

На правах рукописи



Рыбалкина Евгения Игоревна

**ДОПИРОВАНИЕ КАТИОНАМИ Ni²⁺ И Cd²⁺ НАНОКРИСТАЛЛОВ
ФЕРРИТОВ Y(La)FeO₃**

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Кострюков Виктор Федорович

Официальные оппоненты: **Маренкин Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, академик РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник

Ситников Александр Викторович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра твердотельной электроники, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «07» февраля 2024 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.288.07 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан «07» ноября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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.

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 Cd^{2+} , замещающий лантан, и Ni^{2+} , как вероятный заместитель железа. Помимо этого, в литературе отсутствуют данные о влиянии двухзарядных катионов Ni^{2+} и Cd^{2+} на магнитные характеристики порошков $Y(La)FeO_3$. 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 Ni^{2+} и Cd^{2+} со-

ответственно, является перспективным направлением современной химии твердого тела.

Цель работы: разработка путей синтеза нанокристаллических ферритов иттрия и лантана, допированных ионами Ni^{2+} и Cd^{2+} и гетероструктур $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$ ($\text{B}=\text{Zr,Ti}$) 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 YFeO_3 , LaFeO_3 , содержащих ионы допантов (Ni^{2+} , Cd^{2+}) и их оптимизация;
- определение влияния условий синтеза на состав (в т.ч. фазовый), структуру и магнитные свойства допированных и недопированных ферритов иттрия и лантана;
- разработка методик синтеза материалов $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$ ($\text{B}=\text{Zr,Ti}$) 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 Ni^{2+} и 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 Ni^{2+} и 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, обеспечивают 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 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 Ni^{2+} синтезированного методами соосаждения и глицин-нитратного горения 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 YFeO_3 – CaVO_3 (В-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 300К и 100К).

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 научная конференция «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 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, а также представлены характеристики научной новизны и практические значимости работы, личном вкладе автора, публикациях и структуре.

В **первой главе** приведены литературные данные о структуре и магнитных свойствах нанокристаллов ферритов иттрия и лантана; рассмотрены раз-

личные методы «мягкой химии», выявлены их преимущества и недостатки, обсуждена зависимость магнитных свойств нанокристаллов ферритов иттрия и лантана от природы и концентрации допанта. Обоснован выбор объекта исследования. Установлено, что в литературе имеются только отрывочные данные об особенностях механизмов формирования нанокристаллических ортоферритов, но особенности формирования строения и свойств нанокристаллов ферритов $Y(La)FeO_3$, допированных двухзарядными катионами Ni^{2+} и Cd^{2+} соответственно, ранее практически не изучались. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования.

Во **второй главе** описаны основные методики синтеза и комплекс методов исследования нанопорошков на основе ферритов иттрия и лантана. Обоснован выбор способа формирования исследуемых объектов, указаны исходные вещества и описаны этапы синтеза.

В работе предложены одно-и двухстадийные методики синтеза твёрдых растворов на основе нанокристаллических частиц $YFeO_3$, $LaFeO_3$, содержащих ионы допантов (Ni^{2+} и Cd^{2+}), на базе различных методов «мягкой химии»: модифицированного метода Печини и глицин-нитратного горения, химического соосаждения из раствора.

Для решения поставленных задач по разработке оптимальных методик синтеза и исследования $YFeO_3$ и $LaFeO_3$, допированных Ni^{2+} и Cd^{2+} и гетероструктур типа «ядро-оболочка» использован комплекс современных методов исследования: размер и структура частиц нанокристаллов оценивали методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) на приборе Carl Zeiss LIBRA 120 и сравнивали с результатами, полученными по формуле Шеррера; состав устанавливали методами рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометрах EMPYREAN и Thermo ARL X'tra, локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на растровом электронном микроскопе JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250 и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором; измерение магнитных характеристик образцов (H_c , J) осуществляли на вибрационном магнитометре LakeShore 7404 при температурах 300К и 100К.

В **третьей, четвертой и пятой главах** приведены и обсуждаются результаты синтеза и исследования нанокристаллических порошков на основе ферритов иттрия и лантана, допированных d-элементами (Ni^{2+} и Cd^{2+}), различными методами «мягкой химии»: химическое осаждение, модифицированный метод Печини и глицин-нитратное горение; в зависимости от метода получения выявлено влияние двухвалентных допантов Ni^{2+} и Cd^{2+} на фазовый (элементный) состав, размер и магнитные характеристики ферритов иттрия и лантана (с допированием и без него); проведен сравнительный анализ порошков ферритов иттрия и лантана, с результатами гидротермальной обработки осажденных компонентов и наночастиц феррита иттрия («ядро») с сегнетоэлектрической «оболочкой» – $CaZr(Ti)O_3$.

Состав, структура и магнитные свойства нанопорошков $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ в условиях одноэтапного синтеза

Синтезированы нанопорошки $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$), с

использованием в качестве осадителя водного раствора гидроксида калия с последующим отжигом при 950°C в течение 60 мин.

По результатам РФА (рис. 1) образцы феррита лантана номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1$) являются однофазными продуктами, все пики соответствуют эталонной дифрактограмме LaFeO_3 с орторомбической структурой (номер карты 15 – 0148) [19]. При $x > 0.1$ нарушается область гомогенности и формируются фазовые смеси, содержащие CdO и La_2O_3 (РФА).

