_3$  (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 30 мин. в изобутиловом спирте).

| № | 2 $\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза |
|---|--------------------|---------------|-------------------------|
| 1 | 22.610             | 3.933         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 2 | 32.199             | 2.780         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 3 | 39.727             | 2.269         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 4 | 46.163             | 1.967         | $CaZrO_3$ (Орт.)        |
| 5 | 52.021             | 1.758         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 6 | 57.430             | 1.605         | $YFeO_3$ (Орт.)         |
| 7 | 67.378             | 1.390         | $ZrO_2$                 |
| 8 | 76.669             | 1.243         | $ZrO_2$                 |

**Таблица 24.** Результаты рентгенофазового анализа образца  $YFeO_3-CaTiO_3$  (диспергирование  $YFeO_3$  в течение 15 мин. в воде, режим термического отжига – 750°C, 60 мин.)

| № | 2 $\theta$ , град. | $d_{hkl}$ , Å | Идентифицированная фаза                                  |
|---|--------------------|---------------|--|
| 1 | 11.92              | 3.422         | $YFeO_3$ (Орт.)  |
| 2 | 12.58              | 3.242         | $YFeO_3$ (Орт.)  |
| 3 | 14.18              | 2.880         | $CaO$  |
| 4 | 14.69              | 2.780         | $YFeO_3$ (Орт.)  |
| 5 | 15.15              | 2.696         | $YFeO_3$ (Орт.),<br>$CaTiO_3$ (Орт.)                     |
| 6 | 15.48              | 2.638         | $YFeO_3$   |
| 7 | 16.39              | 2.493         | $TiO_2$ (рутил)  |
| 8 | 17.93              | 2.280         | $YFeO_3$ (Орт.),<br>$CaTiO_3$ (Орт.),<br>$TiO_2$ (рутил) |
| 9 | 19.40              | 2.109         | $YFeO_3$ (Орт.),   |

|    |       |       |  |
|----|-------|-------|--|
|    |       |       | CaTiO <sub>3</sub> (Орт.)                                  |
| 10 | 21.49 | 1.906 | YFeO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> (Орт.)              |
| 11 | 22.07 | 1.856 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)                                   |
| 12 | 23.32 | 1.758 | CaO  |
| 13 | 24.01 | 1.708 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.),<br>TiO <sub>2</sub> (рутил), CaO |
| 14 | 26.36 | 1.685 | CaO  |
| 15 | 26.74 | 1.537 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.),<br>CaTiO <sub>3</sub> (Орт.)     |
| 16 | 30.55 | 1.349 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.),<br>CaTiO <sub>3</sub> (Орт.)     |
| 17 | 34.30 | 1.205 | YFeO <sub>3</sub> (Орт.)                                   |