

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

На правах рукописи

Бережная Мария Викторовна

**ВЛИЯНИЕ ЦИНКА И БАРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ γFeO_3 и LaFeO_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

02.00.21 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Миттова И.Я.

Воронеж – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРИТОВ ИТТРИЯ, ЛАНТАНА, ЦИНКА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	10
1.1 Общая характеристика ортоферрита иттрия.....	10
1.1.1 Структура и свойства $YFeO_3$	10
1.1.2 Методы синтеза нанопорошков феррита иттрия	13
1.1.3 Материалы на основе $YFeO_3$	14
1.2 Общая характеристика ортоферрита лантана.....	17
1.2.1 Структура и свойства ортоферрита лантана.....	17
1.2.2 Методы синтеза нанопорошков $LaFeO_3$	19
1.2.3 Материалы на основе $LaFeO_3$	21
1.3 Общая характеристика феррита цинка.....	23
1.3.1 Структура и свойства шпинели $ZnFe_2O_4$	23
1.3.2 Синтез нанокристаллических порошков феррита цинка.....	26
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ.....	28
2.1 Методика синтеза допированных нанопорошков $YFeO_3$ и $LaFeO_3$	28
2.1.1 Синтез нанопорошков на основе феррита иттрия.....	29
2.1.2 Формирование тонких пленок $YFeO_3$ на поверхности Si.....	30
2.1.3 Методика синтеза нанопорошков $ZnFe_2O_4$	31
2.1.4 Синтез нанокристаллических порошков на основе $LaFeO_3$	32
2.2 Исходные вещества и их предварительная обработка.....	34
2.3 Получение промежуточных продуктов и их свойства.....	35
2.3.1 Оксиды и гидроксиды иттрия и лантана.....	35
2.3.2 Оксиды и гидроксиды железа.....	36
2.3.3 Оксиды и гидроксиды цинка.....	39
2.3.4 Оксид, гидроксид и карбонат бария.....	40
2.4 Методы диагностики структуры и свойств нанопорошков	

ферритов.....	41
2.4.1 Определение фазового состава.....	42
2.4.2 Определение химического состава.....	44
2.4.3 Определение температуры фазообразования.....	45
2.4.4 Определение элементного состава.....	46
2.4.5 Определение размера, структуры и морфологии частиц.....	47
2.4.6 Определение морфологии поверхности и толщины тонких пленок...	50
2.4.7 Измерение магнитных характеристик образцов.....	52
ГЛАВА 3. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $YFeO_3$	54
3.1 Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков (1- x) $YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$	54
3.2 Состав и свойства нанопорошков $ZnFe_2O_4$ со структурой шпинели....	63
3.3 Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков (1- x) $YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$	67
3.4 Морфология, состав и свойства пленок $YFeO_3$	78
ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $LaFeO_3$	91
4.1 Особенности формирования нанопорошков $LaFeO_3$	91
4.1.1 Оптимизация режимов синтеза нанопорошка феррита лантана методом совместного осаждения.....	91
4.1.2 Состав и магнитные свойства нанопорошка $LaFeO_3$, синтезированного золь-гель методом.....	96
4.2 Состав, структура и свойства нанопорошков (1- x) $LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$	100
4.3 Состав, структура и свойства нанопорошков (1- x) $LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$	110
ГЛАВА 5. РОЛЬ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $YFeO_3$ и $LaFeO_3$	126
ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Наноразмерные ферриты привлекают все большее внимание в связи с расширением областей их применения. Повышенный интерес к наноматериалам на основе ортоферритов иттрия и лантана со структурой перовскита вызван уникальными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Введение двухзарядных допантов в решетку YFeO_3 и LaFeO_3 приводит к появлению у материалов качественно новых свойств. Нанокристаллические порошки ортоферритов иттрия и лантана проявляют свойства мультиферроиков, сочетая ферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочение. Введение катионов допанта, например, Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Gd^{3+} и др., приводит к изменению магнитных характеристик нанопорошков.

Среди методов получения наноразмерных ферритов РЗЭ широко распространен золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах, используя простое и недорогое оборудование, формировать нанопорошки с узким распределением частиц по размерам. Разновидностями золь-гель процесса являются метод совместного осаждения, сгорания геля (метод Печини), полимер-гель процесс и т.д. Однако с точки зрения определения оптимальных условий формирования нанокристаллических порошков сложного катионного состава, таких как YFeO_3 и LaFeO_3 , допированных двухзарядными ионами, золь-гель технология недостаточно изучена.

В работе рассматриваются синтез, состав и магнитные свойства нанокристаллических порошков на примере ортоферритов иттрия и лантана, формирование которых является важным этапом в изготовлении функциональных материалов, устанавливается влияние допирования катионами Zn^{2+} , Ba^{2+} на размер и характеристики образцов.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению нанокристаллических порошков допированных ортоферритов, определение влияния Ba^{2+} на магнитные свойства нанопорошков LaFeO_3 не проводилось.

Кроме того, имеющиеся публикации по исследованию образцов феррита лантана, допированного цинком, синтезированных с использованием длительного многостадийного отжига, не рассматривают механизм встраивания катионов допанта. Допирование нанопорошков YFeO_3 ионами Zn^{2+} и Ba^{2+} в литературе не представлено. В связи с этим, синтез нанокристаллических порошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Zn}^{2+}$, $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$, $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$ методом совместного осаждения и установление влияния допанта на размер частиц, структуру и магнитные свойства образцов являются актуальными и новыми направлениями современной науки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и гранта РФФИ 16-43-360595 р_а.

Цель работы: разработка методов синтеза наноразмерных порошков ферритов иттрия YFeO_3 и лантана LaFeO_3 , определение влияния допирования двухзарядными катионами (Zn^{2+} , Ba^{2+}) на размер частиц, структуру и магнитные свойства образцов.

Основные задачи исследования:

- обоснование выбора способа формирования нанопорошков на основе ортоферритов иттрия и лантана;
- разработка методики синтеза допированных нанокристаллических порошков YFeO_3 и установление влияния ионов Zn^{2+} и Ba^{2+} на структуру и магнитные свойства полученных твердофазных объектов;
- синтез и исследование состава, толщины, морфологии поверхности и магнитных свойств тонких пленок YFeO_3 ;
- изучение влияния условий синтеза, фазового состава на размер и магнитные свойства нанокристаллических порошков LaFeO_3 , допированных катионами Zn^{2+} и Ba^{2+} ;
- определение закономерностей в ряду «способ синтеза – состав – структура – свойства» допированных нанопорошков ферритов YFeO_3 и LaFeO_3 .

Научная новизна заключается в следующих положениях:

- Осуществлен синтез нанокристаллических порошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ методом совместного осаждения с использованием водного раствора аммиака с последующим термическим отжигом при температурах 750°C и 950°C (1 ч.), соответственно. Установлено увеличение намагниченности образцов на основе YFeO_3 при повышении содержания допанта. Показано формирование сложной магнитной структуры нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, вызывающее немонотонное изменение магнитных характеристик при увеличении x .
- Разработана методика синтеза нанопорошка феррита иттрия, допированного барием. Установлено, что введение Ba^{2+} в решетку YFeO_3 позволяет варьировать величину коэрцитивной силы и удельной намагниченности от магнитномягкого до магнитножесткого материала с возможностью создания материала, обладающего смешанным типом магнитных свойств.
- Сформированы наноразмерные пленки YFeO_3 на кремнии золь-гель методом с центрифугированием и отжигом при температуре 750°C . Установлено увеличение удельной намагниченности от 37.5 до 47 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при увеличении толщины пленок от 68 до 87 нм.
- Установлено, что для синтеза нанопорошков LaFeO_3 оптимальным осадителем (с точки зрения состава и размера частиц) является водный раствор аммиака. Показано, что использование поливинилового спирта позволяет увеличить скорость формирования нанокристаллических порошков, что способствует уменьшению температуры отжига, размера кристаллитов и изменению магнитных характеристик.
- Осуществлен синтез нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$) методом соосаждения с последующим отжигом при 1000°C в течение 60 мин. Установлено увеличение размера кристаллитов при повышении содержания Ba^{2+} . Выявлено формирование сложной магнитной структуры нанокристаллических порошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан способ формирования нанопорошков ортоферрита иттрия, допированного барием (Патент на изобретение РФ 2574558 опубл. 10.02.2016 Бюл. №4). Предложенная методика синтеза нанокристаллических замещенных ферритов со структурой перовскита может быть использована для получения твердофазных наноматериалов на основе ферритов РЗЭ. Установлены закономерности изменения состава, структуры, основных магнитных характеристик (намагниченности, коэрцитивной силы и др.) нанопорошков ферритов иттрия и лантана с увеличением содержания допанта и их зависимость от физико-химической природы катионов Zn^{2+} и Ba^{2+} . Определены границы областей гомогенности твердых растворов на основе ферритов иттрия и лантана для предложенного метода синтеза. Показано, что полученные результаты комплексного анализа нанокристаллических порошков $YFeO_3$ и $LaFeO_3$, допированных цинком и барием, расширяют перспективы использования наноразмерных ферритов для создания различных магнитных устройств, в том числе для увеличения плотности магнитной записи информации.

Методология и методы исследования

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, в том числе и взаимодополняющих. Исследования синтезированных образцов осуществляли следующими методами: рентгеновская дифрактометрия, ИК спектроскопия, комплексный термический анализ / термогравиметрический анализ, локальный рентгеноспектральный микроанализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, лазерная и спектральная эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, вибрационная магнитометрия.

Положения, выносимые на защиту

– нанопорошки $YFeO_3$, допированные Zn^{2+} , синтезированные с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака и отжига при t 750°C , характеризуются сложной локализацией допанта, что обуславливает увеличение намагниченности образцов, вследствие изменения структуры частиц;

- введение ионов цинка в решетку LaFeO_3 предложенным методом соосаждения происходит в положение Fe^{3+} , при этом формируется структура из двух подрешеток с антипараллельными магнитными моментами. Изменение состава приводит к их полной (для $x = 0; 0.075; 0.15$) или частичной ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) компенсации;
- допирование нанокристаллических порошков ферритов иттрия и лантана барием происходит в положение Y^{3+} и La^{3+} и приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, среднего размера частиц и формированию магнитножестких ферромагнетиков, в отличие от недопированных образцов: антиферромагнетика LaFeO_3 и магнитномягкого ферромагнетика YFeO_3 .

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена соответствием используемых методов поставленным задачам с учётом особенностей нанообъектов, воспроизводимостью результатов и применением комплекса современных методов физико-химического анализа.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на V Всероссийской конференции по наноматериалам, НАНО 2013 (Звенигород, 2013), Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013), II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2014), Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (г. Суздаль, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием II и III Байкальский материаловедческий форум (г. Улан-Удэ, 2015, 2018), X и XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2015, 2017), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018» (г. Санкт-Петербург, 2018), Национальном научном симпозиуме

«Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных в области получения композитных материалов нового поколения» (г. Воронеж, 2018), XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2018).

Личный вклад автора

Экспериментальная часть диссертационной работы, обработка и анализ результатов выполнены автором самостоятельно. Обоснование и интерпретация полученных результатов, формулирование задач исследования, выводов и положений, выносимых на защиту, выполнены совместно с научным руководителем.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 печатная работа: 7 статей в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, среди которых 6 статей в журналах, индексируемых в Web of Science, 1 патент, 13 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 40 таблиц, 61 рисунок и библиографический список, содержащий 151 наименование литературных источников.

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРИТОВ ИТТРИЯ, ЛАНТАНА, ЦИНКА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Общая характеристика ортоферрита иттрия

1.1.1 Структура и свойства $YFeO_3$

Твердые растворы со структурой перовскита вызывают повышенный интерес в связи с обнаруживаемыми особенностями, такими как высокотемпературная сверхпроводимость, эффект колоссального магнетосопротивления, кислородная проницаемость, электрическая проводимость, каталитическая активность.

Ортоферрит иттрия привлекает особое внимание благодаря многообразию свойств материалов на его основе, что позволяет использовать их в качестве катализаторов, сенсоров, для изготовления устройств магнитной записи информации [1-3].

По литературным данным, ортоферрит иттрия может существовать в двух кристаллических модификациях – перовскитоподобной орторомбической и неперовскитоподобной гексагональной, которая является менее устойчивой и при повышении температуры переходит в орторомбическую [4].

Орторомбический феррит иттрия характеризуется структурным типом перовскита $CaTiO_3$. Однако в структуре наблюдается незначительный поворот кислородных октаэдров по отношению к кубической подрешетке катионов Y^{3+} (рис. 1.1) Катионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении ($K_{Fe} = 6$), а катион Y^{3+} располагается в усложненной тригональной призме катионов O^{2-} ($K_Y = 6$) [5]. В зависимости от направления поворота кислородных октаэдров структуре ортоферрита $YFeO_3$ могут соответствовать пространственные группы $Pnma$ или $Pbnm$ [6, 7], параметры элементарных ячеек которых представлены в табл. 1.1.

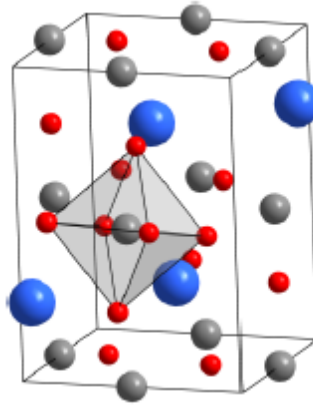


Рис. 1.1. Орторомбическая структура ортоферрита иттрия [5]

Таблица 1.1. Параметры элементарной ячейки орторомбического феррита иттрия

Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник
$Pnma$	5.588	7.600	5.278	[8]
$Pbnt$	5.271	5.594	7.605	[9]

Возможность формирования метастабильной гексагональной решетки ортоферрита описана в работах [7, 10, 11] (рис. 1.2). Элементарная ячейка образована тригональными пирамидами FeO_5 ($K_{\text{Fe}} = 5$) и плоскостями атомов иттрия ($K_{\text{Y}} = 6$). Основная пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ [11]. Низкая устойчивость гексагональной модификации обусловлена термодинамической неустойчивостью координационного окружения катиона железа Fe^{3+} .

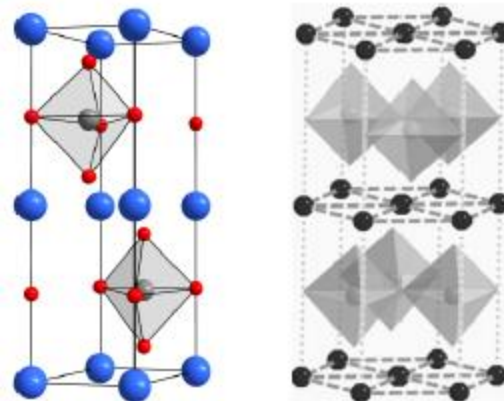


Рис. 1.2. Гексагональная структура ортоферрита иттрия [5]

Иттриевый ортоферрит является одним из наиболее простых антиферромагнетиков со структурой перовскита [12, 13]. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы $YFeO_3$ [14]. Магнитную структуру в ортоферрите иттрия образуют только ионы железа, спины которых упорядочиваются в структуре типа G [15]. В работах [15, 16] показано, что в парамагнитной области температур внешнее магнитное поле индуцирует слабый ферромагнетизм, присущий антиферромагнетикам в области спонтанного упорядочения. Магнитные взаимодействия во всем интервале температур от 0К до температуры Нееля $T_N=641K$ в $YFeO_3$ определяются ионами Fe^{3+} , так как ионы Y^{3+} являются диамагнитными [17].

Орторомбический феррит иттрия, синтезированный гидротермальным методом, является мультиферроиком [18]. Сформированный $YFeO_3$ проявляет слабый ферромагнетизм, при $T=655K$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Наблюдаемая петля поляризации насыщения при температуре 77К доказывает ферроэлектрический характер поликристаллических образцов.

На структуру и свойства материала на основе феррита иттрия влияют как размер и форма частиц, так и методика формирования. В работе [7] разработан способ получения $YFeO_3$ золь-гель методом с использованием лимонной кислоты, с контролируемым фазовым составом (содержанием гексагональной и орторомбической фаз), показано, что феррит иттрия является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.58 эВ и может быть использован в качестве преобразователя солнечной энергии в химическую. Для феррита иттрия с орторомбической структурой отмечена более высокая фотокаталитическая активность по сравнению с гексагональной.

1.1.2 Методы синтеза нанопорошков феррита иттрия

В настоящее время для получения нанокристаллического ортоферрита иттрия разработано большое разнообразие методик. Группа методов «мягкой химии» включает, например, гидротермальный синтез, золь-гель технологию и др.

В основе гидротермального метода формирования оксидных материалов лежит явление повышения растворимости в воде малорастворимых соединений при повышенных давлении и температуре. Гидротермальная обработка осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) позволяет получать монокристаллы феррита иттрия [19, 20], микрокристаллические [21, 22] и нанокристаллические порошки [21, 23, 24], подбирая соответствующие прекурсоры, рН среды и условия гидротермальной обработки.

В работе [23] установлено существенное влияние предыстории реагентов на структуру и морфологию образующихся нанопорошков ортоферрита иттрия. Показано, что формирование $YFeO_3$ происходит при дегидратации гидроксидного прекурсора и не сопровождается кристаллизацией промежуточных фаз. Синтезированные частицы характеризуются орторомбической решеткой типа перовскита с размером кристаллитов 55 ± 5 нм.

Авторы работы [18] предложили синтез $YFeO_3$ в гидротермальных условиях. Нитраты иттрия и железа (III) растворяли в воде, добавляли КОН. Кристаллизацию осуществляли при $T=513K$ в течении 72ч. Сформированные кристаллы $YFeO_3$ характеризуются орторомбической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$.

Среди методов «мягкой химии» особое место занимает золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах получать наноматериалы с узким распределением частиц по размерам, используя простое и недорогое оборудование. В общем виде, данный метод включает формирование золя и последующее межмолекулярное связывание для образования геля. Процесс синтеза обычно проводят в присутствии полярных растворителей (вода, спирт). Варьируя способ постобработки золя, можно синтезировать различные

материалы: нанокристаллические порошки, тонкие пленки, неорганические мембраны с микропорами, керамику и т.п. К разновидностям золь-гель метода относят полимер-гель процесс, в котором образование геля достигается введением в исходный раствор водорастворимого полимера с последующим упариванием, и метод Печини (цитрат-гель), в котором используют лимонную кислоту, этиленгликоль или поливиниловый спирт [25-27].

Использование лимонной кислоты в качестве комплексообразователя и для уменьшения агломерации в процессе золь-гель синтеза наночастиц описано в [7]. Показано, что изменение температуры отжига позволяет контролировать содержание гексагональной и орторомбической модификаций феррита иттрия, что влияет на оптические свойства материала.

Механизм формирования нанопорошков феррита иттрия в условиях глицин-нитратного горения описан в работах [4, 28]. Синтезированные частицы характеризуются ромбической и гексагональной структурой с размером частиц от 30 до 53 нм и от 6 до 14 нм соответственно. Установлено, что на фазовый состав и средний размер кристаллитов существенное влияние оказывает соотношение глицин/нитраты, которое определяет температуру горения.

Методом разложения алкоксидных комплексов нанопорошки ортоферрита иттрия формируются при температуре 680°C и проявляют слабый ферромагнетизм [29].

Условия формирования нанопорошков $YFeO_3$ методом совместного осаждения подробно описаны в [30, 31]. Использование в качестве осадителя водного раствора аммиака с последующим термическим отжигом в муфельной печи при температуре 750°C в течение 60 мин. позволяет получать частицы, характеризующиеся размером в диапазоне 30 – 50 нм.

1.1.3 Материалы на основе $YFeO_3$

Повышенный интерес к материалам на основе ортоферрита иттрия обусловлен появлением уникальных физико-химических свойств при введении незначительного количества допанта.

Изменение магнитных свойств допированных ферритов вызвано несколькими причинами: изменением размера и формы частиц, искажением кристаллической решетки вследствие разницы ионных радиусов, изменением валентного состояния железа при введении допанта, возникновением кислородной нестехиометрии.

Исследования влияния допирующей примеси на состав, структуру и свойства наночастиц ортоферрита иттрия можно подразделить на два направления: замещение катиона Y^{3+} и Fe^{3+} .

Поликристаллические образцы $YFeO_3$, допированные Gd, были синтезированы методом твердофазных реакций. Кристаллическая структура образцов может быть описана пространственной группой $Pbnm$. Наблюдается спонтанная намагниченность при комнатной температуре, и парамагнитный вклад ионов Gd^{3+} подтвержден значительным усилением намагниченности. Замещение ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} эффективно увеличивает намагниченность $YFeO_3$. Это достигается дополнительными взаимодействиями Gd-Gd, Gd-Fe и изменением суперобменного взаимодействия Fe-O-Fe, вызванного искажением кристаллической структуры [5].

Замещение катионов Y^{3+} на La^{3+} в нанопорошках феррита иттрия, синтезированных совместным осаждением, приводит к увеличению намагниченности от $0.041 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для $x=0$ до $0.231 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для $x=0.4$ и уменьшению коэрцитивной силы, что свидетельствует о значительном вкладе искажения кристаллической решетки в формирование магнитных свойств материала [32].