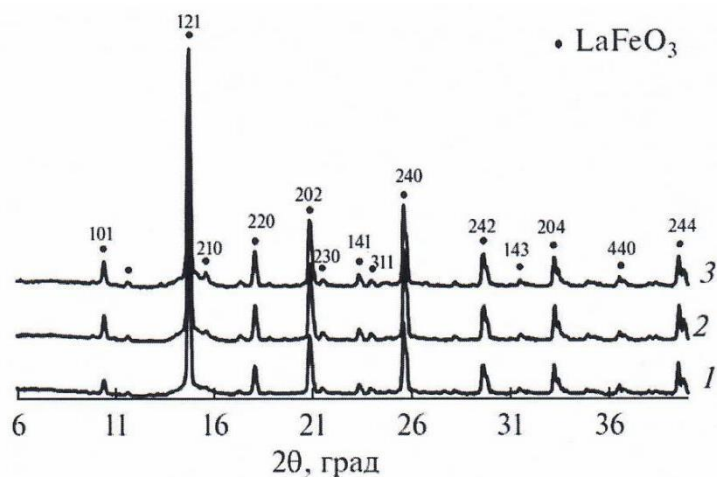


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.1$), синтезированных по методу соосаждения. Режим термического отжига – 950°C , 60 минут

По данным элементного анализа (ЛРСМА) установлен максимальный реальный предел допирования феррита лантана кадмием – $x_{\text{реал}} = 0.09$, что соответствует $x_{\text{ном}} = 0.1$.

Установлено, что введение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению диаметра кристаллитов от 10-70 нм для $x = 0$ до 5-60 нм для $x = 0.1$ (ПЭМ) (рис.2).

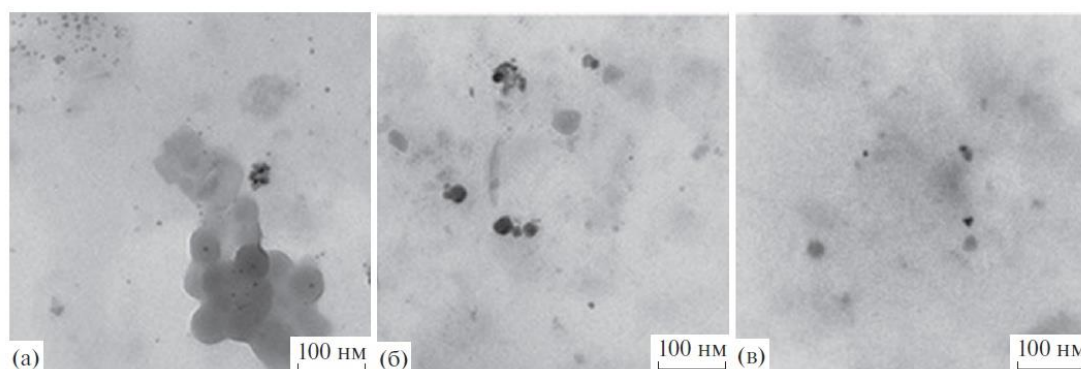


Рис.2. ПЭМ-изображение порошков LaFeO_3 (а), $\text{La}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (б) и $\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{FeO}_3$ (в) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

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 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при нагреве от 100 до 300 К) (рис.3).

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. В парамагнитной области температур (300 К) допирование также приводит к увеличению магнитной восприимчивости образцов. Введение Cd^{2+} в LaFeO_3 увеличивает не только намагниченность в поле, но и начальную магнитную восприимчивость образцов. Увеличение намагниченности нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, обусловлено, по всей видимости, как изменением валентного состояния железа (образование иона Fe^{4+} при замещении La^{3+} на двухзарядный катион для компенсации заряда¹, так и искажением кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов La^{3+} и допанта). Полевые зависимости намагниченности в этом случае носят гистерезисный характер, характерный для нескомпенсированных антиферромагнетиков (ферримагнетиков), в то время как недопированный LaFeO_3 , синтезированный тем же способом, проявляет свойства скомпенсированного антиферромагнетика.

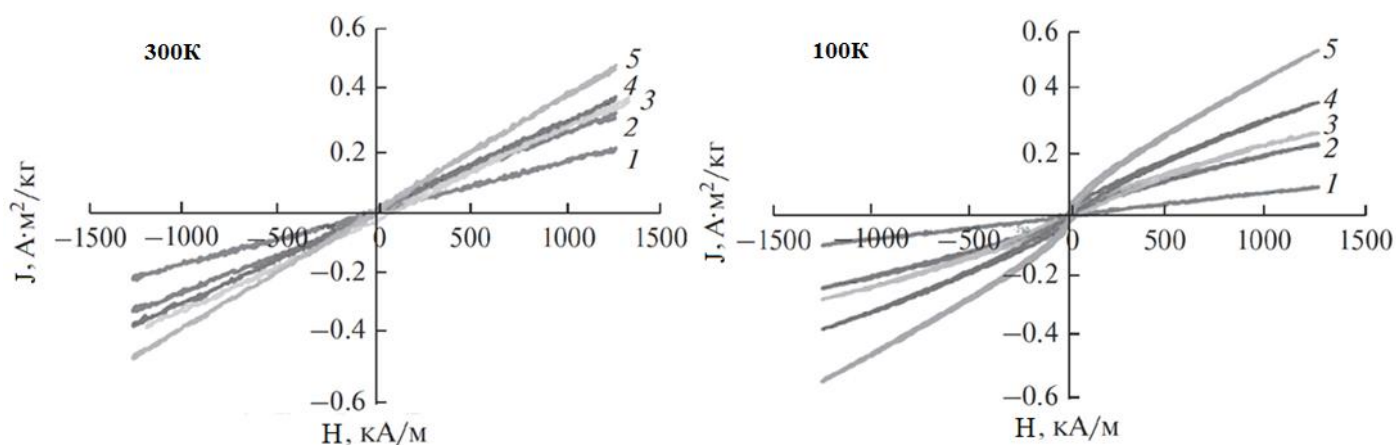


Рис.3. Зависимость намагниченности от магнитного поля нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($1-x = 0$, $2-x=0.05$, $3-x=0.1$, $4-x=0.15$, $5-x=0.2$) при 300К и 100К. Режим термического отжига – 950°C, 60 минут

Состав и структура нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ в условиях двух-этапного 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 Cd^{2+} . Анализ влияния условий синтеза методом последовательного осаждения на состав и размеры наночастиц на основе «ядра» LaFeO_3 , допированного Cd^{2+} , с добавлением органических компонентов дан в

¹Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, Гл. ред. физ.- мат. лит., 1987. 160 с.