Существенное увеличение магнитных параметров наночастиц $YFeO_3$ наблюдается при допировании магнитными ионами Mn^{3+} , как было показано в [33]. Считается, что магнитный момент иона Mn^{3+} больше, чем у Fe^{3+} в оксидах перовскитного типа, и это должно быть причиной увеличения магнитных моментов с ростом количества допанта в $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ [34]. Кроме того, усиление антиферромагнитного упорядочения обусловлено искажениями в кристаллической решетке.

Изменение магнитных свойств в случае гетеровалентного замещения обусловлено не только размерными факторами, но и изменением валентного состояния железа для компенсации заряда и возникновением кислородной нестехиометрии.

Допирование некоторыми двухзарядными катионами описано в работах авторов [35-37]. Представленная методика золь-гель синтеза образцов $Y_{1-x}A_xFeO_3$ (где $A - Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$) основана на процессах совместного осаждения катионов и отжиге в муфельной печи при температуре $750^\circ C$ в течение 1 ч. Допирование катионами Ca^{2+} и Cd^{2+} , ионный радиус которых незначительно превышает ионный радиус Y^{3+} (табл. 1.2), приводит к уменьшению размера частиц, удельной намагниченности и коэрцитивной силы. Уменьшение D_{cp} объясняется возникновением внутренних напряжений, обуславливающих ограничение роста кристаллов [38]. Несмотря на отклонение от правила Гольдшмидта, замещение Y^{3+} катионами стронция возможно и вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы от 3.98 кА/м ($x = 0$) до 409.94 кА/м ($x = 0.3$), т.е. формирование нового типа магнитного материала – магнитножесткого ферромагнетика.

Таблица 1.2 Соотношение ионных радиусов элементов

Катион	Ионный радиус по Гольдшмидту (нм) [39]	Соотношение с ионным радиусом Y^{3+} (0.090нм) по правилу Гольдшмидта (%)
Zn^{2+}	0.074	21.6
Cd^{2+}	0.095	5.5
Ca^{2+}	0.100	11.1
Sr^{2+}	0.118	31.1
Ba^{2+}	0.135	50.0

Таким образом, можно предположить, что допирование феррита иттрия катионами бария приведет к сильному увеличению магнитных характеристик, вследствие встраивания Ba^{2+} в положение Y^{3+} (т.к. $r(Ba^{2+}) > r(Y^{3+})$ [39]), а введение Zn^{2+} может изменять магнитные свойства как в сторону уменьшения (т.к. катионы

цинка имеют небольшой радиус), так и повышения их величины в случае замещения катионов железа ионами Zn^{2+} .

Одной из актуальных задач современной химии остается создание магнитных носителей для записи и хранения информации в запоминающих устройствах. Использование планарных магнитных материалов, таких как тонкие пленки феррита иттрия, позволяет значительно повысить магнитную проницаемость среды, а также верхнюю границу рабочего диапазона частот [40].

Возможно, тонкие пленки $YFeO_3$, наряду с другими оксидными системами [41, 42], смогут выступать как катализаторы процесса формирования функциональных слоев термоокисидированием бинарных полупроводников.

1.2 Общая характеристика ортоферрита лантана

1.2.1 Структура и свойства ортоферрита лантана

Ортоферрит лантана $LaFeO_3$ относится к соответствующему классу слабых ферромагнитных материалов с интересными магнитными и магнитооптическими свойствами. Магнитную структуру ортоферритов обычно описывают двумя взаимопроникающими псевдокубическими гранцентрированными подрешетками, в которых каждый ион Fe^{3+} окружен шестью ионами O^{2-} . Это приводит к коллинеарному расположению двух подрешеток, что обеспечивает антиферромагнитное упорядочение. Однако октаэдры FeO_6 могут наклоняться под различным углом, который зависит от радиуса иона РЗЭ. Смешанная ионно-электронная проводимость в $LaFeO_3$ обеспечивает линейный отклик на давление кислорода и позволяет применять его в качестве сенсоров. Кроме того, наночастицы ортоферрита лантана проявляют хорошие фотокаталитические свойства. Если размер частиц $LaFeO_3$ менее 100 нм, то наблюдается спонтанная намагниченность. Однако, антиферромагнитные наночастицы часто проявляют увеличение намагниченности, благодаря наличию нескомпенсированных поверхностных спинов [14, 43].

Феррит лантана $LaFeO_3$ кристаллизуется в орторомбической структуре с пространственной группой $Pbnm$ при температуре ниже 1273К (рис. 1.3).

Увеличение температуры приводит к формированию ромбоэдрической структуры с пространственной группой $R\bar{3}c$.

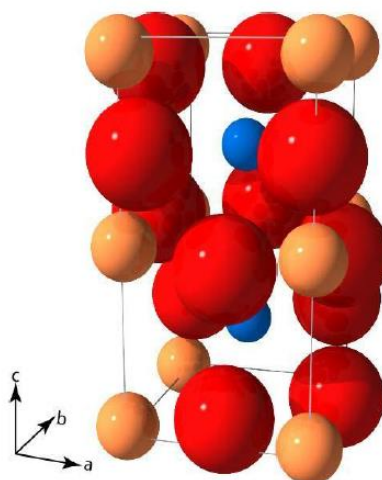


Рис. 1.3. Орторомбическая структура ортоферрита лантана [43]

Свойства наночастиц определяются различными факторами: составом, размером частиц, зависящими от способа синтеза и предысторией реагентов. Это подтверждают литературные данные. Теоретические расчеты зонной структуры и магнитных характеристик феррита лантана показали, что LaFeO_3 является антиферромагнитным изолятором G-типа [43, 44]. Уменьшение размера частиц LaFeO_3 до 16 нм способствует переходу материала в суперпарамагнитное состояние [45].

Помимо магнитных свойств ортоферрита лантана со структурой перовскита интерес вызывают электрофизические и каталитические свойства. Синтезированные методом глицин-нитратного горения образцы LaFeO_3 со структурой перовскита и размером частиц 27-63 нм являются полупроводниками *p*-типа [46, 47]. Аналогичный тип проводимости с шириной запрещенной зоны ~ 2.9 эВ был обнаружен в работе [48]. Анализ температурной зависимости проводимости перовскита LaFeO_3 показывает переход изолятора к металлу при более высокой температуре [44]. Исследования фотокаталитической активности наноразмерного ортоферрита лантана показали более высокие значения, чем у TiO_2 , несмотря на меньшую удельную площадь поверхности [49]. Сочетание магнитного и ферроэлектрического упорядочения в образцах ортоферрита лантана позволяет относить их к группе мультиферроиков [50].

1.2.2 Методы синтеза нанопорошков LaFeO_3

В настоящее время существует широкий спектр методов синтеза наноматериалов на основе феррита лантана: твердофазный синтез, механохимический, золь-гель технология. К разновидностям золь-гель метода относятся реакции гидролиза органометаллических комплексов, совместное осаждение в водном растворе, методы растворного горения.

Методом твердофазных реакций синтезированы однофазные образцы LaFeO_3 смешиванием соответствующих оксидов в стехиометрических пропорциях при температуре 1500°C в течение 6 ч. [50].

Механохимический способ использовали авторы [51, 52] для получения нанопорошков феррита лантана. Существенными недостатками этого метода по сравнению с золь-гель технологией являются большая затрата времени (24 ч.) при высокой температуре и сложная аппаратура для осуществления синтеза.

В работе [53] приводятся результаты исследования серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Образцы были синтезированы механохимическим методом, включающим в себя предварительную механическую обработку смеси исходных реагентов (простых оксидов) в шаровой мельнице и последующее прокаливание при температуре 1200°C .

По сравнению с обычным измельчением магнетомеханическая обработка позволяет исследовать первые этапы фазовых превращений. Так, процесс формирования LaFeO_3 был изучен в работе [48]. Магнетомеханическое измельчение смеси La_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 50 часов приводит к образованию фазы ортоферрита лантана.

Для получения нанопорошков используют также матричный синтез. Наноразмерный LaFeO_3 сформирован с использованием мезопористого кремния SBA-16 в качестве матрицы в процессе отжига при температуре 800°C [49].

Авторы [54] исследовали влияние условий синтеза на структуру и магнитные свойства наноразмерного LaFeO_3 . Образцы получали тремя методами: золь-гель, соосаждение и высокоэнергетический помол. Установлено, что размер частиц зависит от метода получения: использование золь-гель процесса позволяет

снизить средний диаметр кристаллитов до 30 нм. Синтезированные нанокристаллические порошки ортоферрита лантана проявляют слабый ферромагнетизм, характеризуются узкой петлей гистерезиса. Выявлена закономерность увеличения намагниченности и уменьшения коэрцитивной силы при уменьшении размера кристаллитов.

Таким образом, перспективными и менее затратными методами синтеза являются разновидности золь-гель метода.

В работе [55] описано формирование порошков феррита лантана золь-гель методом с использованием поливинилового спирта. Гель отжигали на воздухе при различных температурах от 570 до 1000°C в течение 2ч. Синтезированные частицы характеризуются размером в диапазоне 37 – 166 нм и антиферромагнитным упорядочением спинов.

В условиях глицин-нитратного горения образуются нанопорошки феррита лантана с размером кристаллитов от 18 ± 2 до 85 ± 9 нм [56]. Установлено, что при соотношении глицин/нитраты в диапазоне 0.4 – 1.0, формируются наноразмерные одиночные кристаллические слои LaFeO_3 , что расширяет перспективы применения их в качестве катализаторов. Также, методом сгорания геля получен наноразмерный ортоферрит лантана с диаметром частиц в более узком диапазоне 27 – 63 нм [46, 47].

Одной из разновидностей золь-гель технологии является метод сгорания раствора с использованием ацетилацетона и мочевины, который позволяет получать однофазный LaFeO_3 со структурой перовскита при температуре 800°C [47].

Подробные исследования условий синтеза методом совместного осаждения в водном растворе проведены авторами [57, 31]. Установлено, что формирование однофазных образцов LaFeO_3 наблюдается при введении раствора прекурсоров в кипящую воду с последующим осаждением водным раствором аммиака и термическим отжигом при температуре 950°C в течение 1 ч.

1.2.3 Материалы на основе LaFeO_3

Исследования влияния малых добавок на свойства ортоферрита лантана в настоящее время активно развиваются. Так, в работах [58] представлены результаты синтеза разложением металлоорганических комплексов с использованием триэтаноламина в качестве комплексообразователя и изучены электрические свойства. Увеличение содержания допанта приводит к увеличению удельной поверхности и повышению электропроводности. Синтезированные частицы являются полупроводниками p -типа. Аналогичные свойства проявляют наночастицы $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.4$), синтезированные совместным осаждением [59]. Для образца с $y = 0.2$ наблюдается высокая чувствительность и хорошая селективность к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Область существования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ ограничена составами $x \leq 0.1$. Гетеровалентное замещение катионами лития приводит к понижению электросопротивления материала [60].

Особое внимание уделяют изучению магнитных свойств ортоферрита лантана, допированного различными катионами (Na^+ , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{2+} , Al^{3+} и др.) [53, 61-66]. Изовалентное допирование нанокристаллических порошков LaFeO_3 ионами алюминия приводит к усилению ферромагнитного характера материала [66]. Показано, что замещение ионов Fe^{3+} катионами Cr^{3+} в решетке LaFeO_3 усиливает обменное взаимодействие антиферромагнетик / ферромагнетик (АФМ/ФМ) в структуре феррита, что вызывает немонотонное изменение намагниченности и коэрцитивной силы наночастиц, синтезированных цитратным методом [67].

Явление возникновения взаимодействия АФМ/ФМ наблюдается при допировании ортоферрита лантана цинком [68-71]. Независимо от метода получения и расположения катионов допанта в решетке ортоферрита LaFeO_3 синтезированные образцы характеризуются структурой типа антиферромагнитное ядро – ферромагнитная оболочка, что является причиной смещения петли гистерезиса. Увеличение содержания Zn^{2+} в составе образцов усиливает эффект обменного взаимодействия и, следовательно, приводит к увеличению удельной намагниченности, а также повышает диэлектрическую проницаемость [68-71].

Однако имеющиеся в литературе данные не содержат доказательств места встраивания катионов цинка в решетку феррита лантана. В связи с этим, актуальной становится задача разработки оптимальных условий синтеза, определение положения допанта и исследования магнитных свойств наночастиц LaFeO_3 , допированных Zn^{2+} .

Авторы [53] описывают особенности формирования гетеровалентных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (где M – Ca, Sr, Ba) механохимическим методом. По результатам рентгенофазового анализа установлен переход ромбической модификации в кубическую для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ при $x \sim 0.3$. Анализ поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ показал наличие слабосвязанной формы кислорода, локализованной в регулярной структуре перовскита. Синтез образцов феррита лантана, допированного барием, золь-гель методом осуществлен авторами [72], что подтверждает возможность образования твердых растворов, несмотря на большую разницу ионных радиусов. Однако магнитные свойства полученных материалов не исследовали.

В работах [34, 73] представлена методика золь-гель синтеза LaFeO_3 с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака, проведено допирование феррита лантана кальцием и стронцием. Установлено, что введение катионов Ca^{2+} в решетку феррита обуславливает увеличение среднего диаметра кристаллитов от 30 нм для LaFeO_3 до 50 нм, в случае Sr^{2+} - до 70 нм. Допирование катионами кальция и стронция приводит к увеличению коэрцитивной силы и удельной намагниченности образцов. Изменение магнитных свойств феррита лантана при допировании двухзарядными катионами вызвано частичным переходом Fe^{3+} в Fe^{4+} и Fe^{2+} , а также искажением кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов La^{3+} и допанта. Соотношение ионных радиусов представлено в табл. 1.3. При равном содержании катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в составе образцов магнитные свойства различаются: $H_c (\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3) < H_c (\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3)$, а $J (\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3) > J (\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3)$.

Таблица 1.3. Соотношение ионных радиусов элементов

Катион	Ионный радиус по Гольдшмидту (нм) [39]	Соотношение с ионным радиусом лантана (0.104 нм) по правилу Гольдшмидта (%)
Zn ²⁺	0.074	40.5
Ca ²⁺	0.100	4.0
Sr ²⁺	0.118	13.5
Ba ²⁺	0.135	29.8

Следовательно, значительную роль в изменении H_c и J играет искажение кристаллической решетки: при увеличении ионного радиуса допанта коэрцитивная сила увеличивается, а удельная намагниченность уменьшается. Можно предположить, что допирование катионами цинка, радиус которых значительно меньше радиуса лантана, приведет к уменьшению H_c и увеличению J , а введение Ba²⁺ приведет к формированию магнитножестких материалов с большой коэрцитивной силой. Однако, по своей физико-химической природе ионы цинка ближе к ионам Fe³⁺, и разница ионных радиусов Zn²⁺ – Fe³⁺ меньше, чем у Zn²⁺ – La³⁺. Следовательно, в случае допирования цинком более вероятно замещение ионов железа, что будет вызывать изменение магнитной структуры материала, т.е. влиять на магнитные свойства нанопорошков.

Синтез допированных нанопорошков ортоферритов РЗЭ может сопровождаться выделением примесной фазы феррита вводимого металла, присутствие которого влияет на свойства получаемого материала. В связи с этим, рассматривается характеристика наночастиц феррита цинка со структурой шпинели.

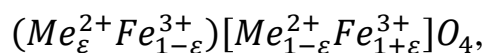
1.3 Общая характеристика феррита цинка

1.3.1 Структура и свойства шпинели ZnFe₂O₄

Феррит цинка ZnFe₂O₄ характеризуется структурой типа шпинели MgAl₂O₄. Структура типа AB₂O₄ представляет собой кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся соответственно ионы A²⁺ и B³⁺ (рис. 1.4). Элементарная ячейка

шпинели состоит из восьми формульных единиц MeFe_2O_4 . Наиболее значимые с практической точки зрения шпинели – это ферриты MeFe_2O_4 . Ферриты, как правило, являются частично или полностью обращенными шпинелями. Причина этого в том, что ион Fe^{3+} с пятью d-электронами, согласно теории кристаллического поля, не имеет предпочтения к октаэдрическим позициям. Следовательно, двухзарядные ионы большого размера занимают в основном октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} распределяются по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам.

Нормальная и обращенная шпинели представляют предельные случаи. Обычно ферриты образуют смешанные шпинели, катионное распределение которых записывается в виде



где в круглые скобки заключены ионы А-узлов, а в квадратные – ионы В-узлов. Величина ε служит мерой обращенности шпинели [17].

На распределение ионов по А- и В-узлам влияют такие факторы, как размер катиона, реализация минимальной электростатической энергии шпинельной решетки, определяемой кулоновской энергией притяжения и отталкивания анионов и катионов в кристалле, и реализация определенной симметрии химических связей, приводящая к энергетически выгодному распределению заряда ионов во внутрикристаллическом поле [74].

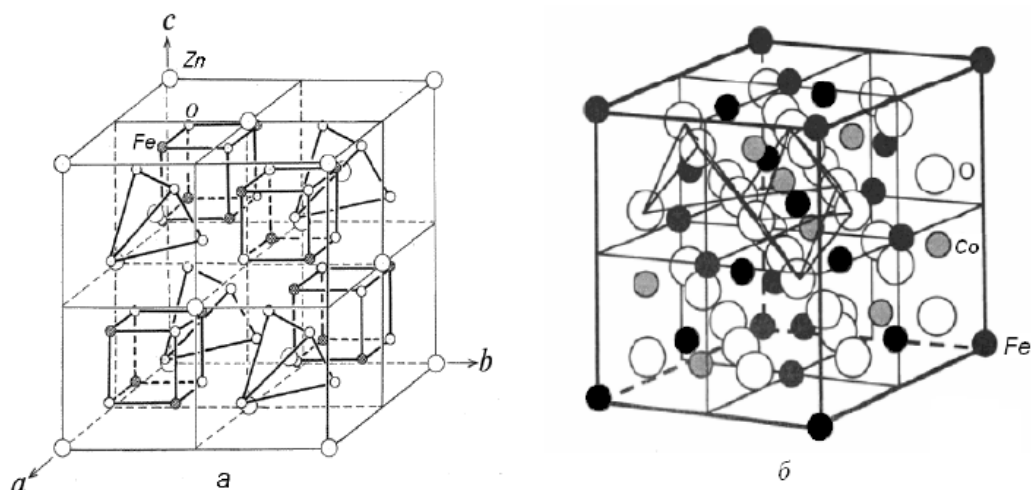


Рис. 1.4. Структуры шпинелей: а – нормальная шпинель ($ZnFe_2O_4$); б – обращённая шпинель ($CoFe_2O_4$) [75]

Ферриты со структурой шпинели представляют собой уникальные материалы, демонстрирующие ферромагнитные и полупроводниковые свойства и могут рассматриваться как магнитные полупроводники [76].

При объяснении магнитных свойств различных ферритов широко используется теория ферромагнетизма Нееля. Обменное взаимодействие ионов переходных металлов в ферритах со структурой шпинели осуществляется по механизму косвенного обмена. При этом наиболее сильным является косвенное обменное взаимодействие типа А – О – В, которое подчиняет себе остальные возможные взаимодействия, так что получается только две магнитные подрешетки А и В с антипараллельным расположением спиновых магнитных моментов катионов по отношению друг другу. Таким образом, результирующая намагниченность при 0°C будет представлять собой разность между намагниченностями подрешеток – В (октаэдрической) и А (тетраэдрической) [17].

$ZnFe_2O_4$ при очень низких температурах имеет структуру обращенной шпинели. Это вещество – антиферромагнетик, температура Нееля $T_N=9.5\text{K}$. При комнатной температуре феррит цинка имеет структуру нормальной шпинели и проявляет свойства парамагнетика [17].

В зависимости от условий синтеза и размера частиц в структуре феррита цинка возникают аномалии, что приводит к изменению магнитных свойств. Расположение ионов Zn^{2+} как в А-, так и в В-узлах объясняет возможность

проявления ферритом слабого ферромагнетизма, как наблюдалось в работе [77]. Нанопорошки феррита цинка обладает газочувствительными свойствами при воздействии паров ацетона и этанола [78].

1.3.2 Синтез нанокристаллических порошков феррита цинка

Частицы $ZnFe_2O_4$ могут быть получены различными методами: механохимическим из соответствующих оксидов при $T=1373K$ в течение 3 ч. или совместным осаждением с последующим термическим отжигом [77].

В работе [75] показано, что, подбирая комплексообразователь в синтезе наночастиц феррита цинка методом сгорания геля, можно влиять на чистоту, размер, микроструктуру, контролируя электромагнитные свойства шпинели. Наиболее часто используемый комплексообразователь для формирования шпинелевого феррита - лимонная кислота, которая в сочетании с аммиаком обеспечивает оптимальное сочетание свойств.

Метод совместного осаждения катионов активно используется для получения нанопорошков феррита цинка. Изменение pH среды, осадителя и температуры отжига позволяет контролировать размер и свойства частиц. Так, например, использование в качестве осадителя NaOH при $pH=7.5$ и отжиге при $t=500^{\circ}C$ в течение 5 ч. приводит к формированию однофазного продукта с размером кристаллитов 37.58-57.52 нм [77, 78].

Выводы по главе

Таким образом, наноматериалы на основе ортоферритов иттрия и лантана проявляют уникальные свойства, сочетая ферромагнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение, что делает их перспективными материалами в современной промышленности. Введение допантов вызывает искажение кристаллической решетки, изменение размера кристаллитов, возникновение дефектов и изменение заряда иона железа в случае гетеровалентного замещения. Таким образом, можно предположить, что допирование $YFeO_3$ и $LaFeO_3$ катионами Zn^{2+} и Ba^{2+} приведет

к формированию материала с новыми магнитными характеристиками. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что методики синтеза допированных ферритов активно разрабатываются, однако, используемые технологии формирования наночастиц феррита лантана, допированного цинком, требуют длительного времени, а систематическое исследование магнитных свойств наночастиц $(1-x) \text{LaFeO}_{3-\delta} : x \text{Ba}^{2+}$, $(1-x) \text{YFeO}_{3-\delta} : x \text{Ba}^{2+}$ и $(1-x) \text{YFeO}_{3-\delta} : x \text{Zn}^{2+}$ не проводилось.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ

2.1 Методика синтеза допированных нанопорошков YFeO_3 и LaFeO_3

Получение наноразмерных ферритов классическим методом твердофазных реакций значительно осложнено необходимостью применения высокой температуры и продолжительности синтеза, характерных для твердофазных процессов [79], при которых образование целевых продуктов (ортоферритов со структурой перовскита) сопровождается формированием примесных фаз и ростом их кристаллов до микронных размеров [80]. Подобных трудностей позволяет избежать использование «мягких» методов синтеза [19] или других химических методов [81].

«Мягкие» химические методы синтеза нанопорошков нашли широкое применение благодаря их доступности, относительно низким температурам и возможности управлять составом, изменяя условия процесса [19, 31, 82], а также скорости формирования целевых продуктов [81].

Одним из таких методов является гидротермальный синтез, который позволяет получить оксидные наночастицы с относительно низкой степенью агломерации и узким распределением по размерам [18, 83]. Авторы работы [23] описывают механизм формирования наночастиц YFeO_3 с размером 55-60 нм в гидротермальных условиях. Однако в большинстве случаев технологический процесс протекает от 3 до 72 ч. при относительно высоком давлении, кроме того, требуется сложное и сравнительно дорогостоящее оборудование.

Формирование нанокристаллических ортоферритов совместным осаждением гидроксидов – перспективный метод получения нанопорошков благодаря несложному аппаратному оформлению, высокой скорости синтеза и возможности образования однофазных образцов с узким распределением частиц по размерам.

Для соосаждения катионов применяются различные осадители. Так, например, в работах [30, 54, 57] описано применение водных растворов аммиака, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия для синтеза нанопорошков на основе $YFeO_3$ и $LaFeO_3$.

На основании анализа литературных данных для синтеза нанокристаллических порошков феррита иттрия (лантана), допированных цинком и барием, был выбран метод совместного осаждения в водном растворе.

2.1.1. Синтез нанопорошков на основе феррита иттрия

Синтез образцов на основе феррита иттрия осуществляли на основе методики, описанной авторами [30]. Исходные нитраты растворяли в дистиллированной воде до $C_m=0.008M$, доводя объем раствора до 350 мл, затем полученный раствор кипятили в течение 3 минут. Охлаждали раствор при постоянном перемешивании механической мешалкой (3000 об./мин.) и добавляли осадитель в количестве, необходимом для полного осаждения катионов. После старения осадка (30 мин.) его фильтровали на вакуум-фильтре, промывали дистиллированной водой, высушивали и отжигали при температуре $750^\circ C$ в течение 60 мин. Такой режим отжига выбран на основании результатов работы [30].

Авторы [30] показали, что для формирования нанокристаллических порошков $YFeO_3$ оптимальным (с точки зрения состава и размера частиц) осадителем является водный раствор карбоната натрия (Na_2CO_3), который дает щелочную среду $pH=8$, поэтому при добавлении Na_2CO_3 в исходный раствор скорость гидратообразования снижена по сравнению с добавлением $NH_3 \cdot H_2O$ и $NaHCO_3$, что приводит к образованию меньших частиц гидроксидов, благодаря чему после термообработки кристаллизация $YFeO_3$ завершается. В связи с этим, для синтеза образцов состава $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ в качестве осадителя был выбран карбонат натрия.

Осаждение катионов Zn^{2+} осложнено его амфотерностью и требует соблюдения pH . В работе [78] описан синтез нанопорошков ZnO , Fe_2O_3 , $ZnFe_2O_4$

методом соосаждения с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака и гидроксида натрия. Показано, что осаждение гидроксида цинка происходит при $\text{pH}=9$.

На основе анализа литературных данных для синтеза образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ совместным осаждением катионов Y^{3+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} в качестве осадителя был выбран водный раствор аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения и достижения $\text{pH}=9$ [30, 78].

2.1.2 Формирование тонких пленок YFeO_3 на поверхности Si

Практическое применение ферритов в большинстве случаев основано на использовании тонкопленочных структур. Сложность получения наноразмерных пленок ферритов с заданными свойствами обусловлена проявлением квантовых размерных эффектов, что вызывает изменение физико-химических характеристик планарных материалов. В связи с этим, необходимо разрабатывать методики формирования пленок нанометрового диапазона толщины с сохранением свойств наноматериалов.

Для формирования тонких пленок феррита иттрия за основу брали методику золь-гель синтеза нанопорошков YFeO_3 [30], аналогичную выше описанной технологии получения нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком.

В растворы нитратов железа (III) и иттрия в дистиллированной воде добавляли по каплям водный раствор аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Y^{3+} и Fe^{3+} , при постоянном перемешивании механической мешалкой со скоростью 3000 об./мин., кипятили до образования геля, а затем наносили на подложку методом центрифугирования, со скоростью 2000-5000 об./мин. в течение 1-15 мин. Параметры выбрали, основываясь на [84], где для формирования тонких плёнок BiFeO_3 гель наносили методом центрифугирования со скоростью 2000-5000 об./мин. в течение 5-15 минут. В данной работе использовали центрифугу марки «Centrifuge type MPW-310».

В качестве подложки для нанесения магнитных плёнок использовали кремний как материал с прочной кристаллической решёткой типа алмаза.

Температура плавления 1414.85 °С (1688 К), по литературным данным при температуре порядка 750°С кремний при коротком времени отжига практически не окисляется [85].

Также одним из преимуществ кремния при выборе подложки для синтеза гетероструктур с магнитными плёнками явились его электрофизические свойства. Ширина запрещённой зоны у кремния при комнатной температуре составляет 1.12 эВ, что характеризует его как полупроводник. Верхний температурный предел работы приборов зависит от ширины запрещенной зоны и составляет для кремния 180-200°С, что выше, чем для других полупроводников (максимальный рабочий диапазон для германия 75-85°С). Концентрация собственных носителей заряда в кремнии при нормальных условиях составляет порядка $1.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^3$ [86].

Синтезированные пленки отжигали в муфельной печи в течение часа при температуре 750°С. Данные параметры термического отжига были выбраны, основываясь на работе [30].

2.1.3. Методика синтеза нанопорошков ZnFe_2O_4

Синтез ферритов иттрия и лантана, допированных цинком может сопровождаться выделением фазы ZnFe_2O_4 со структурой шпинели, что будет влиять на магнитные свойства материала. В связи с этим были синтезированы нанопорошки феррита цинка по методике, аналогичной осаждению феррита иттрия.

Смесь, содержащую $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 1:2$, по каплям при перемешивании добавляли в стакан с водой (до > 90°С). Полученный раствор приобретал красно-коричневый цвет, сохраняющийся при охлаждении раствора до комнатной температуры. Затем в эту систему приливали по каплям 5%-ный водный раствор NH_3 до достижения $\text{pH}=9.0-9.2$. Перемешивание продолжали в течение 30 минут. Осадок промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре в течение 3 дней до постоянной массы. Порошок измельчали и отжигали в воздушной атмосфере при разных температурах со скоростью нагрева 10°С/мин. для исследования условий

кристаллизации и формирования однофазного продукта (термогравиметрический анализ).

2.1.4. Синтез нанокристаллических порошков на основе LaFeO_3

Синтез наноразмерных частиц феррита лантана осуществляют различными способами: совместное осаждение, метод Печини [54, 55, 57].

В данной работе нанокристаллы на основе LaFeO_3 синтезировали двумя методами.

Первая методика синтеза нанопорошков феррита лантана заключается в совместном осаждении катионов. К 350 мл кипящей воды при перемешивании механической мешалкой прибавляли 50 мл эквимолярной смеси растворов LaCl_3 0.05M и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.05M [57]. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, при этом он приобретал красно-коричневый цвет, сохранявшийся при охлаждении. К системе при перемешивании механической мешалкой (со скоростью 3000 об./мин.) по каплям добавляли осадитель в количестве, необходимом для полного осаждения катионов La^{3+} и Fe^{3+} .

Осажденные гидроксиды перемешивали в течение 10 – 15 минут механической мешалкой. После отделения на вакуум-фильтре осадки промывали несколько раз дистиллированной водой до отсутствия анионов Cl^- и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные осадки прокаливали в муфельной печи при 950°C в течение 1 часа. Такой режим отжига был выбран на основании результатов работы [57].

В литературе нет точных данных по исследованию влияния осадителя на условия формирования и состав нанопорошков LaFeO_3 .

Для установления оптимальных режимов синтеза феррита лантана методом соосаждения в данной работе использовали следующие осадители: водные растворы аммиака, гидроксида калия, карбоната и гидрокарбоната натрия.

Выбор осадителя обусловлен также особенностями вводимых допантов. В связи с этим допированные цинком и барием нанопорошки феррита лантана

синтезировали с использованием водного раствора аммиака и карбоната натрия, как и в случае образцов на основе феррита иттрия.

Вторая методика формирования частиц феррита лантана основана на использовании поверхностно-активных веществ.

Золь-гель метод – универсальный основанный на растворении процесс, применяемый для создания керамических материалов и стекол. Синтез обычно проводят в присутствии полярных растворителей, таких как спирт или водные среды. К разновидностям золь-гель метода относят полимер-гель процесс, в котором образование геля достигается введением в исходный раствор водорастворимого полимера с последующим упариванием, и метод Печини (цитрат-гель), в котором используют лимонную кислоту, этиленгликоль или поливиниловый спирт [25].

Порошки, полученные соосаждением, обычно сильно агломерированы, что ухудшает свойства материалов на их основе. Для снижения температуры формирования оксидов и предотвращения агломерации наночастиц при золь-гель синтезе применяют различные стабилизаторы, в частности, поливиниловый спирт [87]. Использование органических прекурсоров позволяет также получать оксидные продукты методом сжигания [88, 89]. Так, например, в работе [56] изучен механизм формирования наночастиц феррита лантана со структурой перовскита методом глицин-нитратного горения с размером кристаллитов от 18 ± 2 до 85 ± 9 нм.

Авторы работы [54] исследовали структуру и свойства феррита лантана, полученного различными методами, одним из которых был золь-гель метод с использованием лимонной кислоты. Синтезированные наночастицы характеризуются меньшим размером (30 нм) и более выраженными магнитными свойствами по сравнению с образцами, полученными методом высокоэнергетического измельчения.

В ряде работ было изучено влияние стабилизаторов на размеры и морфологию образующихся наночастиц [87], в том числе и LaFeO_3 [88], но влияние стабилизатора на магнитные свойства нанокристаллических порошков

феррита лантана систематически не изучалось. Для заполнения этого пробела исследовали магнитные свойства нанопорошков LaFeO_3 , полученных золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта.

Наноразмерный феррит лантана был получен из эквимольной смеси нитратов лантана и железа (III) в присутствии поливинилового спирта (ПВС) ($M=56672$, степень полимеризации $n=1288$) под действием водного раствора аммиака.

К 400 мл кипящей дистиллированной воды при перемешивании медленно прибавляли 50 мл смеси 0.05 моль/л растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. После добавления солей перемешивание продолжали еще 15 мин. при 80–90°C. Затем в систему приливали 100 мл раствора ПВС в горячей воде; соотношение ПВС:(сумма ионов металлов) составляло 1:3 по массе [88]. Температуру смеси повышали до 170–200°C и продолжали нагревание до образования желто-коричневого порошка.

2.2 Исходные вещества и их предварительная обработка

При проведении синтеза нанопорошков на основе ферритов иттрия и лантана исходными веществами являлись следующие реактивы: нитрат железа (III) 9-ти водный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.»), нитрат иттрия 6-ти водный $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлорид лантана 7-ми водный $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, нитрат лантана 6-ти водный $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, поливиниловый спирт (56672 г/моль, $n=1288$), водные растворы гидроксида калия KOH, гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и карбоната натрия Na_2CO_3 (все – «х.ч.»), аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), дистиллированная вода. Растворы прекурсоров готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде при комнатной температуре. Полученные растворы разбавляли до концентрации 0.008 М (350 мл) в случае допированного феррита иттрия [30] и 0.05 М (50 мл) для образцов на основе LaFeO_3 [57], поскольку химическое осаждение, как известно, лучше проводить из разбавленных растворов [90]. Эквимольные растворы

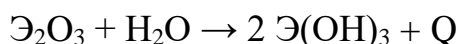
реагентов смешивали непосредственно перед осаждением. Поливиниловый спирт растворяли в горячей воде при температуре 60-70°C.

2.3 Получение промежуточных продуктов и их свойства

Данное исследование вплотную связано с процессами совместного осаждения гидроксидов и карбонатов, разложения гидроксидов и карбонатов до оксидов и взаимодействия между оксидами при термообработке. В связи с этим рассмотрим условия образования, стабильность и свойства основных оксидов и гидроксидов железа, лантана, иттрия, цинка и бария.

2.3.1 Оксиды и гидроксиды иттрия и лантана

Оксиды иттрия Y_2O_3 и лантана La_2O_3 являются самыми прочными кислородными соединениями, труднорастворимыми в воде, но энергично с ней взаимодействующими с образованием гидроксидов (подобно MgO и CaO):



В чистом виде оксиды получают прокаливанием гидроксидов, нитратов, карбонатов при температурах 800 – 1000°C. Проявляют основные свойства: реагируют с разбавленными кислотами, поглощают углекислый газ и влагу из воздуха [91, 92].

Гидроксиды $Y(OH)_3$ и $La(OH)_3$ – белые, аморфные, труднорастворимые в воде вещества, при нагревании разлагаются. Их можно получить осаждением из растворов солей водным раствором аммиака или щелочей. Основной характер усиливается от иттрия к лантану. $Y(OH)_3$ незначительно растворим в концентрированных растворах $NaOH$, но выделить соответствующие соединения не удается. $La(OH)_3$ со щелочами не взаимодействует.

При нагревании $Э(OH)_3$ переходят сначала в оксогидроксид $ЭOОН$. Только при более сильном нагревании происходит полное отщепление воды с образованием оксидов [93].

Карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ труднорастворимы в воде, легко образуют основные соли $Э(OH)CO_3$ (гидролиз) и могут быть получены только в избытке CO_2 [92].

2.3.2 Оксиды и гидроксиды железа

Согласно диаграмме состояния, в системе железо – кислород имеется три оксида: вюстит – FeO ; магнетит – Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 (рис. 2.1) [94].

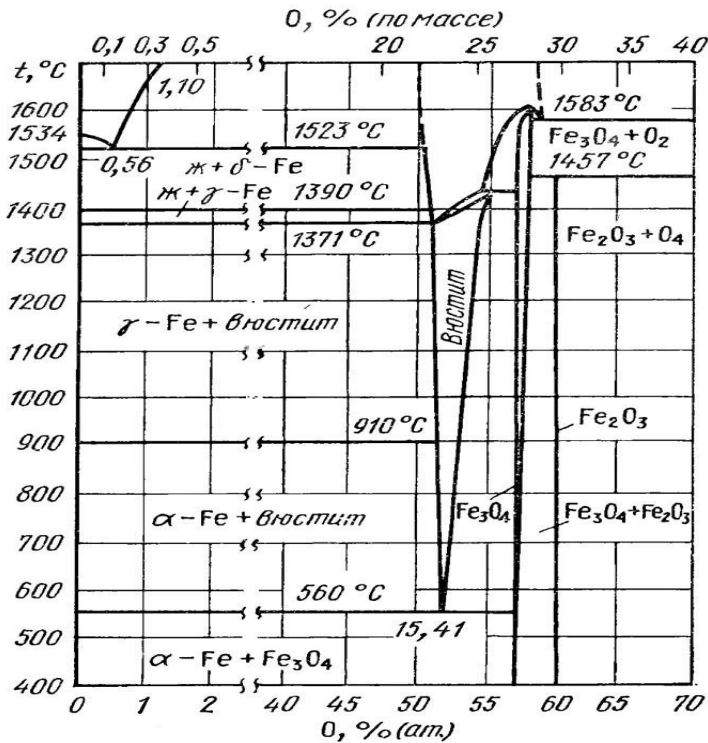
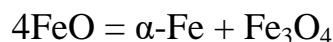


Рис. 2.1 Диаграмма состояния системы Fe – O [95].

Оксид железа (II) FeO (вюстит) представляет собой нестехиометрическое при обычных условиях (Fe_{1-x}O) кристаллическое вещество черного цвета [91, 94]. Относится к структурному типу NaCl , но кубическую симметрию имеет только при высокой температуре. При понижении температуры переходит в ромбоэдрическую модификацию [92, 96]. Вюстит в технологии ферритов не применяют [94]. Тугоплавкое соединение ($T_{\text{пл}}=1369^\circ\text{C}$). Не растворяется в воде и не реагирует со щелочами, а в кислотах легко растворяется с образованием солей Fe^{2+} . Ниже 570°C диспропорционирует:



Поэтому синтез монооксида железа надо проводить при температуре выше 570°C с последующим быстрым охлаждением.

Получают оксид железа (II) разложением оксалата железа в вакууме:



Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – соединение белого цвета, на воздухе быстро изменяет окраску, превращаясь в гидроксид железа (III) бурого цвета [91, 92, 96]. Кристаллизуется в структурном типе CdI_2 . Является основанием средней силы и средней растворимости, растворяется в кислотах и концентрированных растворах солей аммония. Проявляет признаки амфотерности лишь в жестких условиях.

При температуре 150°C разлагается: [91, 92]



Оксид железа (III) Fe_2O_3 – красно-коричневое кристаллическое вещество, существующее в нескольких полиморфных модификациях [92, 94].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, или гематит, имеет структуру корунда (гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода). Термодинамически стабильная форма во всем температурном интервале. При $T > 1455^\circ\text{C}$ переходит в Fe_3O_4 . Расплавить Fe_2O_3 без разложения (1562°C) можно при повышенном давлении кислорода [92].

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет кубическую решетку типа шпинели, играет большую роль в производстве ферритов, т.к. всегда присутствует в сырье совместно с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Метастабильная форма [94].

Fe_2O_3 в воде не растворим. Растворяется в кислотах. Проявляет амфотерные свойства, образуя при сплавлении с оксидами металлов, щелочами, карбонатами щелочных металлов ферриты с различной структурой [92, 96].

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обнаруженный Бонневи-Свенденатом в 1956 г., является одной из полиморфных модификаций оксида железа (III). Представляет собой метастабильную фазу оксидов железа ниже 770 К. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет объемноцентрированную кубическую решетку ($a_0 = 9.398 \text{ \AA}$). Температура Нееля (T_N) магнитного перехода лежит в пределах 110 – 119 К. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выше 770 К [95].

Смешанный оксид железа (II, III) Fe_3O_4 известен под названием «магнетит» - черное кристаллическое вещество [91, 92]. Имеет структуру обращенной шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Обладает ферримагнетизмом, но его магнитные

свойства слабые, поэтому он не нашел практического применения. Широко распространен в природе [91].

Fe_3O_4 не растворяется в воде, кислотах и щелочах. При нагревании может быть окислен до Fe_2O_3 и восстановлен до FeO .

Взаимные переходы между оксидами железа можно представить в виде схемы:



Повышение температуры и действие восстановителей, связывающих кислород, смещают равновесие направо. Наоборот, повышение содержания кислорода в системе и понижение температуры смещают равновесие влево.

Магнитные свойства оксидов железа зависят от размера частиц и способа получения. Как было показано в работе [97], при уменьшении размера частиц Fe_2O_3 до 7 нм образцы проявляют свойства парамагнетика.

Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – бурое аморфное вещество; образуется при действии щелочей на растворы солей железа (III), а также при гидролизе ферритов. $\text{PP} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 6 \cdot 10^{-39}$ [98].

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – амфотерное вещество с преобладанием основных свойств, легко растворяющееся в кислотах с образованием солей Fe^{3+} и плохо растворимое даже в горячих концентрированных растворах щелочей.