сравнении с результатами допирования феррита лантана катионами кадмия, полученными в одноэтапном синтезе эксперимента.

В условиях двухстадийного метода химического осаждения образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05; 0.1$) образцы номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05; 0.1$) состоят из отдельной фазы – LaFeO_3 («ядро»), по мере увеличения концентрации допанта $x = 0.15–0.2$ помимо основных фаз LaFeO_3 и обнаружены примеси – CdO и La_2O_3 (РФА) (рис.4).

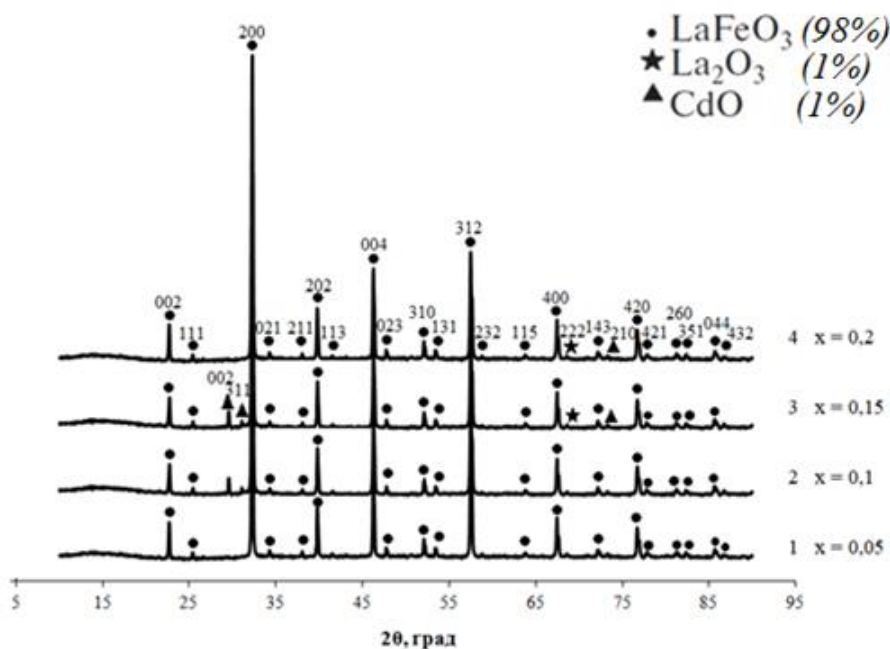


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($1-x=0.05$; $2-x=0.1$; $3-x=0.15$; $4-x=0.2$), синтезированных по методу соосаждения. Режим термического отжига – 950°C , 60 минут.

Исследование элементного состава показало наличие в образцах катионов кадмия, что подтверждает встраивание допанта в решетку феррита лантана (табл. 1). Для рассматриваемых образцов количество кадмия незначительно меньше теоретически возможного. Установлено максимальное реальное содержание допанта – $x_{\text{реал}}=0.03$, что соответствует $x_{\text{ном}}=0.1$. (ЛРСМА, РФА).

На основании расчетов ОКР установлено, что при встраивании кадмия в положение лантана в кристаллической решетке размер частиц уменьшается от 71 ± 7 нм ($x=0.05$) до 48 ± 4 нм ($x=0.1$). Результаты ПЭМ не показали сплошной оболочки в исследуемых образцах, однако участки аморфной оболочки в составе частиц присутствуют (ЛРСМА).

Таблица 1. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ (0.05; 0.1; 0.15; 0.2), синтезированных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 60 мин.

| Xном | Элементный состав, ат. % | | | | | Xреал |
|--|--------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---|
| | 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 | $\text{La}_{0.91}\text{Cd}_{0.03}\text{FeO}_{3.79}$ |

Состав, структура и магнитные свойства нанокристаллических порошков $YFeO_3$

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис.5), синтезированные образцы являются двухфазными, содержащими и орторомбическую, и гексагональную модификации феррита иттрия.

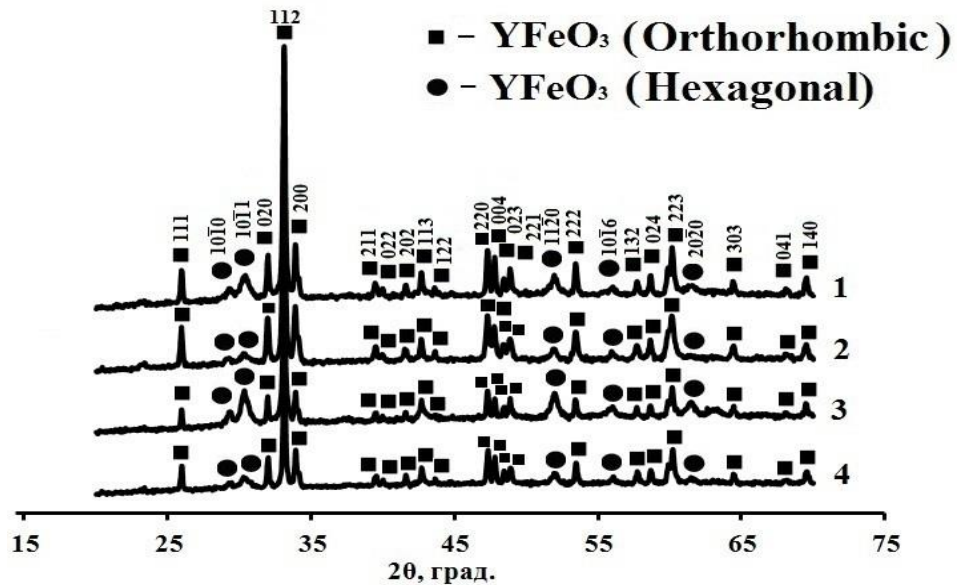


Рис.5. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов $YFeO_3$: 1-2. $n(C_4H_6O_6)=1$ и $n(C_4H_6O_6)=2$, соответственно, гелеобразователь – глицерин $C_3H_5(OH)_3$; 3-4. $n(C_4H_6O_6)=1$ и $n(C_4H_6O_6)=2$, соответственно, гелеобразователь – этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$. Режим термического отжига – $800^\circ C$, 60 минут.