Оксид-гидроксид железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})$ имеет несколько кристаллических полиморфных модификаций, из которых главными являются встречающиеся в природе $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ – гетит и $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ – лепидокрокит [91, 92, 96].

Процессы осаждения гидроксидов и термообработки оксигидроксидов железа широко распространены в технологии производства магнитных железистооксидных порошков, поскольку позволяют сохранять размер и анизотропную форму исходных частиц оксигидроксидов с получением при этом порошков с игольчатыми частицами Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающими магнитными свойствами [99, 100].

2.3.3 Оксиды и гидроксиды цинка

Оксид цинка ZnO представляет собой белое кристаллическое вещество, желтеющее при нагревании из-за образования нестехиометрической фазы ZnO_{1-x} . $T_{пл}=1975^{\circ}C$. Оксид цинка является полупроводником [101] и кристаллизуется в следующих структурах (рис. 2.2):

- 1) структура вюрцита, пространственная группа $P63mc$, координационные числа (КЧ): $KЧ_{Zn} = KЧ_{O} = 4$ (тетраэдрическое окружение);
- 2) структура сфалерита, или цинковая обманка, пространственная группа $F34m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_{O} = 4$ (тетраэдрическое окружение);
- 3) структура каменной соли – NaCl, пространственная группа $Fm3m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_{O} = 6$ (октаэдрическое окружение).

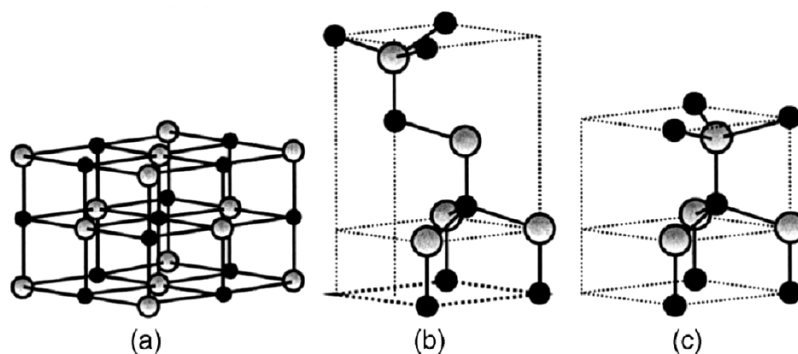
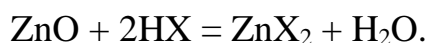


Рис. 2.2. Кристаллические структуры ZnO: (a) – кубическая структура хлорида натрия; (b) – кубическая структура цинковой обманки; (c) – гексагональная структура вюрцита. Серые и черные сферы обозначают атомы Zn и O, соответственно [102].

Наиболее характерной для оксида цинка является структура вюрцита, которую можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку анионов, в которой катионы равномерно занимают половину всех тетраэдрических пустот. Координационные числа цинка и кислорода равны 4 (тетраэдрическая координация). Расстояния Zn – O вдоль оси c (0.190 нм [103], 0.196 нм [104]) отличаются от таковых между атомами цинка и другими тремя соседними атомами кислорода (0.198 нм [103, 104]) [105].

ZnO практически не растворяется в воде, но легко растворим в кислотах с образованием соответствующих солей Zn^{2+} :

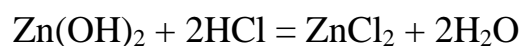


При нагревании ZnO взаимодействует с оксидами щелочных и щелочноземельных элементов с образованием цинкатов (например, K_2ZnO_2), представляющих собой смешанные оксиды.

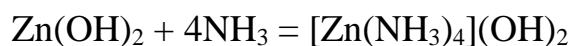
Оксид цинка можно синтезировать взаимодействием простых веществ, разложением гидроксидов, карбонатов, нитратов.

Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – белое студенистое вещество, мало растворимое в воде ($\text{IP}[\text{Zn}(\text{OH})_2]=1.2 \cdot 10^{-17}$ [98]), быстро «стареет» при стоянии вследствие процессов оляции и оксоляции.

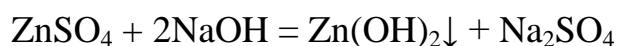
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ проявляет амфотерные свойства: он легко растворяется и в кислотах (с образованием солей), и в щелочах (с образованием комплексных гидроксоцинкатов):



В результате комплексообразования гидроксид цинка способен растворяться в водном растворе аммиака:



Гидроксид цинка можно получить добавлением стехиометрического количества щелочи к растворам солей цинка [101]:

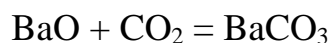


2.3.4 Оксид, гидроксид и карбонат бария

Барий образует оксид BaO , который можно получить термолизом солей:



BaO – белый, тугоплавкий ($T_{\text{пл}}=1920^\circ\text{C}$ [91]), термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Энергично реагирует с водой. Проявляет основные свойства. Поглощает CO_2 из воздуха:



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – едкий барит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, образует сильнощелочной

раствор. Проявляет основные свойства, реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена [91].

Карбонат бария $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ – бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде ($\text{ПР}[\text{Ba}(\text{CO}_3)_2]=8 \cdot 10^{-9}$ при 20°C [98]), разлагается при нагревании. До 810°C устойчива α -модификация с ромбической решёткой; в диапазоне $810\text{—}960^\circ\text{C}$ — β -модификация с гексагональной решёткой; наконец, свыше 960°C — γ -модификация с кубической решёткой. $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ образуется при взаимодействии растворимых солей бария с растворами карбонатов.

2.4 Методы диагностики структуры и свойств нанопорошков ферритов

В настоящее время спектр методов диагностики нанопорошков очень широк. Для комплексного исследования состава, структуры, размера и свойств синтезированных образцов применяли различные методы, которые по их назначению можно сгруппировать следующим образом:

- фазовый состав – метод рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометры Empryeam, Thermo ARL X'tra, D8-Advance, RIGAKU SmartLab III);
- химический состав образцов – инфракрасная спектроскопия (ИКС, ИК-Фурье спектрометр Vertex 70 с приставкой ATR Platinum);
- температура фазообразования – комплексный термический анализ / термогравиметрический анализ (ТГА, Q500 V20.13 Build 39; ТГ/ДСК, Labsys Evo);
- количественный элементный состав – локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker, JSM-6380LV с системой INCA 250), атомно-абсорбционная спектроскопия (Shimadzu AA-6300);
- размер и форма частиц – просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ; Carl Zeiss LIBRA 120, JEM-1400), метод (формула) Шеррера;

- толщина и морфология пленок - лазерная эллипсометрия (ЛЭФ-754), спектральная эллипсометрия (Эллипс-1891), атомно-силовая микроскопия (АСМ, Solver P47 Pro корпорации NT-MDT с кантилевером HA_NC Etalon);
- намагниченность и коэрцитивная сила – магнитометр VSM с вибрирующим образцом фирмы Lakeshore, модель 7404 (МГУ, кафедра магнетизма), ВМА-1, Microsene EV11.

В целях полного и точного исследования физико-химических свойств синтезированных образцов, а также выбора оптимального метода синтеза необходимо использовать все перечисленные выше методы.

2.4.1 Определение фазового состава

Для определения фазового состава нанопорошков использовали метод рентгеновской дифракции. Это один из методов неразрушающего исследования материалов. Спектр задач, которые позволяет решать метод РФА, чрезвычайно широк и включает в себя качественную идентификацию фаз в смеси, количественный фазовый анализ, определение структур и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). В данной работе для проведения РФА использовали следующие приборы: дифрактометры Thermo ARL X'tra, Empyrean и RIGAKU SmartLab III.

Исследование образцов составов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$ проводили на установке Thermo ARL X'tra (CuK_α излучение, $\lambda = 0.154018$ нм), включающей компьютер, снабженный программным обеспечением для автоматической съемки и обработки дифрактограмм. Начальный угол съемки составляет $2\theta = 20^\circ$, конечный - $2\theta = 70^\circ$, шаг = 0.02. Полученные дифрактограммы характеризуются четким изображением с относительно низким уровнем шума.

Для исследования образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Zn}^{2+}$, $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$ использовали дифрактометр Empyrean (CuK_α излучение, $\lambda = 0.15406$ нм) с одновременной компьютерной обработкой полученных данных. Начальный угол съемки составляет $2\theta = 20^\circ$, конечный для образцов на основе YFeO_3 - $2\theta = 70^\circ$, LaFeO_3 до $2\theta = 80^\circ$, шаг = 0.02.

Состав образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:\text{xBa}^{2+}$ с номинальной степенью допирования $x = 0; 0.15; 0.2; 0.25$ определяли на приборе RIGAKU SmartLab III ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154$ нм). Фазовый состав образцов феррита лантана, синтезированного с использованием поливинилового спирта, и феррита цинка определяли с помощью дифрактометра D8-Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154$ нм).

Рентгеновские методы исследования – методы, основанные на исследовании взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, являются одними из наиболее универсальных, разнообразных (с точки зрения характера получаемой информации) и эффективных способов исследования структуры конденсированных сред на атомном, микро- и макроскопическом уровнях [106].

Метод рентгенофазового анализа применяют для определения качественного и количественного фазового состава материалов. Проведение качественного анализа основано на сравнении экспериментальных дифрактограмм с картотекой базы данных PCDFWIN [107]. В каждой карточке обязательно наличие следующей информации: номер карточки, формула соединения, систематическое название, список рефлексов (межплоскостное расстояние, относительная интенсивность, индексы Миллера h, k, l), кристаллографическая информация (пространственная группа, параметры ячейки, число формульных единиц в ячейке, кристаллографическая плотность), параметр качества карточки. При исследовании смесей соединений результат представляет собой наложение дифрактограмм индивидуальных соединений, причем положение рефлексов, относящихся к отдельным фазам, не меняется, а относительная интенсивность зависит от содержания фаз в смеси. Наличие фазы в образце определяют по 3-5 пикам, один из которых характеризуется максимальной интенсивностью в эталоне.

При исследовании наноразмерных тонких плёнок методом РФА возникает ряд сложностей. Прежде всего, необходимо учитывать, что толщина подложки на порядки превышает толщину плёнки, что приводит к значительной интенсивности пиков подложки по сравнению с пиками плёнки. Кроме того, в случае нанесения плёнок на ориентированную подложку, возможно проявление

текстурированности тонких плёнок, что приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих данной ориентации, и уменьшению остальных [108].

Поскольку РФА гетероструктур с нанесенными нанометровыми слоями металлов или оксидов может быть ограничен чувствительностью приборов, в работе проводились дополнительные эксперименты по определению состава пленок с увеличенным временем накопления сигнала в узкой области значений 2θ .

РФА в данном случае проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'tra на отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154018$ нм) излучении. Начальный угол съемки составляет $2\theta = 20^\circ$, конечный - $2\theta = 70^\circ$, шаг = 2° . Идентифицируемые пики на сканируемом интервале в 2° имеют такую же интенсивность, что и в полном РФА спектре, но значительно пониженный уровень шумов. Это и позволяет выделить требуемые компоненты на фоне шумовой дорожки.

Кроме этого, образцы, на дифрактограммах которых присутствовали низкоинтенсивные пики, были исследованы другим методом изучения состава (ИКС) для уточнения первичных результатов РФА.

2.4.2 Определение химического состава

Изучение ИК спектров соединений позволяет получить значительную информацию о строении, составе, взаимодействии структурных единиц (фрагментов), составляющих вещество как в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), так и в растворе. ИК спектры дают также сведения о состоянии молекул, сорбированных на поверхности вещества или находящихся внутри его объема, благодаря наличию каналов, пор, интервалов между слоями и межзеренных пространств [109]. Метод ИКС расширяет информацию о характере химических превращений в исследуемых тонкопленочных сложнооксидных системах, полученную методом РФА.

ИК-спектроскопия основана на поглощении инфракрасного излучения молекулами изучаемого вещества [110]. Поглощение веществом в области

инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах. Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны. Длина волны для каждого колебания зависит от того, какие атомы в нём участвуют, и кроме того она мало зависит от их окружения. То есть для каждой функциональной группы характерны колебания определённой длины волны [111].

Исследование состава образцов проводилось на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с приставкой ATR Platinum с идентификацией фаз по картотеке ASTM [112] и расшифровкой ИК спектров пропускания на основе [108]. Оптическая система спектрометра основана на предварительно откалиброванном интерферометре RockSolid™. Система собирает данные с помощью двух параллельно работающих 24-битных аналого-цифровых преобразователей (АЦП), интегрированных в предусилитель детектора. Это устраняет влияние посторонних сигналов на спектр и позволяет получать отличное соотношение сигнал/шум. Спектральный диапазон от $15\ 500\ \text{см}^{-1}$ до $350\ \text{см}^{-1}$, разрешение не хуже $0.4\ \text{см}^{-1}$.

2.4.3 Определение температуры фазообразования

Термический анализ – это серия аналитических методик, с помощью которых некоторые физико-химические свойства материала измеряются как динамическая функция температуры. Температура образца или время нагревания откладывается по оси абсцисс, а зависящая от температуры величина – по оси ординат. Такой график называется термограммой. Одним из методов термического анализа является термогравиметрический анализ (ТГА), который позволяет получать данные об изменении массы образца при равномерном нагревании или охлаждении исследуемого материала, а также во время изотермических отжигов при разных температурах. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) предназначена для измерения дифференциального потока теплоты и позволяет получать качественные и количественные данные об экзотермических и эндотермических процессах.

Совокупность этих методов позволяет определять массовые доли адсорбированных, термически нестабильных и окисляемых веществ, характеристики фазовых переходов, тепловые эффекты и ряд других параметров [113].

В данной работе для определения температуры образования фаз образцы $ZnFe_2O_4$ и $LaFeO_3$ (ПВС) подвергали комплексному термическому анализу, включающему термогравиметрию (ТГ) и масс-спектрометрический анализ газовой фазы над образцом, на термоанализаторах TGA Q500 V20.13 Build 39 и Labsys Evo (TG-DSC 1600°C). Термический анализ проводили в среде аргона (квалификации «вч» с содержанием основного компонента 99.998%). Скорость нагревания составила 10°C/мин. от комнатной температуры до 1100°C.

2.4.4 Определение элементного состава

Рентгенофазовый анализ позволяет определить фазовый состав образцов. Для подтверждения наличия в порошках катионов допанта и определения реального состава необходимы исследования элементного состава, который является одной из важнейших характеристик материалов, так как в значительной мере определяет их физико-химические свойства.

В настоящее время для определения элементного состава материалов наиболее широко используют локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА), который является локальным и неразрушающим методом анализа. Физический принцип метода основан на регистрации линий характеристического рентгеновского спектра элементов, содержащихся в исследуемом образце [114].

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 программно-аппаратные комплексы, в состав которых входит программное обеспечение для расшифровки результатов, содержащее базы данных эталонных спектров. Этап пробоподготовки заключался в нанесении порошков на проводящий углеродный

скотч. Расчеты проводили с помощью компьютерных программ. Для идентификации элементов, содержащихся в образце, определения их концентраций 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.

Элементный состав нанопорошков LaFeO_3 , синтезированных с использованием поливинилового спирта, контролировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе Shimadzu AA-6300 по стандарту Ref. AOAC 965.09 (ICE-3500). Атомная абсорбция — процесс поглощения электромагнитного излучения специфической длины волны атомом в основном состоянии с переходом в возбужденное состояние. Спектры поглощения используют как для качественного (идентификация веществ), так и количественного (определение содержания компонента) анализа. 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 [115].

2.4.5 Определение размера, структуры и морфологии частиц

Для наиболее точного определения размера синтезированных частиц использовали два метода: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), дифракционный анализ (РФА, по формуле Шеррера).

Размер частиц синтезированных образцов определяли с помощью просвечивающих электронных микроскопов Carl Zeiss LIBRA 120 и JEM-1400. Пробы $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Ba}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Ba}^{2+}$ готовили в два этапа: ультразвуковое диспергирование частиц в дистиллированной воде для разрушения агломератов и предотвращения слипания; нанесение диспергированного порошка на углеродную подложку. После этого проводили съемку. Известно, что исследуемые порошки ферритов не растворяются в воде [91], поэтому в ней можно диспергировать.

Подготовку проб ферритов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Zn}^{2+}$, $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Ba}^{2+}$ осуществляли следующим образом: в магнитной мешалке при нагревании готовили эмульсию (желатин, дистиллированная вода, исследуемый порошок), затем наносили предварительно диспергированный порошок на углеродную подложку. После этого проводили съемку.

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через анализируемый образец [116, 117].

Посредством ПЭМ можно получать картины дифракции электронов – электронограммы, используемые для идентификации фаз при проведении качественного фазового анализа. При этом используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях применяют ускоряющее напряжение порядка 100 – 200 кВ. С движением быстрых электронов связано распространение волны [116-118].

ПЭМ является прямым методом определения размера, структуры и морфологии частиц. Несмотря на локальность данного метода, результаты измерения, полученные на основе анализа ПЭМ-изображений, являются самыми точными. Косвенные же методы (например, дифракционный анализ) дают усредненные результаты по всему массиву образцов.

Вторым методом определения размера частиц являлся расчет области когерентного рассеяния (ОКР) по результатам РФА. Данный метод получил широкое распространение благодаря своей простоте и доступности. Но он

является оценочным и может давать большую ошибку, так как использование формулы Шеррера основано на предположении отсутствия микроискажений в кристаллической решетке анализируемого вещества [114].

По данному методу расчёт среднего размера ОКР образцов проводили по формуле Шеррера [106, 119, 120]:

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta} \quad (2.1),$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å; k – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры $k = 0.9$); λ – длина волны рентгеновской трубки (для медной трубки, используемой в данной съемке, $\lambda = 0.15405$ нм); θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад. Величину истинного физического уширения дифракционного максимума рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_u^2 - \beta_s^2} \quad (2.2),$$

где β_u – полная ширина (или полуширина) пика на его полувысоте для исследуемого образца, β_s – полная ширина пика на его полувысоте для эталонного образца.

Исследуемый и эталонный образцы должны иметь пики (или межплоскостные расстояния), близкие друг к другу. В качестве эталона нужно взять хорошо отожженное полностью гомогенное вещество с частицами более 1 мкм. В этом случае будет наблюдаться только инструментальное уширение дифракционных отражений. Таким образом, для определения ОКР методом Шеррера необходимо предварительно снять дифрактограмму образца, для которого собственное уширение пиков отсутствует, что позволяет определить вклад инструментальной погрешности в уширение пиков [119]. В данной работе для определения функции разрешения дифрактометров использовали корунд (Al_2O_3) и монокристаллический кремний.

Параметры кристаллической решетки (ПКР) определяли посредством измерения межплоскостных расстояний (d) для ряда линий (7 линий) с известными индексами отражения hkl и использования квадратичной формы,

связывающей d^2 и ПКР для орторомбической структуры [118]. Расчет производили с помощью программного обеспечения UnitCellWin.

2.4.6 Определение морфологии поверхности и толщины тонких пленок

Эллипсометрия

Эллипсометрия относится к поляризметрическим методам исследования поверхности и предназначена для измерения толщины тонких пленок, параметров тонкопленочных структур и оптических констант поверхностей различных материалов [121-123]. Предметом исследования в эллипсометрии являются изменения состояния поляризации монохроматической волны при взаимодействии с веществом [124].

Метод эллипсометрии осуществляется облучением исследуемой поверхности лучом поляризованного света видимого диапазона (в случае спектральной эллипсометрии) или инфракрасного излучения (для лазерной эллипсометрии) и регистрацией изменений параметров поляризации в результате отражения. Основные изменения в результате отражения наблюдаются в интенсивности луча в целом, в степени его поляризации и повороте плоскости поляризации луча. Эти характеристики регистрируются экспериментально. Для одного и того же материала изменение эллиптичности поляризации и поворот плоскости поляризации однозначно связаны с толщиной поверхностной пленки, что позволяет проводить измерения толщины пленок. При этом может наблюдаться корреляция с концентрациями дефектов, примесей и другими особенностями пленок [125].

Толщину синтезированных пленок определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, погрешность определения углов поворота поляризатора, анализатора и плеч прибора $\pm 1^\circ$, погрешность измерения толщины пленки ± 1 нм, диапазон измеряемых толщин до 5000 нм). Для уточнения и подтверждения данных использовали спектральный эллипсометр «Эллипс-1891» [126], работающий по статической схеме в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм. Точность измерения эллипсометрических параметров $\delta\Psi = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$.

Для спектральной эллипсометрии расчет производили по модели Коши, предполагающей однослойную гладкую плёнку. Условием, определяющим правильность определения толщины плёнок, является сходимость экспериментальных и расчётных спектров, полученных в результате моделирования.

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – основной метод исследования морфологии и других свойств поверхности твердого тела с субнанометровым пространственным разрешением [127].

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Атомно-силовая микроскопия позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, изучаемая поверхность не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы растрового электронного микроскопа требуется вакуум, в то время как большинство режимов атомно-силовой микроскопии могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости.

Главным недостатком атомно-силовой микроскопии является отсутствие одновременной информации о всей поверхности. Кроме этого, к недостаткам следует отнести небольшой размер поля сканирования. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении [128].

В данном случае морфологию поверхности синтезированных образцов исследовали на приборе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT с кантилевером HA_NC Etalon в полуконтактном режиме. Минимальное время фиксированного

измерения в одной точке поверхности – 0.3 мс, размер области сканирования 1x1 мкм².

2.4.7 Измерение магнитных характеристик образцов

Основными параметрами, характеризующими магнитные материалы, являются намагниченность, коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость, а также форма петли гистерезиса.

Магнитные характеристики синтезированных нанопорошков феррита иттрия, допированного барием, определяли на вибрационном магнетометре (ВМА-1) при комнатной температуре. Для исследования образцы готовили следующим образом: взвешивали на аналитических весах пробы порошка феррита (для расчета магнитного момента на единицу массы), фиксировали его в трубочке таким образом, что размеры получившегося образца составляли 10x3 мм. При измерении плоскость образцов располагалась параллельно магнитному полю для минимизации размагничивающего фактора. Максимальная напряженность магнитного поля для данной установки составляет 800 кА/м.

Исследования магнитных характеристик наночастиц ферритов иттрия и лантана, допированных цинком и барием, проводили на вибрационном магнетометре VSM фирмы Lakeshore модель 7407 в полях до 1300 кА/м в азотном криостате. Навеску массой 15-30 мг запаковывали в микропакет из полиэтиленфталата. Размеры образцов не превышали 4 × 6 × 0.5 мм. Внешнее поле прикладывали в плоскости образца для минимизации влияния размагничивающего фактора. Измерение магнитных свойств осуществляли при температурах 300 и 100К.

Измерение магнитных характеристик порошков на вибрационном магнетометре основано на регистрации полезного сигнала ЭДС, возникающей в измерительных катушках, между которыми магнитный образец совершает гармонические колебания [118, 129].

Определение магнитных характеристик (намагниченность J , коэрцитивная сила H_c) гетероструктур $YFeO_3/Si$, синтезированных из геля, проводили на

магнитометре VSM с вибрирующим образцом фирмы Lakeshore, модель 7404 при комнатной температуре. При измерении плоскость образцов располагалась параллельно магнитному полю для минимизации размагничивающего фактора.

Выводы по главе

Таким образом, основным методом синтеза наночастиц на основе феррита иттрия и лантана был выбран метод совместного осаждения катионов в водном растворе с последующим термическим отжигом в муфельной печи.

Подводя итог рассмотрению используемых методов исследования синтезированных нанопорошков, можно отметить, что для корректного и полного определения размеров, структуры, состава и свойств нанопорошков необходимо учитывать данные всех методов. Это связано с особенностями подготовки проб, процесса измерения и анализа полученных результатов. В связи с этим в данной работе синтезированные наночастицы исследовали такими методами, как РФА (фазовый состав и размер частиц), ИКС (химический состав образцов), ПЭМ (размер и форма частиц), ТГА (температура фазообразовная), ЛРСМА, ААС (элементный состав), лазерная и спектральная эллипсометрия (толщина пленок), АСМ (морфология пленок), измерение магнитных свойств.

ГЛАВА 3. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ YFeO_3

3.1. Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$

Для синтеза феррита иттрия, допированного цинком, был выбран метод соосаждения, используемый для синтеза оксидных нанопорошков, который обладает рядом преимуществ: возможность управлять составом, размером и структурой получаемых материалов, химическая однородность продуктов, относительно низкая температура процесса и продолжительность термообработки, экономичность [130, 131]. Синтез осуществляли по методике, описанной в главе 2.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ (0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20), отожженные при 750°C в течение 60 мин., являются однофазными продуктами с орторомбической структурой, межплоскостные расстояния которой отличаются лишь незначительно от эталонной дифрактограммы для ортоферрита иттрия – YFeO_3 (номер карты 039 – 1489) [107] (рис. 3.1, табл. 3.1).

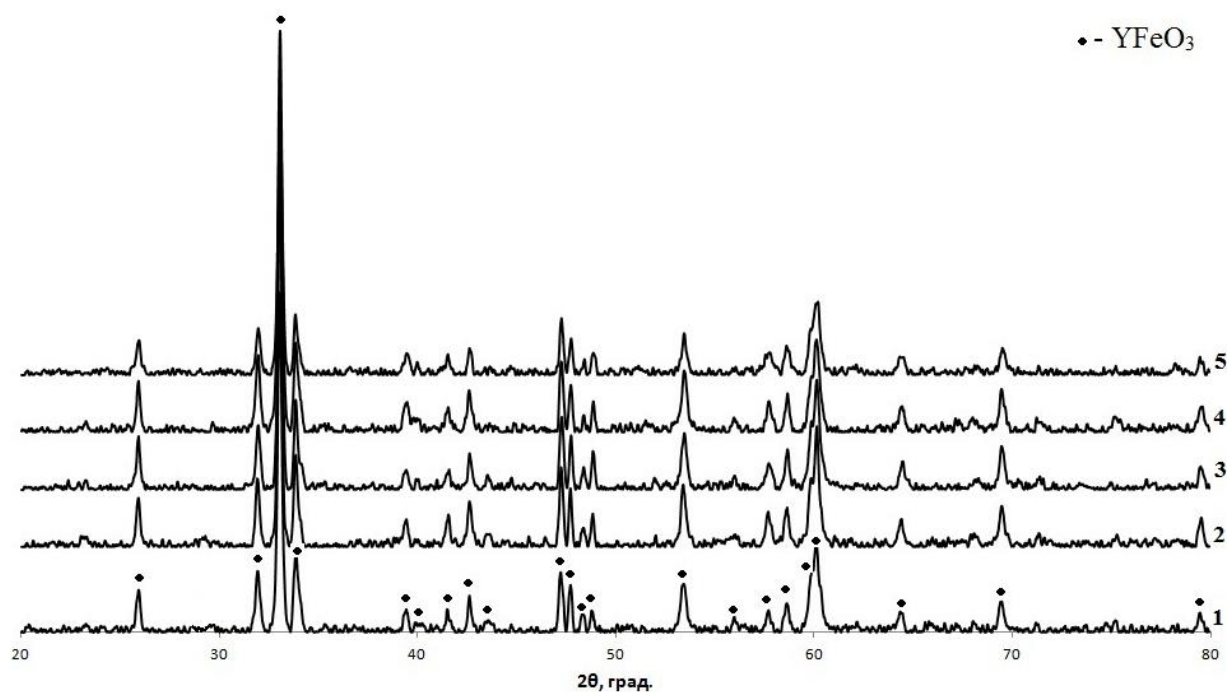


Рис. 3.1. Дифрактограммы образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин. 1- $x=0$; 2- $x=0.05$; 3- $x=0.1$; 4- $x=0.15$; 5- $x=0.2$.

Таблица 3.1. Результаты цифровой обработки дифрактограмм однофазных образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0.0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при 750°C в течение 1ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å).				
$x=0$	$x=0.05$	$x=0.1$	$x=0.15$	$x=0.2$
3.4318	3.4320	3.4314	3.4309	3.4304
2.7975	2.7980	2.7952	2.7964	2.7947
2.7058	2.7055	2.7043	2.7047	2.7042
2.6412	2.6426	2.6435	2.6413	2.6418
2.2832	2.2830	2.2828	2.2813	2.2796
2.2519	2.2510	2.2526	2.2636	2.2528
2.1717	2.1714	2.1706	2.1718	2.1714
2.1186	2.1178	2.1176	2.1184	2.1175
2.0725	2.0747	2.0754	-	-
1.9217	1.9210	1.9203	1.9205	1.9205
1.9041	1.9040	1.9030	1.9037	1.9034
1.8803	1.8791	1.8786	1.8777	1.8783
1.8641	1.8630	1.8619	1.8618	1.8616
1.7133	1.7135	1.7124	1.7120	1.7125
1.6409	1.6417	1.6404	1.6399	-
1.5962	1.5961	1.5950	1.5948	1.5956
1.5732	1.5733	1.5725	1.5725	1.5723
1.5389	1.5371	1.5369	1.5371	1.5383
1.4458	1.4456	1.4442	1.4448	1.4451
1.3522	1.3517	1.3515	1.3516	1.3508

1.2049	1.2045	1.2042	1.2044	1.2046
--------	--------	--------	--------	--------

При увеличении содержания допанта до $x=0.3$ и 0.4 формируется фазовая смесь $YFeO_3$ и $ZnFe_2O_4$ (номер карты 22-1012) [107] (рис.3.2, табл. 3.2).

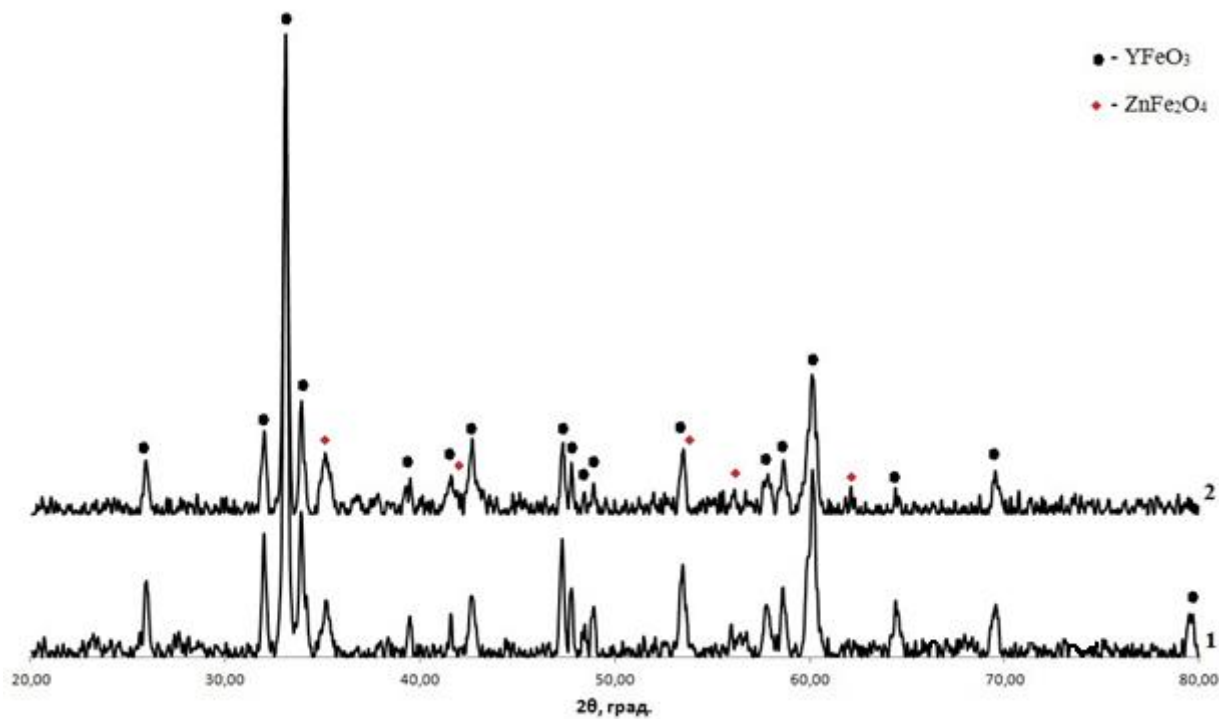


Рис. 3.2. Дифрактограммы образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при $750^\circ C$, 60 мин. 1- $x=0.3$; 2- $x=0.4$.

Таблица 3.2. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ ($x = 0.3; 0.4$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при $750^\circ C$ в течение 1ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å).		Фаза
$x=0.3$	$x=0.4$	
3.4322	3.4338	$YFeO_3$
2.7959	2.7967	$YFeO_3$
2.7052	2.7049	$YFeO_3$
2.6420	2.6416	$YFeO_3$
2.5500	2.5525	$ZnFe_2O_4$
2.2817	2.2820	$YFeO_3$
2.1705	-	$YFeO_3$
2.1177	2.1182	$YFeO_3, ZnFe_2O_4$
1.9207	1.9195	$YFeO_3$
1.9035	1.9029	$YFeO_3$
1.8776	1.8782	$YFeO_3$
1.8620	1.8637	$YFeO_3$
1.7128	1.7123	$YFeO_3, ZnFe_2O_4$
-	1.6298	$ZnFe_2O_4$
1.5941	1.5943	$YFeO_3$

1.5733	1.5727	YFeO ₃
1.5379	1.5380	YFeO ₃
1.4927	1.4940	ZnFe ₂ O ₄
1.4444	1.4455	YFeO ₃
1.3515	1.3512	YFeO ₃
1.2044	-	YFeO ₃

По мере возрастания содержания цинка ($x > 0.2$) область гомогенности нарушается и выделяются новые фазы (рис. 3.2).

Расчет параметров элементарных ячеек нанокристаллов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ по результатам РФА показал незначительное уменьшение параметров b и c по сравнению с недопированным ферритом иттрия (табл. 3.3). Кроме того, увеличение содержания допанта в составе образцов вызывает незначительное уменьшение объема элементарной ячейки, это приводит к увеличению орторомбического искажения решетки перовскита YFeO₃.

Таблица 3.3. Параметры элементарных ячеек нанокристаллов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 750°C в течение 60 мин.

Параметры ячейки, Å	Содержание допанта, x				
	0	0.05	0.1	0.15	0.2
a	5.287	5.287	5.285	5.283	5.287
b	5.593	5.594	5.592	5.590	5.589
c	7.620	7.612	7.613	7.619	7.615
Объем, Å ³	225.37	225.14	225.04	225.07	225.07

Следует отметить очень незначительное отклонение параметров элементарной ячейки нанокристаллов на основе феррита иттрия при допировании цинком по сравнению с чистым YFeO₃, что свидетельствует о более сложном характере локализации допирующей примеси, чем замещение ионов Y³⁺ на ионы Zn²⁺ в решётке феррита иттрия, которое должно было привести к значительным изменениям параметров элементарной ячейки. Замещение 20% ионов Y³⁺ на ионы Zn²⁺ в позиции иттрия маловероятно не только из-за больших различий в их ионных радиусах ($r(\text{Zn}^{2+})=0.74\text{Å}$, $r(\text{Y}^{3+})=0.90\text{Å}$ [39]), но и из-за существенного предпочтения тетраэдрического окружения ионов Zn²⁺ [132], вследствие необходимости компенсации заряда в случае замещения ионов Y³⁺ на ионы Zn²⁺, а

любая схема компенсации заряда в данном случае приводит к образованию тех или иных дефектов в структуре феррита иттрия, т.е. требует дополнительных энергетических затрат.

Более вероятно в данном случае схема допирования феррита иттрия цинксодержащим компонентом, при которой значительная часть допанта локализуется в форме аморфного оксида цинка на поверхности наночастиц основного компонента, образуя структуру типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка», как это наблюдалось, например, в аналогичных случаях в работах [89, 133, 134]. Слабое диффузное рассеяние на малых углах свидетельствует о присутствии в исследованных материалах наряду с кристаллическими фазами небольшого количества вещества в рентгеноаморфном состоянии. По мере возрастания содержания цинка ($x > 0.2$) выделяется шпинельная фаза $ZnFe_2O_4$ (рис. 3.2); таким образом, предел допирования феррита иттрия цинком до выделения второй фазы составляет $x=0.2$.

Результаты элементного анализа подтверждают наличие катионов допанта в составе нанопорошков (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Результаты элементного анализа образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при $750^\circ C$ в течение 60 мин.

Номинальный состав образцов, x	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов, x
	Y	Zn	Fe	O	
0.05	18.33	0.89	18.98	58.55	0.046
0.1	17.63	1.87	19.54	60.27	0.096
0.15	16.42	2.38	19.05	59.97	0.126
0.2	15.05	3.27	18.72	59.80	0.179

В процессе термического отжига происходит двухстадийное разложение гидроксидов иттрия, железа и цинка, с последующим образованием феррита иттрия. Выделение аморфной фазы ZnO на поверхности кристаллического ядра возможно за счет неполного встраивания катионов цинка в решетку феррита

иттрия. Увеличение количества вводимого допанта приводит к выделению кристаллической фазы феррита цинка.

ПЭМ-изображения исследуемых образцов свидетельствуют об округлой форме синтезированных частиц. У некоторых частиц наблюдается форма, характерная для агломератов (рис. 3.3).

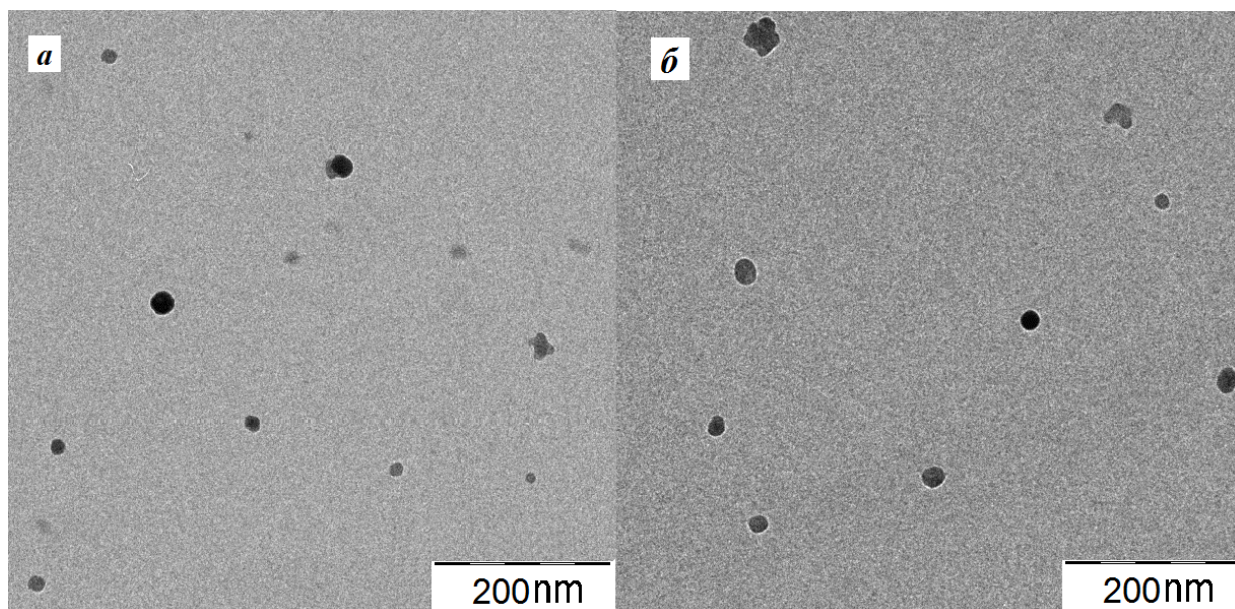


Рис. 3.3. ПЭМ-изображения порошков состава $YFeO_3$ (а) и $0.8YFeO_{3-\delta} : 0.2Zn^{2+}$ (б) после отжига при $750^\circ C$ в течение 60 мин.

Разброс размеров частиц по данным ПЭМ-изображений, представленным на рис. 3.3, как для допированных, так и недопированных частиц феррита иттрия варьируется от 10 до 50 нм. Небольшая выборка наночастиц не позволяет построить гистограмму распределения по размерам. Реально, в исследуемых нанопорошках могут быть и существенно большие частицы, которые не попадают в поле наблюдений из-за особенностей подготовки образцов для ПЭМ-анализа, на что, например, обращалось внимание в работе [135]. В подобных случаях необходимо ориентироваться на методы, позволяющие получить усреднённые данные по большой выборке частиц. К таким методам можно отнести определение среднего размера кристаллитов по данным об уширении линий рентгеновской дифракции с использованием расчётов по формуле Шеррера (см. гл. 2). Результаты таких расчётов приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Средний диаметр частиц $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ с содержанием цинка x от 0 до 0.2 после отжига при 750°C в течение 60мин.

Метод определения	D_{cp} , нм				
	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.15$	$x = 0.2$
Метод Шеррера	60 ± 6	89 ± 4	88 ± 3	67 ± 7	50 ± 4
ПЭМ	26 ± 5	25 ± 5	22 ± 5	24 ± 5	22 ± 5

Полученные данные показывают немонотонный характер зависимости D_{cp} от содержания допанта (табл. 3.5). Наблюдающаяся тенденция к уменьшению средних размеров кристаллитов с увеличением содержания допанта, по-видимому, определяется блокированием роста зерен феррита иттрия при его термообработке образовавшейся на поверхности наночастиц аморфной оболочкой, обогащенной цинксодержащим компонентом, как это наблюдалось в подобных случаях в работах [89, 133]. Отличия D_{cp} рассчитанных по формуле Шеррера и ПЭМ обусловлены особенностями самих методов: первый позволяет определить средний размер кристаллов во всем образце, а электронная микроскопия – локальный визуальный метод, отражающий лишь часть частиц, представляющих собой совокупность отдельных кристаллов.

В литературе описаны примеры изменения физико-химических свойств материалов с уменьшением размера частиц и с добавлением допирующих компонентов [32, 34-37]. Для установления зависимости магнитных характеристик образцов от содержания допанта нанопорошки состава $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ при x , меняющихся от 0 до 0.4, исследовали на вибрационном магнитометре.