Размер частиц 6-67 нм, отвечающий нанодиапазону, достигнут с применением этиленгликоля в качестве гелеобразователя (ПЭМ).

Наночастицы, синтезированные с добавлением этиленгликоля, по мере увеличения концентрации комплексообразователя $n(C_4H_6O_6)=1 \rightarrow 2$ (рис.6), удовлетворяют критериям нанодиапазона и не превышают интервал пространственной шкалы 1-100 нм.

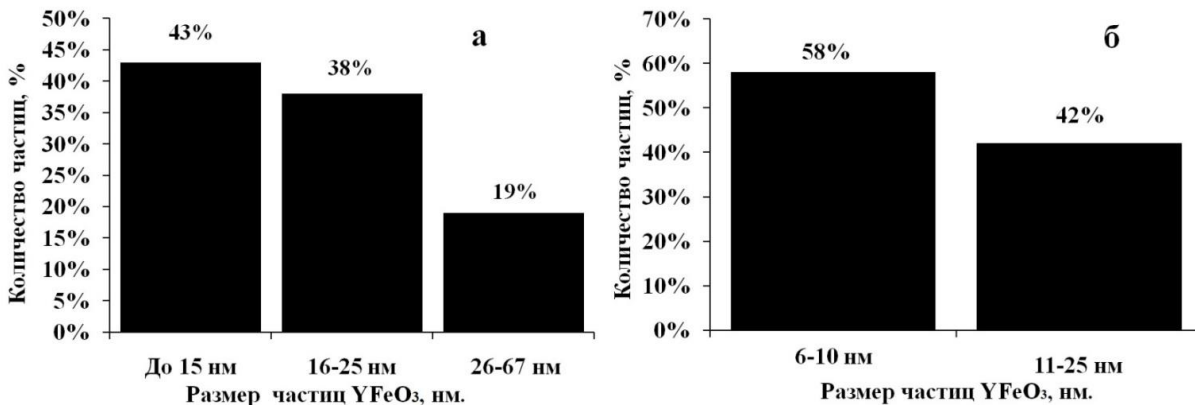


Рис.6. Гистограммы распределения по размерам исследуемых частиц $YFeO_3$: а-б. : $n(C_4H_6O_6)=1$ и $n(C_4H_6O_6)=2$, соответственно, гелеобразователь – глицерин. Режим термического отжига – $800^\circ C$, 60 минут.

Исследованиями магнитных свойств при 100К и 300К показано, что эти нанокристаллы являются слабыми ферромагнетиками, и их характеристики зависят от условий синтеза (табл.2, рис. 7, 8).

Табл. 2. Магнитные характеристики нанопорошков $YFeO_3$ (отжиг при температуре 800°C , 60 мин.), измеренные при температурах 300К и 100К.

| № | Параметры | Гелеобразователи | J (300 К), $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ | H_c (300К), кА/м | J (100К), $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ | H_c (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 |

Из приведенных зависимостей следует четкая корреляция между соотношением гелеобразователей (глицерин / этиленгликоль) $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ или $1:1:1$ и видом петли гистерезиса при 300 К. Независимо от используемого гелеобразователя (глицерин/этиленгликоль), магнитные свойства образцов, синтезированных при соотношении $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ 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 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 присутствии этиленгликоля, $H_c=115.0$ кА/м и $H_c=385.1$ кА/м соответственно.

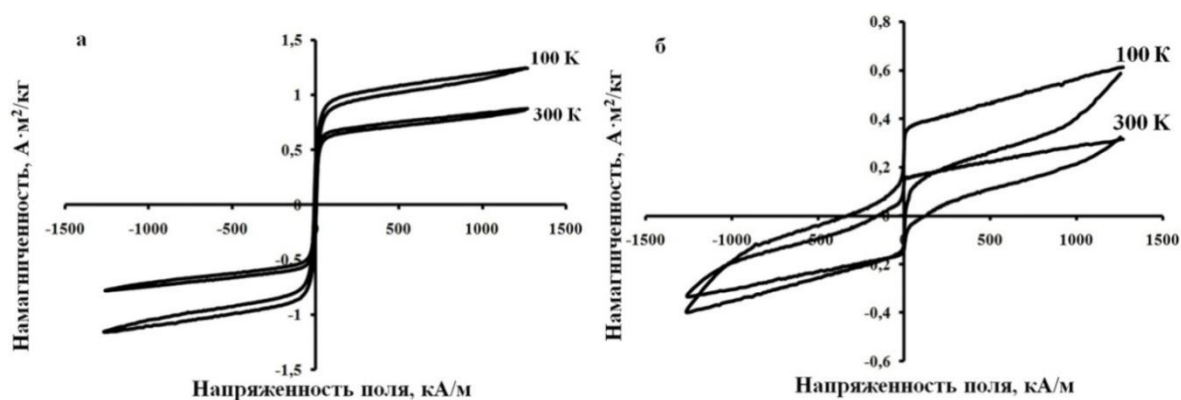


Рис.7. Петли гистерезиса образцов $YFeO_3$ (отжиг при температуре 800°C , 60 мин.) при 100 К и 300 К: $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1$ (а) и $n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2$ (б), гелеобразователь – глицерин.