На рис. 3.4 и 3.5 представлены полевые зависимости намагниченности синтезированных образцов феррита иттрия, допированного цинком, измеренные в полях до 1250 кА/м при температурах 300 и 100К, соответственно.

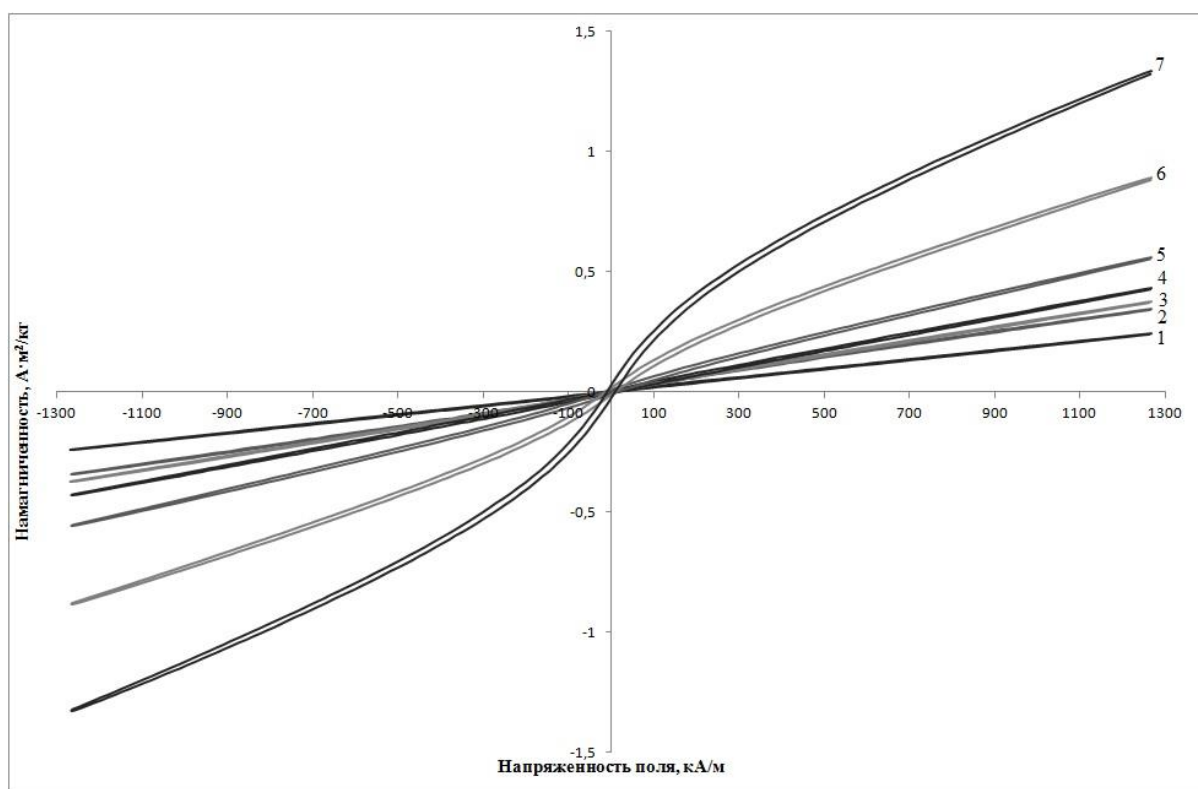


Рис. 3.4. Полевая зависимость намагниченности образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ при 300К (отжиг при 750°C, 60 мин.) 1- $x=0$, 2- $x=0.05$, 3- $x=0.1$, 4- $x=0.15$, 5- $x=0.2$, 6- $x=0.3$, 7- $x=0.4$.

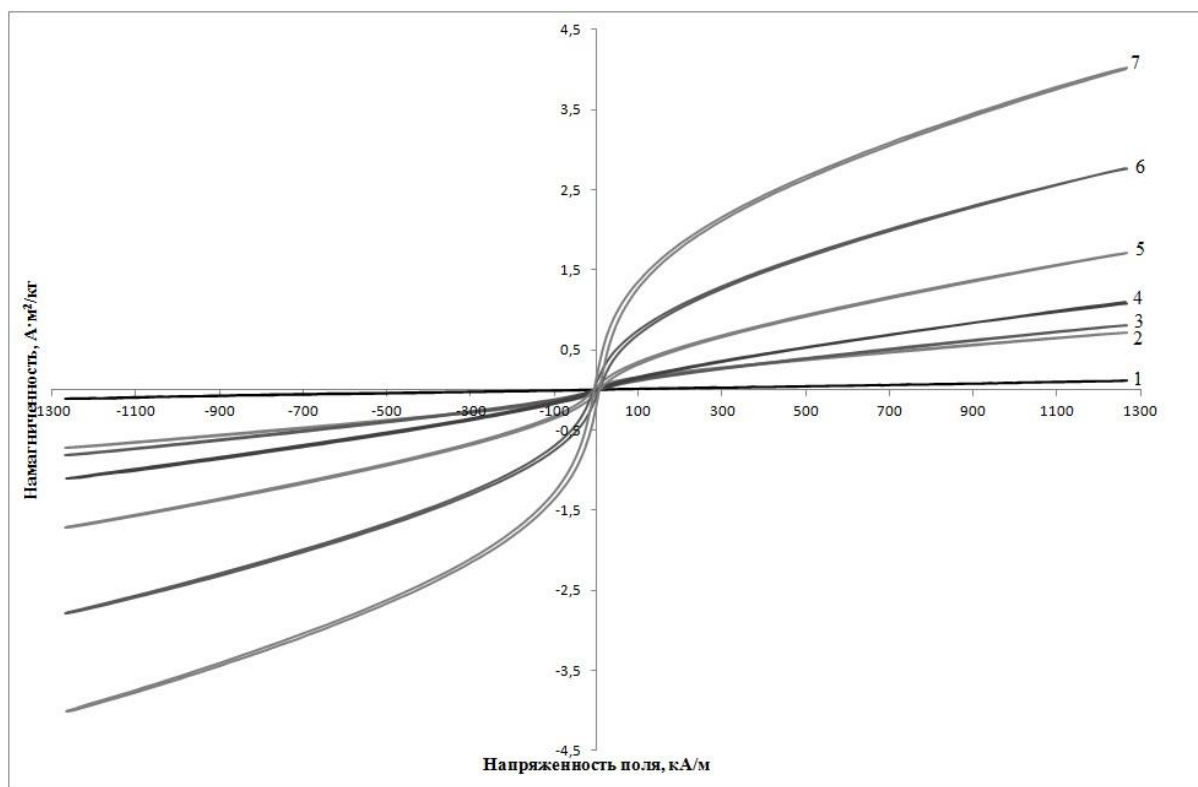


Рис. 3.5. Полевая зависимость намагниченности образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ при 100К (отжиг при 750°C, 60 мин.) 1- $x=0$, 2- $x=0.05$, 3- $x=0.1$, 4- $x=0.15$, 5- $x=0.2$, 6- $x=0.3$, 7- $x=0.4$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. С увеличением содержания цинка в образцах на основе феррита иттрия их удельная намагниченность в поле 1250 кА/м возрастает от 0.242 А·м²/кг для $x=0$ до 0.556 А·м²/кг для $x=0.2$ (при $T=300\text{K}$) (рис. 3.5). Введение цинксодержащего допанта увеличивает не только намагниченность, но и магнитную восприимчивость образцов. Наличие в образцах шпинельной фазы феррита цинка вызывает увеличение удельной намагниченности до 1.327 А·м²/кг для $x=0.4$ при $T=300\text{K}$ (табл. 3.6). Охлаждение исследуемых проб до 100К приводит к уменьшению J для недопированного образца (такое поведение характерно для скомпенсированных антиферромагнетиков) [136] и увеличению удельной намагниченности для допированных цинксодержащим компонентом образцов (табл. 3.6, рис. 3.4-3.5).

Таблица 3.6. Магнитные характеристики образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ (осадитель – водный раствор аммиака, отжиг при 750°C, 60 мин), измеренные при 300 и 100К

Содержание допанта, x	ОКР, нм	J (300К), А·м ² /кг	H_c (300К) кА/м	J (100 К), А·м ² /кг	H_c (100К) кА/м
0	60 ± 6	0.242	11.45	0.113	21.30
0.05	89 ± 4	0.340	11.26	0.714	6.85
0.1	88 ± 3	0.369	10.55	0.809	7.21
0.15	67 ± 7	0.426	16.28	1.079	7.13
0.2	50 ± 4	0.556	14.45	1.703	6.65
0.3	-	0.882	11.38	2.752	6.29
0.4	-	1.327	9.47	4.007	6.25

Таким образом, допирование феррита иттрия цинком приводит к изменению магнитных свойств. Присутствие в пробах второй фазы ZnFe_2O_4 повышает удельную намагниченность по сравнению с однофазными продуктами. Следовательно, регулируя количество цинксодержащего допанта в нанопорошках на основе феррита иттрия, можно получать наноматериалы с различными магнитными свойствами.

В связи с тем, что выделение фазы феррита цинка со структурой шпинели в образцах со степенью допирования $x \geq 0.3$ вызывает увеличение удельной

намагниченности и коэрцитивной силы, т.е. усиление ферромагнитного характера материала, для наиболее точной оценки влияния примесной фазы на свойства синтезированных образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ были синтезированы нанопорошки ZnFe_2O_4 методом совместного осаждения и исследованы магнитные свойства.

3.2. Состав и свойства нанопорошков ZnFe_2O_4 со структурой шпинели

Феррит цинка со структурой шпинели при комнатной температуре проявляет свойства парамагнетика, только при понижении температуры до 9.5К обнаруживается антиферромагнитное упорядочение материала [17]. Однако свойства нанопорошков зависят как от размера частиц, так и от предыстории реагентов. В целях минимизации различий в методике синтеза феррита цинка и исследованных наноматериалов состава $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ формирование нанопорошков ZnFe_2O_4 осуществляли методом совместного осаждения с использованием водного раствора аммиака с последующим термическим отжигом (см. главу 2).

Результаты ТГА (рис.3.6) показывают потерю массы главным образом в диапазоне температур 30 - 500°C, что соответствует эндотермическим пикам на кривой ДСК при 116.31°C и 159.71°C, так как разлагаются $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. От 300°C до 600°C была зарегистрирована небольшая потеря массы. Поэтому отжиг образцов ZnFe_2O_4 осуществляли при температуре от 600°C. Результаты РФА при разных температурах показаны на рис. 3.7.

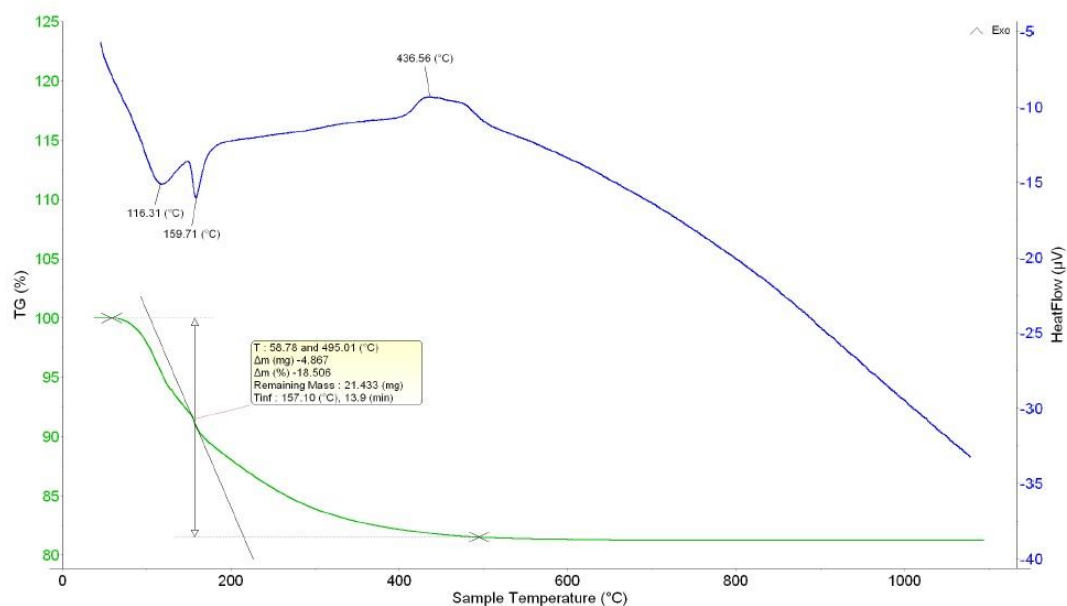


Рис. 3.6. Термогравиметрический анализ образца ZnFe_2O_4

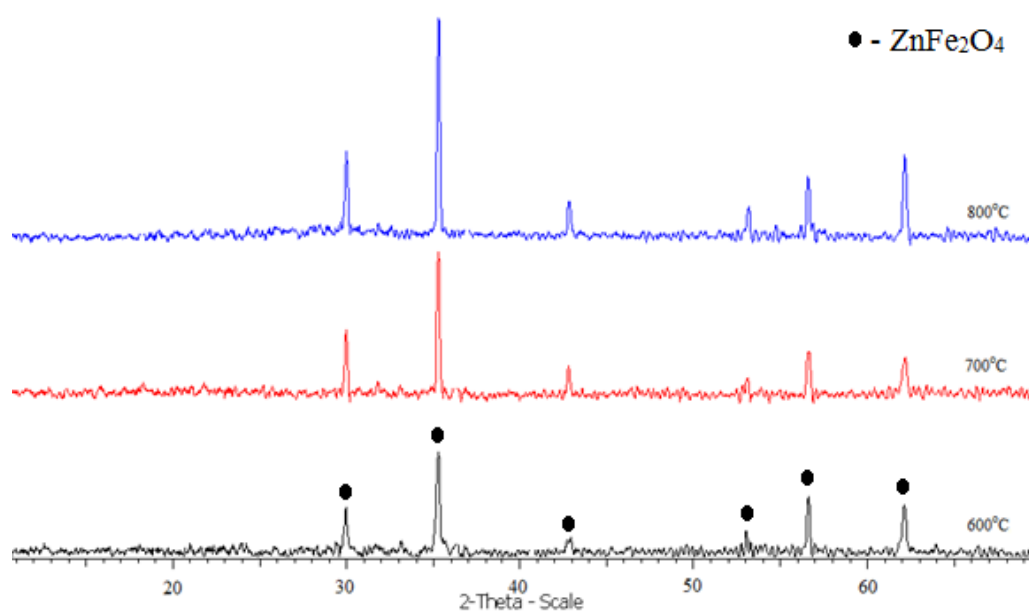


Рис. 3.7. Рентгеновские дифрактограммы порошка ZnFe_2O_4 , синтезированного методом соосаждения, после отжига при температурах 600, 700 и 800 °C в течение 2 ч.

Дифрактограммы образцов ZnFe_2O_4 , отожженных при 600 °C, 700 °C и 800 °C в течение 2 часов, показывают, что синтезированные нанопорошки представляют собой однофазные продукты со структурой шпинели ZnFe_2O_4 (№ 01-087-1230) [107]. Однако увеличение интенсивности пиков, а также небольшое уширение показали, что кристаллизация улучшается при повышении температуры.

Отмечается рост размера кристаллов в соответствии с уравнением Шеррера при увеличении $t_{отж}$ (табл. 3.7).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, отожженного при 700°C , показывают, что размер зерен находится в диапазоне 30-50 нм, что соответствует данным РФА. Кроме того, на полученных изображениях наблюдается агломерация частиц (рис. 3.8).

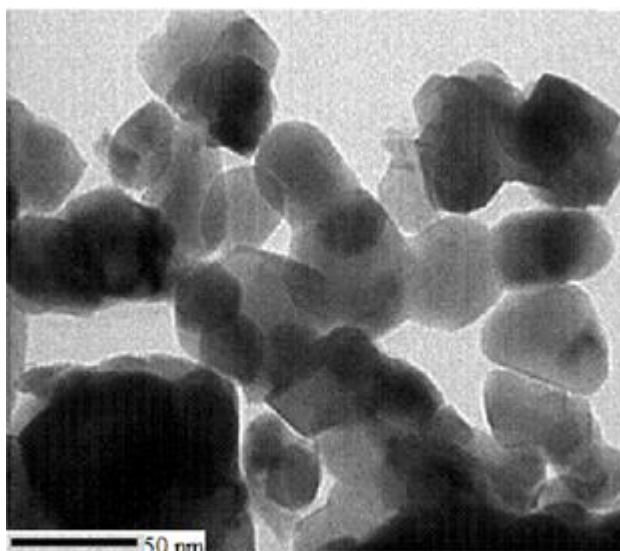


Рис. 3.8. ПЭМ-изображение порошка ZnFe_2O_4 , синтезированного методом соосаждения, после отжига при температуре 700°C в течение 2 ч.

Исследование магнитных свойств образцов феррита цинка (рис. 3.9, табл. 3.7), отожженных при различных температурах, показало уменьшение намагниченности и коэрцитивной силы при увеличении температуры отжига. Это может быть вызвано тем, что повышение $t_{отж}$ приводит к росту размера кристаллитов, что сопровождается снижением магнитных характеристик.

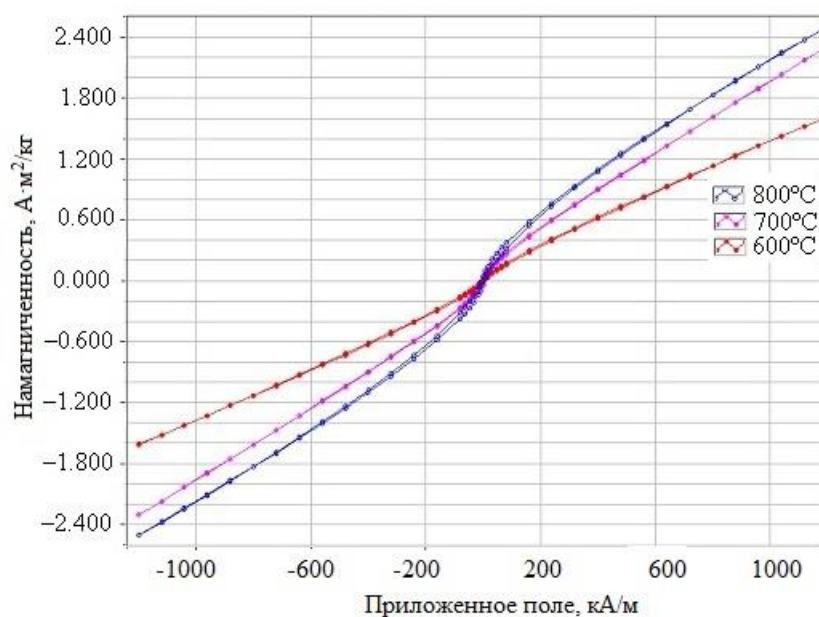


Рис. 3.9. Полевые зависимости намагниченности нанокристаллических порошков ZnFe_2O_4 , синтезированных методом соосаждения

Таблица 3.7. Магнитные свойства нанопорошков ZnFe_2O_4

Температура отжига, °С	ОКР, нм	Остаточная намагниченность при $H = 0$ (M_r), $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	Намагниченность при максимальном поле (M), $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила H_c , кА/м
600	34	0.435	2.507	5.56
700	36	0.218	2.306	4.82
800	39	0.152	1.617	2.97

Наночастицы ZnFe_2O_4 , полученные методом соосаждения, характеризуются низкими величинами остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, узкой петлей гистерезиса и не достигают магнитного насыщения в поле 1200 кА/м. Таким образом, синтезированные материалы являются магнитномягкими ферромагнетиками и могут быть использованы для изготовления магнитных сердечников. Полученные результаты позволяют объяснить увеличение магнитных характеристик нанопорошков на основе ортоферрита иттрия, содержащих шпинельную фазу ZnFe_2O_4 увеличением ферромагнитной составляющей образцов по сравнению с однофазными образцами $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ (см. табл. 3.6).

3.3 Состав, структура и свойства нанокристаллических порошков (1-x)YFeO_{3-δ} : xBa²⁺

Образцы феррита иттрия, допированного барием, синтезировали методом соосаждения, описанным в главе 2.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.10, табл. 3.8), образцы ферритов предполагаемых составов (1-x)YFeO_{3-δ} : xBa²⁺ (x = 0; 0.05; 0.10), отожженные при 750°C в течение 60 мин., являются однофазными продуктами и имеют орторомбическую структуру, межплоскостные расстояния которой отличаются лишь незначительно от таковых, следующих из эталонной дифрактограммы для ортоферрита иттрия – YFeO₃ (номер карты 039 – 1489) [107]. Отсутствие в образцах примесных фаз косвенно свидетельствует о допировании феррита иттрия барием.

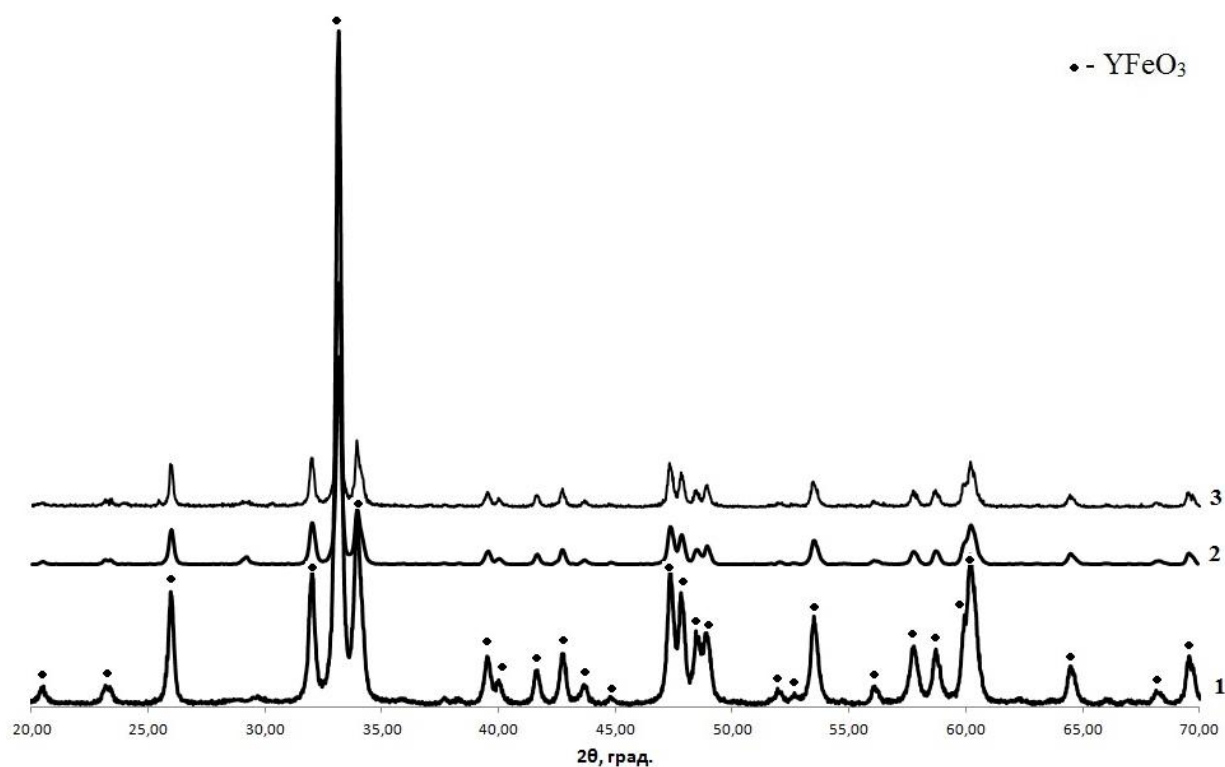


Рис. 3.10. Рентгеновские дифрактограммы образцов (1-x)YFeO_{3-δ} : xBa²⁺, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 750°C в течение 60 мин: 1 – x=0; 2 – x=0.05; 3 – x=0.1.

Таблица 3.8. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}$: $x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.1$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при 750°C в течение 1ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å).			Фаза
$x=0$	$x=0.05$	$x=0.1$	
4.3394	4.3275	-	YFeO_3
3.8247	3.8376	3.8392	YFeO_3
3.4279	3.4249	3.4297	YFeO_3
2.7943	2.7929	2.7970	YFeO_3
2.7017	2.7001	2.7029	YFeO_3
2.6371	2.6390	2.6412	YFeO_3
2.2792	2.2779	2.2801	YFeO_3
2.2514	2.2515	2.2530	YFeO_3
2.1685	2.1672	2.1692	YFeO_3
2.1151	2.1146	2.1162	YFeO_3
2.0730	2.0704	2.0712	YFeO_3
1.9177	1.9184	1.9202	YFeO_3
1.9017	1.9004	1.9016	YFeO_3
1.8775	1.8764	1.8785	YFeO_3
1.8602	1.8603	1.8622	YFeO_3
1.7536	1.7576	1.7582	YFeO_3
1.7107	1.7116	1.7131	YFeO_3
1.6385	1.6389	1.6395	YFeO_3
1.5942	1.5951	1.5959	YFeO_3
1.5714	1.5715	1.5727	YFeO_3
1.5364	1.5427	1.5434	YFeO_3
1.5331	1.5354	1.5361	YFeO_3
1.4433	1.4440	1.4450	YFeO_3
1.3732	1.3739	1.3753	YFeO_3
1.3500	1.3505	1.3513	YFeO_3

При увеличении степени допирования до $x = 0.15$ идентифицирована смесь двух фаз YFeO_3 и Y_2O_3 (рис. 3.11, табл. 3.9). Дальнейшее повышение содержания допанта до $x = 0.2$ вызывает формирование многофазного продукта, содержащего кроме основной фазы – YFeO_3 примеси Y_2O_3 (номер карты 43 – 1036), BaFe_2O_4 (номер карты 46 – 0113) [107].

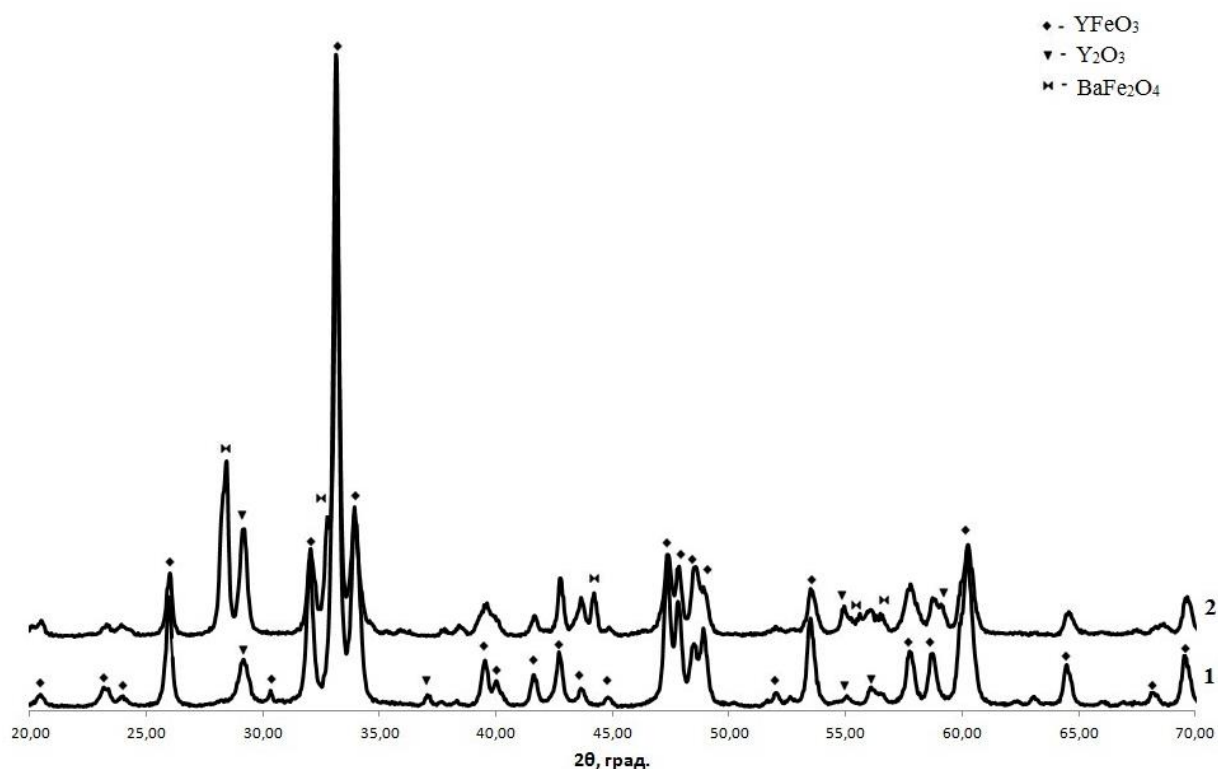


Рис. 3.11. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 750°C в течение 60 мин: 1 – $x=0.15$; 2 – $x=0.2$.

Таблица 3.9. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0.15; 0.2$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при 750°C в течение 1 ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å).		Фаза
$x=0.15$	$x=0.2$	
4.3440	4.3341	YFeO ₃
3.8288	-	YFeO ₃
3.4316	3.4453	YFeO ₃
-	3.1521	BaFe ₂ O ₄
-	3.1339	BaFe ₂ O ₄
3.0620	3.0615	Y ₂ O ₃
2.7965	2.7920	YFeO ₃
-	2.7332	BaFe ₂ O ₄
-	2.7051	BaFe ₂ O ₄
2.7038	2.7017	YFeO ₃
2.6392	2.6458	YFeO ₃
-	2.6313	YFeO ₃
2.4251	-	Y ₂ O ₃
-	2.3809	YFeO ₃
2.2807	2.2774	YFeO ₃
2.2533	-	YFeO ₃
2.1699	2.1685	YFeO ₃

2.1169	2.1144	YFeO ₃
2.0729	2.0733	YFeO ₃
-	2.0488	BaFe ₂ O ₄
2.0227	-	YFeO ₃
1.9203	1.9189	YFeO ₃
1.9023	1.9012	YFeO ₃
1.8778	1.8757	YFeO ₃
1.8624	1.8623	YFeO ₃
1.7580	-	YFeO ₃
1.7130	1.7115	YFeO ₃
1.6679	1.6713	Y ₂ O ₃
-	1.6520	BaFe ₂ O ₄
1.6397	1.6373	YFeO ₃
1.6293	1.6308	Y ₂ O ₃
1.5961	1.5963	YFeO ₃
1.5725	1.5705	YFeO ₃
-	1.5619	Y ₂ O ₃
1.5374	1.5364	YFeO ₃
1.4447	1.4432	YFeO ₃
1.3750	1.3683	YFeO ₃
1.3511	1.3499	YFeO ₃
1.3202	1.3212	YFeO ₃
1.2625	1.2638	YFeO ₃
-	1.2585	YFeO ₃
1.2198	-	YFeO ₃
1.2037	1.2034	YFeO ₃

Таким образом, максимальная степень допирования YFeO₃ катионами Ba²⁺ составляет $x = 0.1$, т.к. по мере возрастания содержания бария ($x > 0.1$) область гомогенности нарушается и выделяются новые фазы. Из рис. 3.10-3.11 видно, что по мере увеличения содержания ионов бария наблюдается смещение положения дифракционных максимумов.

Результаты расчета параметров кристаллической решетки нанопорошков феррита иттрия, допированного барием, по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения UnitCellWin, представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Параметры элементарных ячеек нанокристаллов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при $750^{\circ}C$ в течение 60мин.

Параметры ячейки, Å	Содержание допанта, x		
	0	0.05	0.1
a	5.280	5.278	5.282
b	5.585	5.589	5.593
c	7.612	7.599	7.604
Объем, Å ³	224.500	224.241	224.729

Из табл. 3.10 следует, что с ростом содержания бария изменяются параметры ячейки: параметр a для образцов $0.95YFeO_{3-\delta} : 0.05Ba^{2+}$ и $0.9YFeO_{3-\delta} : 0.1Ba^{2+}$ увеличивается по сравнению с $YFeO_3$, а b и c практически не изменяются. Аналогичная закономерность имела место и в случае замещения иттрия лантаном в ортоферрите $YFeO_3$ [32] и связана с тем, что ионный радиус Ba^{2+} ($r(Ba^{2+}) = 0.135$ нм) больше, чем у Y^{3+} ($r(Y^{3+}) = 0.09$ нм) [39], в силу этого при замещении иттрия барием происходит искажение кристаллической решетки.

Согласно результатам локального рентгеноспектрального микроанализа, в состав образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ входит барий, причем по мере увеличения концентрации ионов бария в исходных растворах их содержание в образцах $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ соответственно возрастает (табл. 3.11).

Таблица 3.11. Результаты ЛРСМА образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при $750^{\circ}C$ в течение 60мин.

Номинальный состав образцов, x	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов, x
	Y	Ba	Fe	O	
0.05	19.21	0.26	20.98	59.43	0.03
0.1	15.67	0.65	20.54	63.06	0.08

Из табл. 3.11 следует, что реальное содержание каждого элемента в полученных образцах довольно близко к их номинальному составу.

Согласно правилу Гольдшмидта, для образования широких по составу областей гомогенности твердых растворов при температурах, далеких от

температур плавления компонентов, разница Δr в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15%, т.е. отношение $\Delta r/r \leq 15\%$ (r – меньший радиус) [137]. В нашем же случае разница превышает допустимую норму:

$$\text{Ba}^{2+} - \text{Y}^{3+}: \frac{r(\text{Ba}^{2+}) - r(\text{Y}^{3+})}{r(\text{Y}^{3+})} = \frac{0.45}{0.9} \cdot 100\% = 50\%$$

В работе [138] при допировании барием нанопорошка феррита европия разница в ионных радиусах замещающих друг друга ионов также превышает 15%:

$$\text{Ba}^{2+} - \text{Eu}^{3+}: \frac{r(\text{Ba}^{2+}) - r(\text{Eu}^{3+})}{r(\text{Eu}^{3+})} = \frac{0.4}{0.95} \cdot 100\% = 42\%$$

Образцы составов $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) были синтезированы цитратным методом. Они, согласно данным РФА, не являлись однофазными продуктами. В нашем случае при еще большей разнице в ионных радиусах удалось получить однофазный продукт, с максимальной степенью замещения иттрия барием $x = 0.1$. В работе [138] продукт получен многофазный, а значит, его свойства будут плохо контролироваться и воспроизводиться.

Установить форму и распределение частиц по размерам можно методом просвечивающей электронной микроскопии, которая является локальным визуальным методом.

По результатам ПЭМ (рис 3.12) видно, что недопированные образцы YFeO_3 имеют форму частиц, близкую к сферической, некоторые частицы имеют выросты, наблюдается незначительная агломерация. Распределение частиц феррита иттрия по размерам следующее: 50% частиц имеют размер от 10 до 20 нм, 25% - от 21 до 30 нм, 11.7% - 31-40 нм, 6.7% - 41-50 нм и 3.3% частиц размером 51-60 нм. Средний диаметр кристаллитов составляет 17 ± 4 нм, что незначительно отличается от недопированного образца YFeO_3 , синтезированного с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака, $D_{cp} = 26 \pm 5$ (см. рис. 3.3). Различия могут быть связаны с особенностями метода просвечивающей электронной микроскопии, который является локальным методом и показывает

лишь часть кристаллитов, а также на размер и форму нанопорошков влияют условия синтеза (выбор осадителя), как было показано в работе [135].

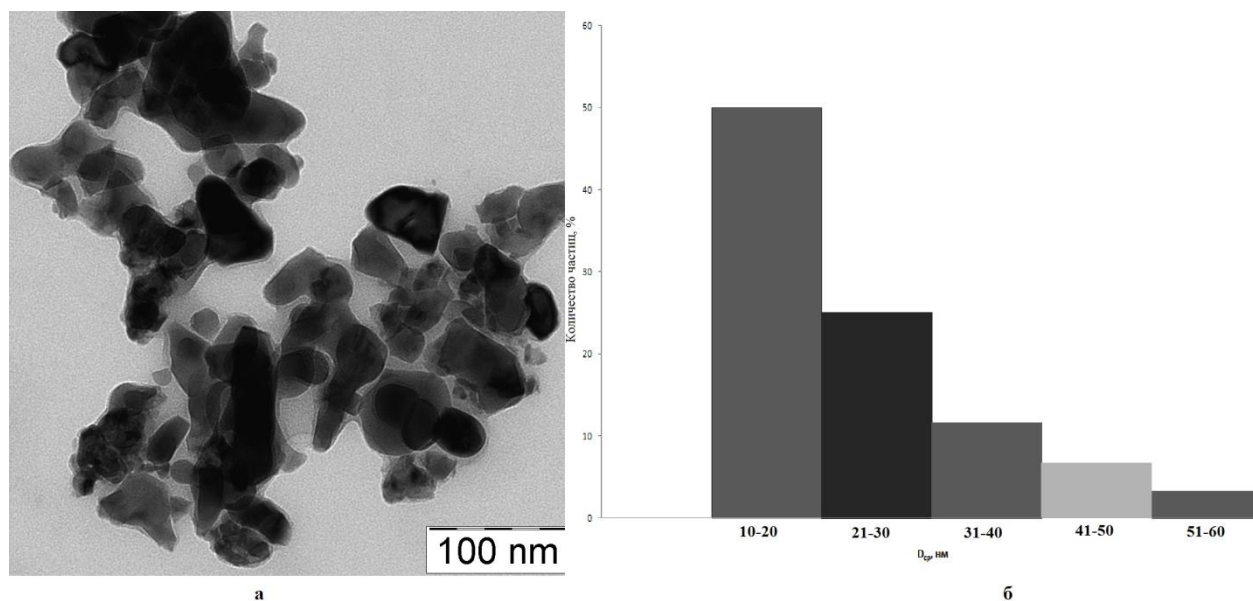


Рис. 3.12. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка YFeO_3 после отжига при 750°C в течение 60 мин.

На рис. 3.13 представлены ПЭМ-изображения порошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x=0.05, 0.1$), полученных методом совместного осаждения. Размер частиц $0.95\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Ba}^{2+}$ варьирует от 10 до 80 нм (рис. 3.13, а). Большая часть кристаллитов имеет средний диаметр в диапазоне 20 – 40 нм. Наночастицы соединены между собой с образованием агломератов частиц, некоторые образуют сrostки по граням.

Для частиц образца состава $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ (см. рис. 3.13, б) характерен средний диаметр 34 ± 3 нм. На снимке видны крупные агломераты, образование которых может быть связано с недостаточной степенью предварительного диспергирования. Из рис. 3.13 видно, что частицы имеют разную форму: приблизительно округлую, округлую со слабо выраженной огранкой и полиэдрическую. Форма наночастиц в основном отличается от шарообразной.

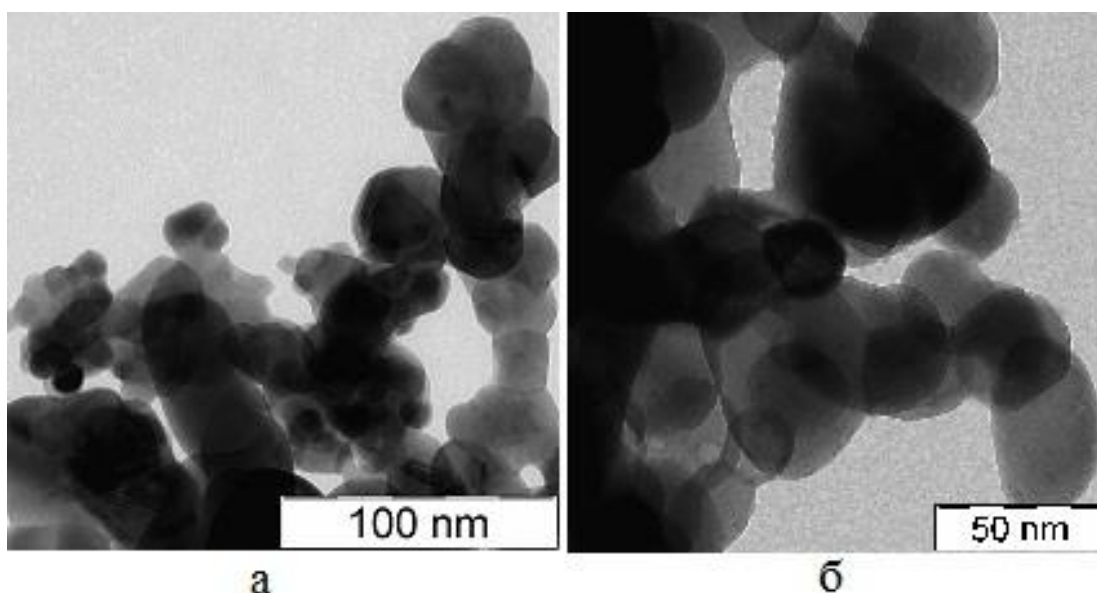


Рис. 3.13. ПЭМ-изображения порошков $0.95\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Ba}^{2+}$ (а) и $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ (б) после отжига при 750°C в течение 60 мин.

Определение размера частиц нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ по формуле Шеррера (см. гл. 2) и просвечивающей электронной микроскопии дало следующие результаты (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Средний диаметр нанокристаллов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ с содержанием бария x от 0 до 0.1 после отжига при 750°C в течение 60 мин.

Метод определения	$D_{\text{ср}}$, нм		
	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.10$
Метод Шеррера	30 ± 2	50 ± 1	55 ± 5
ПЭМ	17 ± 4	35 ± 5	34 ± 3

По данным рентгеновской дифракции, при увеличении x от 0 до 0.1 средний диаметр нанокристаллов изменяется от 30 на до 55 нм. Тенденция к образованию более крупных кристаллитов при повышении степени допирования наблюдается и по данным ПЭМ. Метод просвечивающей электронной микроскопии даёт изображения исследуемых порошков. Однако сложность получения большой выборки отдельно расположенных наночастиц затрудняет сравнение одного образца с другим по среднему размеру частиц в случаях, когда разница в этих размерах незначительна. Поэтому выявление зависимости размера полученных

частиц от степени замещения иттрия барием только по данным этого метода весьма проблематично.