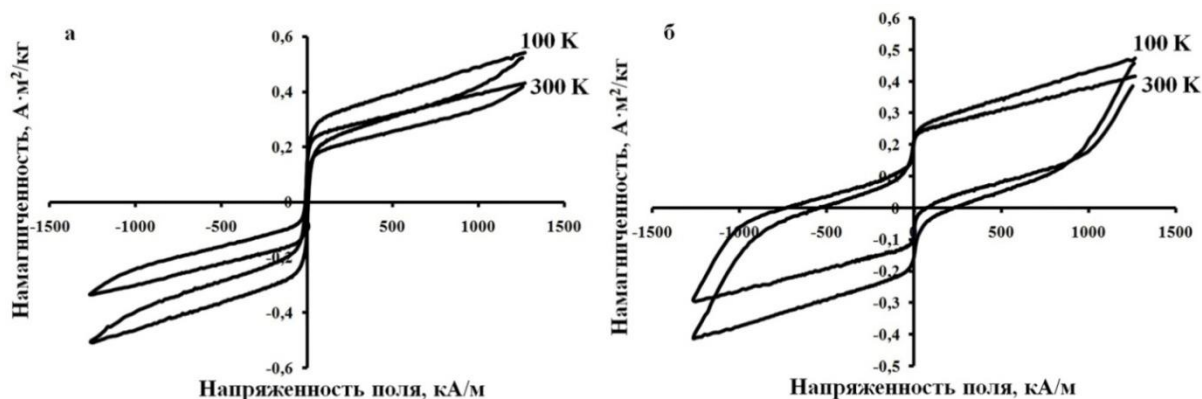


Рис.8. Петли гистерезиса образцов $YFeO_3$ (отжиг при температуре 800°C , 60 мин.) при 100 К и 300 К: $n(C_4H_6O_6)=1$ (а) и $n(C_4H_6O_6)=2$ (б), гелеобразователь – этиленгликоль.

Петли гистерезиса асимметричны, так как величины прикладываемого поля недостаточно для переворота магнитных моментов подрешеток в образцах (антиферромагнитный тип упорядочения). При увеличении концентрации винной кислоты $n(Fe^{3+}):n(Y^{3+}):n(C_4H_6O_6)=1:1:1 \rightarrow 1:1:2$ при синтезе с использованием обоих гелеобразователей независимо от температуры наблюдается уменьшение удельной намагниченности в максимальном магнитном поле (от $0.873 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ до $0.314 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ – $C_3H_5(OH)_3$; от $0.430 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ до $0.416 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ – $C_2H_4(OH)_2$). Наиболее вероятно, такая тенденция в магнитных свойствах связана с уменьшением среднего размера частиц по мере увеличения концентрации винной кислоты $n(C_4H_6O_6) = 1 \rightarrow 2$, наблюдаемым по данным ПЭМ.

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

По данным РФА (рис.9) образец состава $YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$, отожженный в течение часа при 800°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). Аналогичный фазовый состав наблюдается и для образцов $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ с концентрацией $x=0.10$ и $x=0.15$.

Увеличение содержания никеля до $x>0.25$ вызывает формирование многофазного продукта, содержащего кроме основной фазы – $YFeO_3$ примеси Y_2O_3 (№ карты: 41-1105), NiO (№ карты: 44-1159).

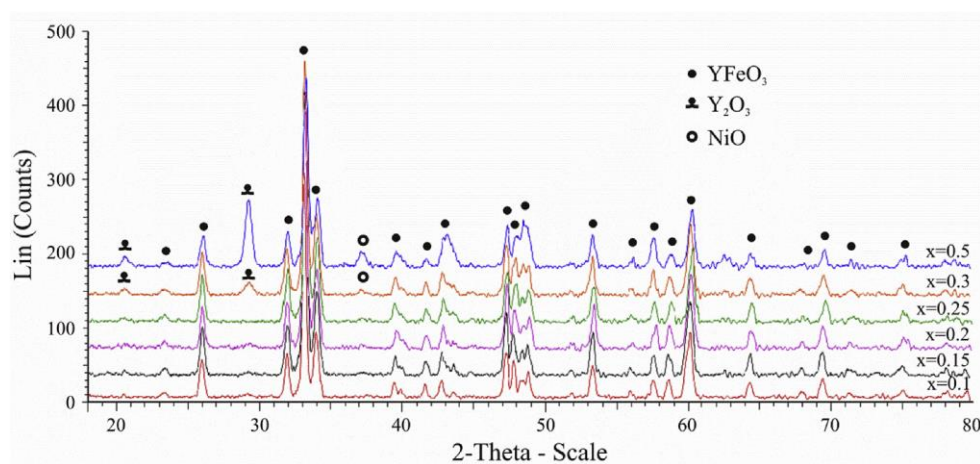


Рис. 9. Рентгеновские диффрактограммы порошков состава $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0.10$; 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.30 и 0.50), полученных методом совместного осаждения. Режим термического отжига – 800°C , 60 минут.

Для $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0.1-0.5$) с ростом количества вводимого допанта Ni^{2+} средний размер кристаллитов (расчет ОКР по данным рентгенофазового анализа) увеличивается от 20 ± 3 до $22 \pm$ нм.

По данным ПЭМ нанопорошки $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0.10$; 0.20 ; 0.30), характеризуются сферической формой частиц с размером около $\sim 30-50$ нм (рис.10).

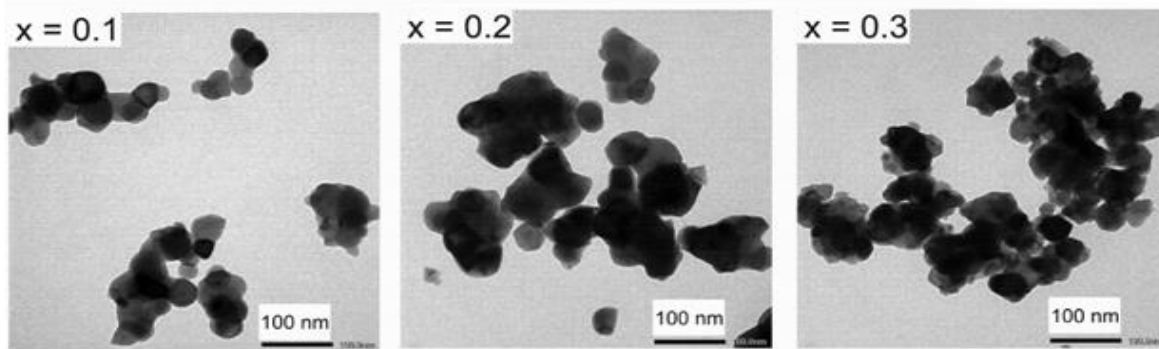


Рис. 10. ПЭМ-изображения порошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x = 0.1$; 0.2 ; 0.3), синтезированных методом совместного осаждения. Режим термического отжига – 800°C , 60 минут.

Учитывая однофазные образцы $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.1; 0.15$; 0.2 и 0.25), с увеличением содержания Ni^{2+} , H_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.11).

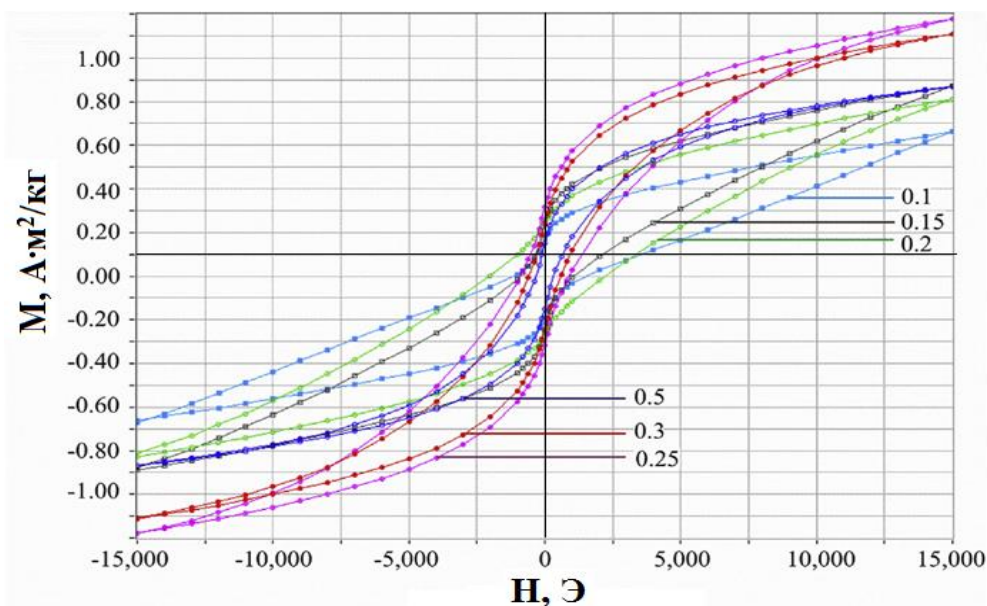


Рис.11. Петли гистерезиса образцов номинального состава $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ (0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30; 0.50) после отжига при температуре 800°C в течение 60 минут

Изменение магнитных свойств допированных образцов связано с тем, что двухзарядный ион Ni^{2+} имеет электронную структуру первого типа, и обладает магнитным моментом, что и ведет к парамагнетизму. Ни один из исследованных ферритов $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.10$; 0.15 ; 0.2 и 0.25) не достигает максимального значения намагниченности в магнитном поле 15.000Э . Таким образом, синтезированные материалы могут быть использованы в сильном магнитном поле.

Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$, синтезированных в условиях глицин-нитратного горения

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 достаточно высоких температурах ($t \geq 800^\circ\text{C}$), однако отличительной особенностью данного 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 частиц в системе.

В условиях глицин-нитратного горения (одноэтапная методика синтеза) при соотношении $G/N = 1,0$ 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°C приводит к формированию основной фазы $YFeO_3$ (РФА) (рис.12), диаметр кристаллитов – $5-185$ нм в зависимости от используемого гелеобразователя (ПЭМ).

Исследованием магнитных характеристик установлено, что образцы $YFeO_3$, синтезированные при участии этиленгликоля как гелеобразователя, ха-

рактируются антиферромагнитными свойствами, а использование глицерина в качестве гелеобразователя в аналогичном процессе приводит к формированию магнитно-жесткого ферримагнетика (табл.3).

В случае допирования феррита иттрия никелем глицин-нитратным методом приводит к увеличению среднего размера частиц от 24 ± 2 (гелеобразователь:глицерин) до 47 ± 4 нм(этиленгликоль) (РФА).

Таблица 3. Магнитные характеристики недопированных нанопорошков $YFeO_3$ (отжиг в режиме 800°C , 60 мин.), измеренные при 300К и 100К.

| № | G/N | Гелеобразователи | Размер частиц(ПЭМ) | J(100К), $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ | J(300К), $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ |
|---|-----|-------------------------------------|--------------------|--|--|
| 1 | 1,0 | – | ~5-145 нм | 0.26 | 0.23 |
| 2 | 1,0 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | ~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 |

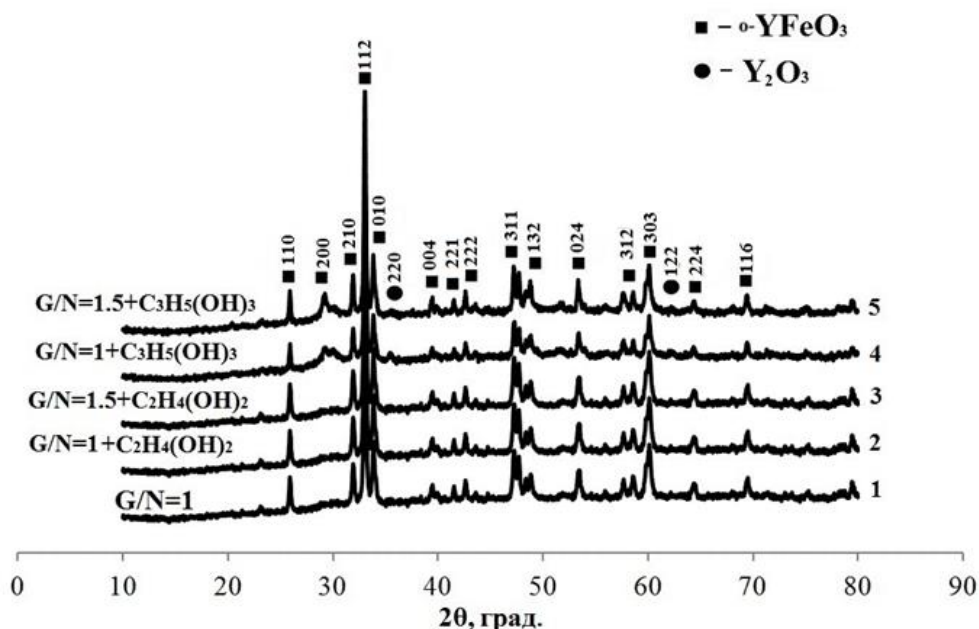


Рис.12. Рентгеновские дифрактограммы порошков $YFeO_3$, полученных глицин-нитратным методом, с различным соотношением компонентов G/N и разными гелеобразователями: 1. G/N=1,0 без добавления гелеобразователя; 2, 3. G/N=1,0 и 1.5 соответственно, гелеобразователь-этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; 4, 5. G/N=1,0 и 1.5, гелеобразователь-глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Режим термического отжига – 800°C , 60 минут.

Максимальная реальная степень допирования составляет $x_{\text{реал}} = 0.31$, что соответствует $x_{\text{ном}} = 0.3$.

Из результатов измерения магнитных свойств (табл.4) синтезированных образцов следует, что большими степенями замещения ($x = 0.15$, $x = 0.3$) и полученные с добавлением глицерина и этиленгликоля в реакцию схему 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. 13).

Таблица 4. Магнитные характеристики нанопорошков $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.1; 0.15; 0.3$) после отжига при температуре 800°C в течение 60 мин., измеренных при 100К и 300К.

| № | G/N | Гелеобразователи | Размер частиц (ПЭМ) | J(300К), $\text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ | J(100К), $\text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ |
|----|-----|-------------------------------------|---------------------|--|--|
| 8 | 1.5 | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 5-35 нм | 0.090 | 0.100 |
| 9 | 2,0 | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 4-55 нм | 0.133 | 0.128 |
| 10 | 1.5 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 5-50 нм | 0.420 | 0.056 |
| 11 | 2,0 | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | 4-70 нм | 0.092 | 0.176 |

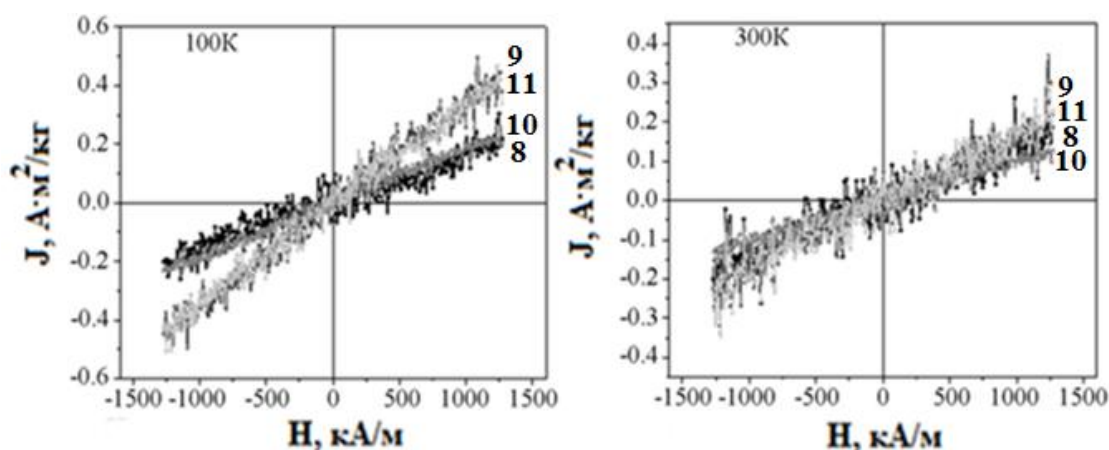


Рис.13. Зависимость намагниченности от магнитного поля для образцов, термически отожжённых в режиме 800°C , 60 мин.: 8 – номинального состава $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ при $G/N=1,0$ с добавлением глицерина, 9 – номинального состава $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ при $G/N=2,0$ с добавлением глицерина, 10 – номинального 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 $G/N=2,0$ с добавлением этиленгликоля.

Фазовый состав, структура и магнитные свойства мультиферроиков системы $YFeO_3\text{-CaZr}(\text{Ti})O_3$

Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированные образцы помимо целевых продуктов ортоферрита иттрия и титаната (цирконата) кальция содержат примесные фазы оксида титана со структурой рутила, кальция и циркония для систем состава ортоферрит иттрия-цирконат (титанат кальция). В случае использования водного раствора Pluronic® P-123 наблюдаются отдельные фазы $YFeO_3$ и CaZrO_3 (рис.14).

По данным ПЭМ для образцов $YFeO_3\text{-Ca}(\text{Zr})\text{TiO}_3$ установлена структура «ядро-оболочка». В случае состава $YFeO_3\text{-CaZrO}_3$ (рис. 15а) средний диаметр «ядра» равен 30 нм, а толщина оболочки соответствует 9 нм. Для $YFeO_3\text{-CaTiO}_3$ (рис. 15б) размер «ядра» – 15-20 нм, когда общий размер частиц достигает 60 нм (рис.15). На основании чего можно сделать вывод, что условия синтеза наночастиц ортоферрита иттрия последовательным осаждением являются приемлемыми для создания частиц со структурой «ядро-оболочка».

Исследованные материалы проявляют свойства магнитно-мягких ферромагнетиков, а именно: имеют не слишком большие значения коэрцитивной силы (13.7 – 28.6 кА/м), но при этом превышающие условный порог 4 кА/м, характерный для недопированного феррита иттрия, примерно в 3-7 раз соответственно, а также характеризуются низкими значениями удельной намагниченности (0.126 – 0.228 А·м²/кг).

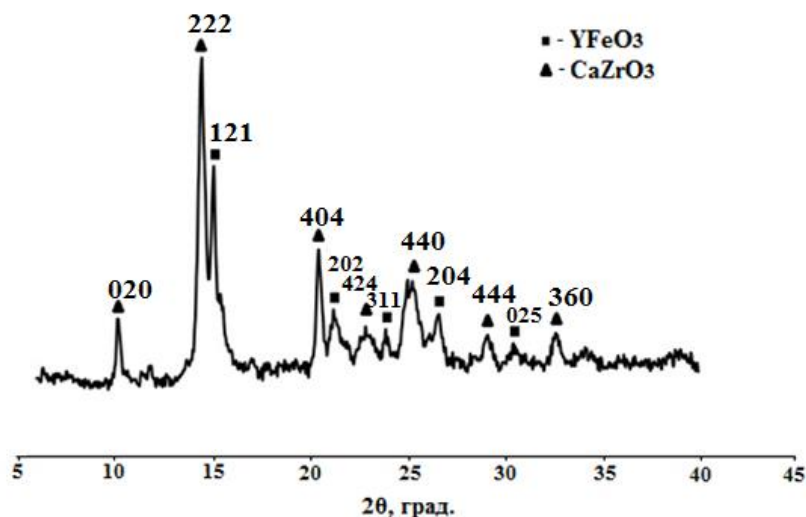


Рис.14. Рентгеновская дифрактограмма порошка номинального состава $YFeO_3-CaZrO_3$ (диспергирование $YFeO_3$ в течение 15 мин. в воде +Pluronic® P-123). Режим термического отжига – 1000 °С, 120 минут.

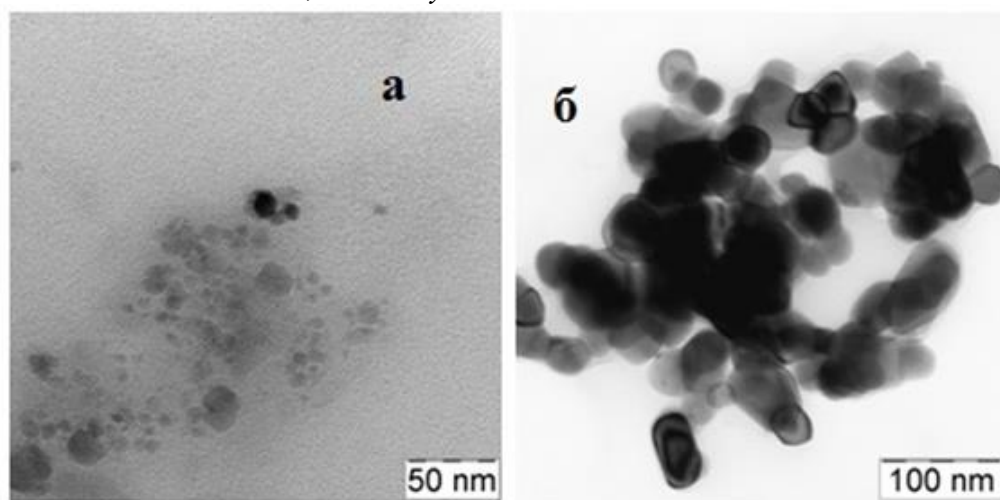


Рис.15. ПЭМ-изображение образца $YFeO_3-CaTiO_3$ (а) и $YFeO_3-CaTiO_3$ (б).

Подобная закономерность характерна для всех материалов-мультиферроиков со структурой «ядро-оболочка» в сравнении с чистой ферромагнитной фазой. Формируемая в данной структуре «оболочка» ($CaZrO_3$, $CaTiO_3$) создает в ядре дополнительные напряжения наличие которых приводит к увеличению магнитокристаллической анизотропии, в результате чего и происходит уменьшение намагниченности и увеличение значения коэрцитивной силы гетероструктур $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$.

Т.о. формирование мультиферроиков со структурой «ядро-оболочка» является альтернативным, по сравнению с допированием, методом управления магнитными свойствами нанокристаллических материалов.

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 $0,235 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ($x=0,2$), что связано как с возможным переходом Fe^{3+} в Fe^{4+} для компенсации заряда, так и с искажением кристаллической решетки из-за большего размера La^{3+} , по сравнению с допантом (Cd^{2+}).

2. Модифицированным методом Печини синтезированы двухфазные нанопорошки 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 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 ± 3 нм. Допирование феррита иттрия ионами 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 15,000Э, 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 $0,133 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, что указывает на существование антиферромагнитного упорядочения. Расчетная температура Нееля составляет около 2К, а само упорядочение существует до 100К.

5. Методом последовательного осаждения синтезированы нанопорошки $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$ ($\text{V}=\text{Zr},\text{Ti}$) со структурой «ядро-оболочка»: диаметр «ядра» (YFeO_3) – 10-100 нм, «оболочки» ($\text{CaZr}(\text{Ti})\text{O}_3$) – 8-30 нм. Материалы на основе $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$ ($\text{V}=\text{Zr},\text{Ti}$) - магнитомягкие, 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.

Основное содержание изложено в работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. 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;

2. Формирование пленок системы $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом 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;

3. 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;

4. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured $YFeO_3$ perovskite / А. Т. Nguyen, V. Pham, D. H. Chau, V.O. Mittova, I. Ya. Mittova, **Е.И. Копейченко (Rybalkina)**, L. T. Tr. Nguyen, V. X. Bui, A. T.P. Nguyen // Journal of Molecular Structure. 2020. – Vol. 1215.– P.12829:1-5;

5. 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.

6. Размер и магнитные характеристики нанокристаллов $YFeO_3$ / 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;

7. 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. Сладкопечев, Ю. А. Алехина, В. Ф. Кострюков, И. Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25, №1. – С. 61–71.

Тезисы и материалы конференций:

8. Синтез нанопорошков $YFeO_3$ 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.

9. Синтез и свойства наночастиц $YFeO_3-CaZrO_3$ 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

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.

Автор работы выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю д. х. н., доценту Кострюкову Виктору Федоровичу и д.х.н., проф. Миттовой Ирине Яковлевне за содействие в работе.