Известно, что уменьшение размера частиц ферритов до нанометрового диапазона приводит к изменению их физико-химических свойств. Для установления зависимости магнитных характеристик образцов от степени допирования (и от размера частиц) нанопорошки феррита иттрия, допированного барием, исследовали на вибрационном магнетометре (ВМА-1).

Наноразмерный ортоферрит иттрия, синтезированный методом соосаждения, является магнитномягким ферромагнетиком с величиной коэрцитивной силы $H_c = 4.7$ кА/м (рис. 3.14). Характерно, что в полях до 640 кА/м магнитное насыщение порошка не наблюдается. Удельная намагниченность (J) в поле 640 кА/м составляет 0.1 А·м²/кг, что сопоставимо с результатами, полученными для образца $YFeO_3$, синтезированного с использованием водного раствора аммиака в качестве осадителя (см. рис. 3.4), а также с работами [29, 37].

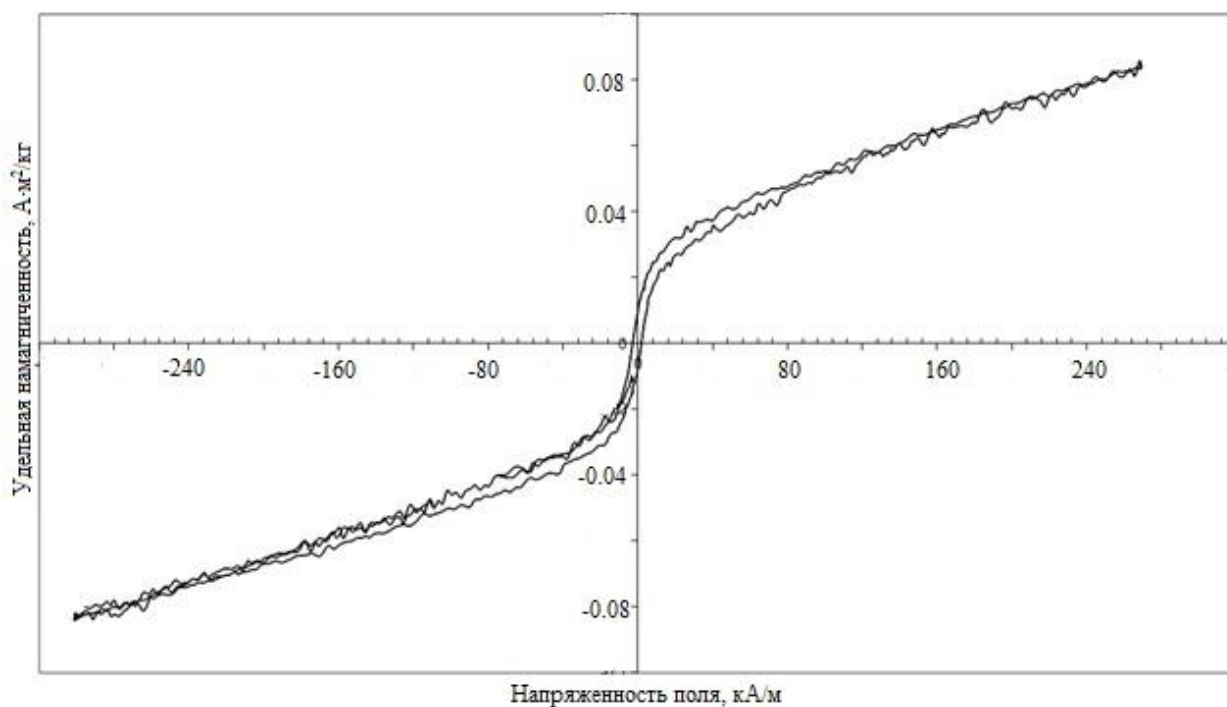


Рис. 3.14. Полевая зависимость намагниченности образца $YFeO_3$, синтезированного методом соосаждения, после отжига при 750°C , 60 мин.

При допировании ортоферрита иттрия барием со степенью замещения $x = 0.05$ наблюдается качественный переход от магнитномягкого материала к магнитножесткому. Происходит значительное увеличение H_c до 254.7 кА/м.

Одновременно увеличивается намагниченность материала до $0.4 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (рис. 3.15). Широкая форма петли гистерезиса свидетельствует о формировании магнитножесткого материала.

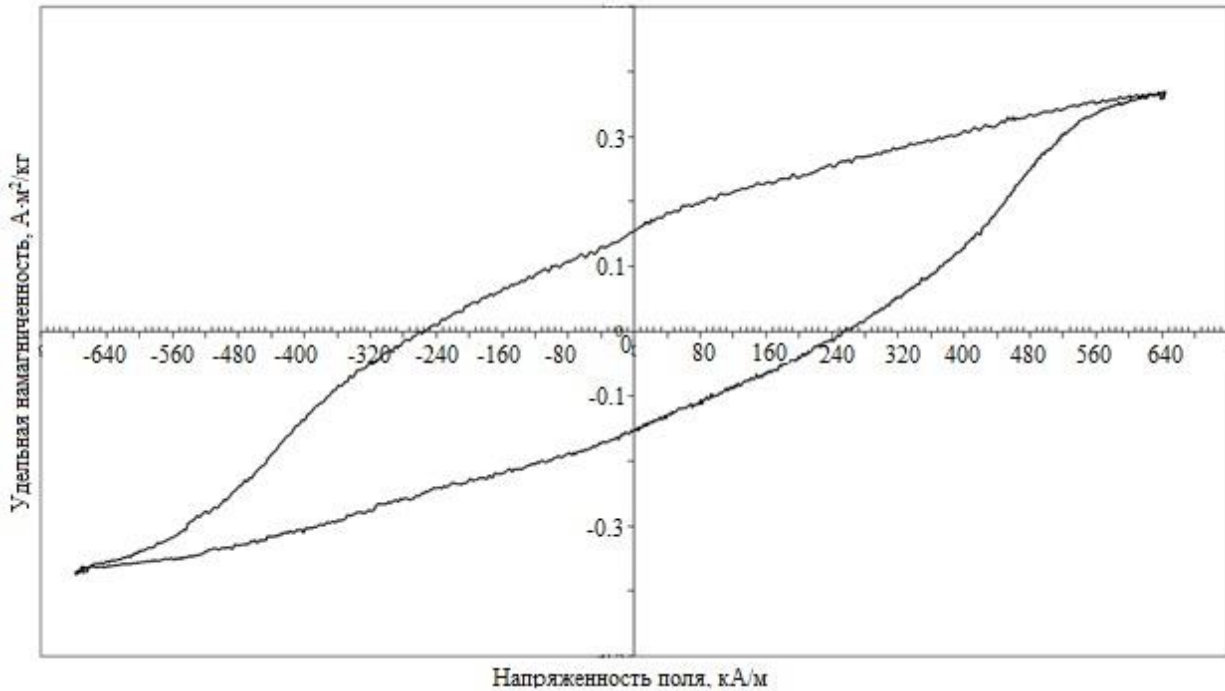


Рис. 3.15. Полевая зависимость намагниченности образца $0.95\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Ba}^{2+}$, синтезированного методом соосаждения, после отжига при 750°C , 60 мин.

При степени замещения $x = 0.1$ изменяется характер петли гистерезиса (рис. 3.16). Объяснить такое изменение можно, предположив, что в исследуемом образце $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ существуют две магнитные фазы, одна из которых магнитномягкая, а другая магнитножесткая. Таким образом, при переключении поля доменная структура магнитномягкой фазы перестраивается по полю при меньшей напряженности магнитного поля, нежели магнитножесткая фаза. Векторы намагниченности магнитножесткой и магнитномягкой фаз взаимно гасят друг друга, вследствие чего образуется характерный вид петли гистерезиса [136]. Стоит заметить, что в данном случае образование двух магнитных фаз не означает существование двух химических фаз (данные РФА свидетельствуют о наличии в образцах одной химической фазы), возможно существование двух магнитных подрешеток в рамках одной химической фазы с магнитномягкими и магнитножесткими свойствами соответственно.

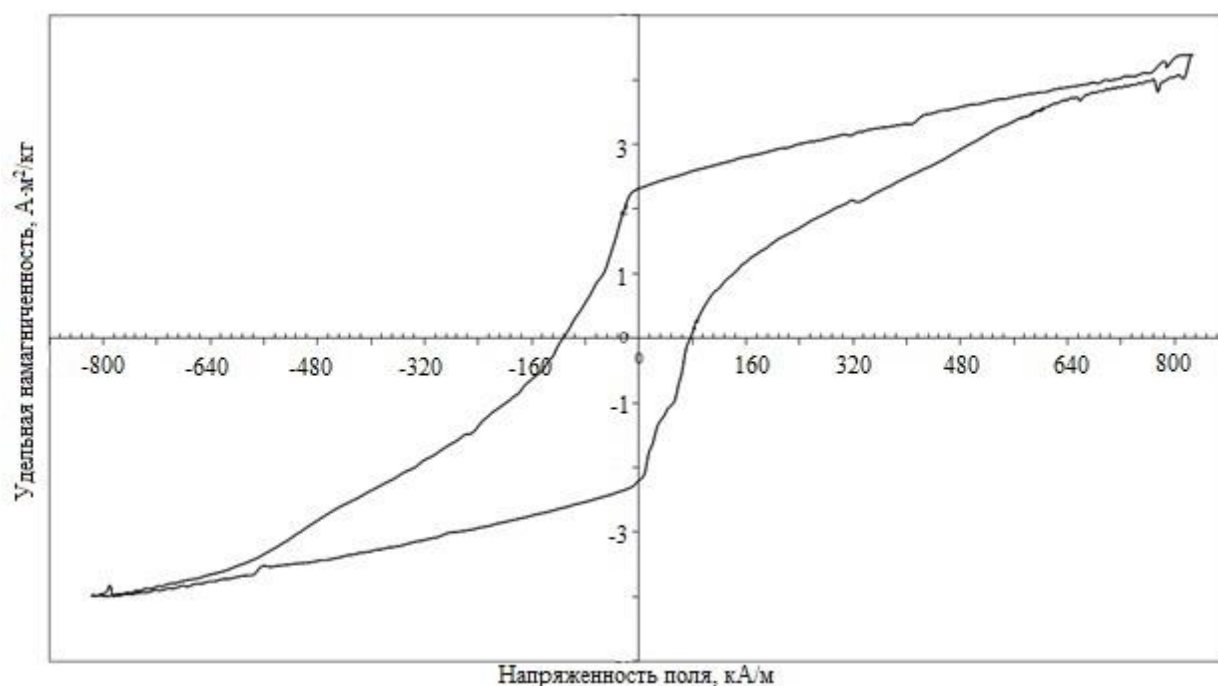


Рис. 3.16. Полевая зависимость намагниченности образца $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$, синтезированного методом соосаждения, после отжига при 750°C , 60 мин.

Из рис. 3.16 следует, что для состава $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ $H_c = 79.6$ кА/м, а $J = 4$ А·м²/кг, таким образом происходит уменьшение коэрцитивной силы и увеличение намагниченности по сравнению с $x = 0.05$. Видно, что с увеличением содержания бария происходит увеличение удельной намагниченности порошков.

Ни один из исследованных ферритов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ не достигает магнитного насыщения в магнитном поле 640 кА/м (рис. 3.15 – 3.16, табл. 3.13), что указывает на способность таких материалов работать в высоком магнитном поле.

Таблица 3.13. Магнитные характеристики однофазных образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – водный раствор карбоната натрия, отжиг при 750°C , 60 мин), измеренные при 300К в поле 640 кА/м

Параметры	Содержание допанта, x		
	0	0.05	0.1
ОКР, нм	30 ± 2	50 ± 1	55 ± 5
J , А·м ² /кг	0.1	0.4	4
H_c , кА/м	4.7	254.7	79.6

Таким образом, получены образцы состава $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0.0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$) соосаждением ионов Y^{3+} , Ba^{2+} и Fe^{3+} водным раствором карбоната натрия. Установлен максимальный уровень допирования феррита иттрия барием, который, для данного метода синтеза, составляет $x = 0.1$ (РФА, ЛРСМА). При $x > 0.1$ нарушается область гомогенности и формируется фазовая смесь, состоящая из Y_2O_3 и BaFe_2O_4 . Как и ожидалось, введение бария приводит к увеличению размера частиц $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$. Исследование влияния степени замещения в нанокристаллических порошках $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ на их намагниченность показало, что с ростом содержания бария удельная намагниченность в поле 640 кА/м увеличивается и ее максимальное величина достигается при $x=0.1$ ($4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$). Коэрцитивная сила для образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0.0; 0.05; 0.1$) сначала увеличивается, затем уменьшается и составляет 4.7 кА/м ($x=0$), 254.7 кА/м ($x=0.05$), 79.6 кА/м ($x=0.1$). Установлено, что порошки состава $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ характеризуются существованием двух магнитных подрешеток с магнитномягкими и магнитножесткими свойствами, в рамках одной химической фазы. Метод РФА исключает наличие многофазного продукта для образца $0.9\text{YFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$.

3.4 Морфология, состав и свойства пленок YFeO_3

Наноразмерные ферриты обладают уникальными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Изменение размерности объектов позволит использовать тонкие пленки YFeO_3 для изготовления устройств хранения информации или других магнито-оптических приборов. Однако получение феррита осложнено формированием примесей, которые влияют на свойства материала.

Пленки феррита иттрия на поверхности кремния сформированы золь-гель методом с центрифугированием (см. главу 2).

Условием, определяющим правильность нахождения толщины плёнок методом спектральной эллипсометрии, является сходимость экспериментальных и расчётных спектров, полученных в результате моделирования. На рис. 3.17 и

3.17, где представлены спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ для образцов №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) и №6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) с фиксированной скоростью, наблюдается зависимость сходимости рассчитанных по модели Коши (3, 4) и измеренных (1, 2) данных эллипсометрических спектров от времени.

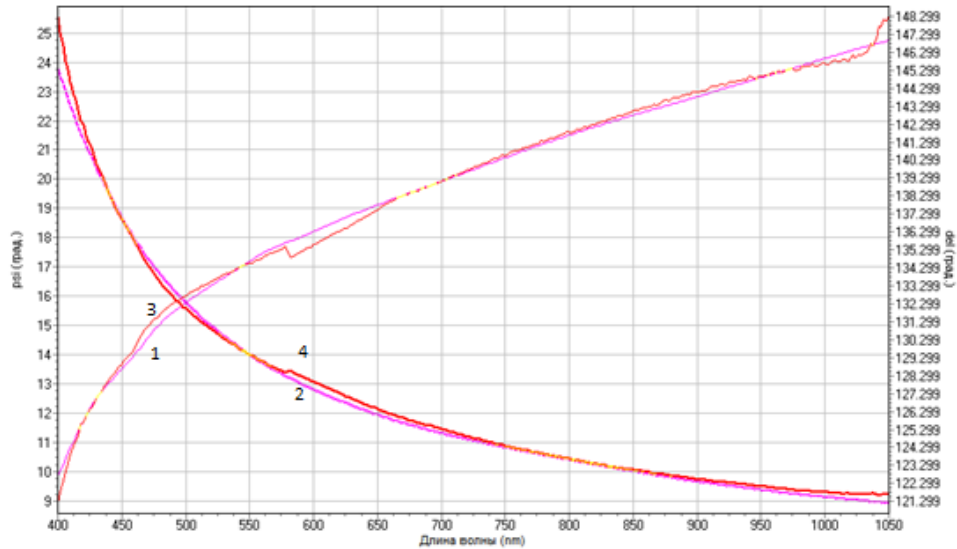


Рис. 3.17. Измеренные (кривые 1, 2) и рассчитанные (кривые 3, 4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров Ψ (кривые 1, 3) и Δ (кривые 2, 4) для образца №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), толщина – 71 нм.

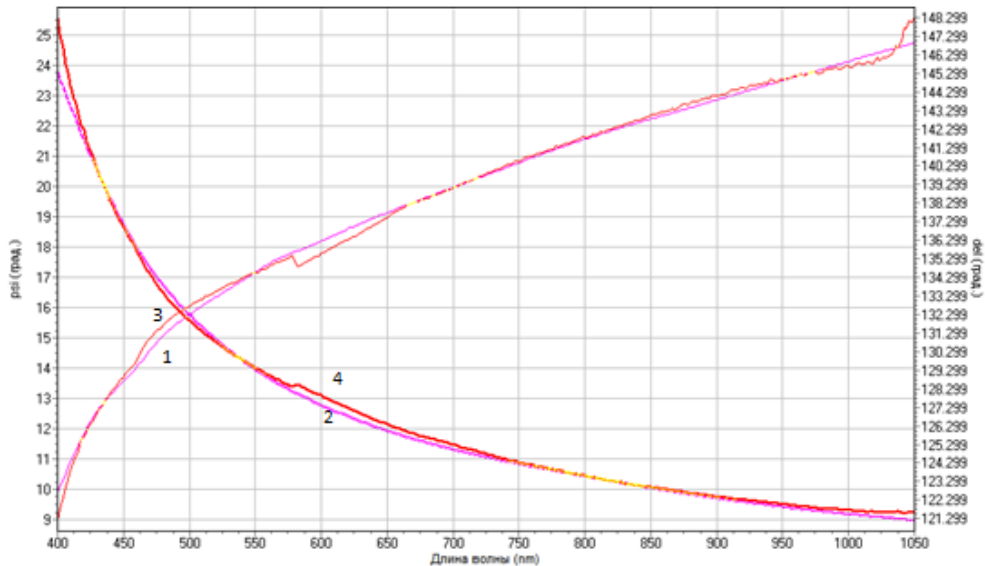


Рис. 3.18. Измеренные (кривые 1, 2) и рассчитанные (кривые 3, 4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров Ψ (кривые 1, 3) и Δ (кривые 2, 4) для образца №6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), толщина – 68 нм.

Таким образом, для образцов, синтезированных из геля (рис. 3.17-3.18), с увеличением времени и скорости центрифугирования наблюдается лучшая сходимость рассчитанных по модели Коши и измеренных в ходе эксперимента кривых, в то время как толщина плёнок уменьшается. Данный факт может свидетельствовать о том, что на первой стадии центрифугирования процессом, определяющим толщину пленки, является вязкое течение, а на второй – испарение растворителя вплоть до окончательного формирования пленки растворенного вещества. При этом на первой стадии сразу после смачивания подложки раствором происходит образование адсорбционного слоя на подложке, а на второй – завершение формирования пленки по мере высыхания растворителя, удерживаемой на вращающейся подложке силами сцепления [25]. Таким образом, при увеличении числа оборотов от 2000 до 4000-5000 в минуту, за счет центробежной силы происходит окончательное удаление растворителя с поверхности плёнки в силу ослабления сил сцепления и сглаживание морфологии поверхности образцов.

Результаты определения толщины плёнок методами лазерной и спектральной эллипсометрии для образцов, синтезированных из геля на поверхности Si, приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Результаты определения толщины пленок образцов $YFeO_3/Si$, синтезированных золь-гель методом с центрифугированием, после отжига при 750°C , методами лазерной и спектральной эллипсометрии

№	τ вращения, мин.	ν вращения, об./мин.	Толщина, нм	
			Спектральная эллипсометрия	Лазерная эллипсометрия
1	5	2000	87	85
2	15	2000	82	80
3	5	4000	80	83
4	15	4000	75	75
5	5	5000	71	70
6	15	5000	68	69
7	1	5000	78	81

Согласно данным лазерной эллипсометрии, пленки имеют толщину от 70 до 85 нм; спектральной - от 68 до 87 нм. Имеет место хорошая корреляция между толщинами плёнок. Разница в толщинах пленок, измеренных на лазерном и спектральном эллипсометрах, не превышает 2-3 нм, что подтверждает применимость модели Коши и возможность использования лазерной экспресс-диагностики синтезируемых пленок (см. главу 2).

Для исследования фазового состава плёнок были выбраны образцы №5 ($\tau=5$ мин, $\nu=5000$ об./мин.) и №6 ($\tau=15$ мин, $\nu=5000$ об./мин.), так как по данным спектральной эллипсометрии для них наблюдается лучшая сходимость спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ , что свидетельствует о формировании сплошной гладкой плёнки и подтверждает точность измерений.

Полученные методом РФА данные для образца № 5 ($\tau=5$ мин, $\nu=5000$ об./мин.) (рис. 3.19, табл. 3.15) показали, что основной фазой является $YFeO_3$, так как подавляющее большинство пиков соответствует данной фазе и их интенсивность достаточно высока для такой тонкой пленки. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют пики, относящиеся к Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Данные фазы можно отнести к примесным в силу малой интенсивности.

Оксиду иттрия на рентгеновской дифрактограмме соответствует один пик. По этой причине нельзя с высокой долей достоверности говорить о наличии данной фазы в образце, так как критерием присутствия фазы служит совпадение как минимум с двумя линиями эталона. Для уточнения состава образцов использовали другой метод исследования (см. ниже).

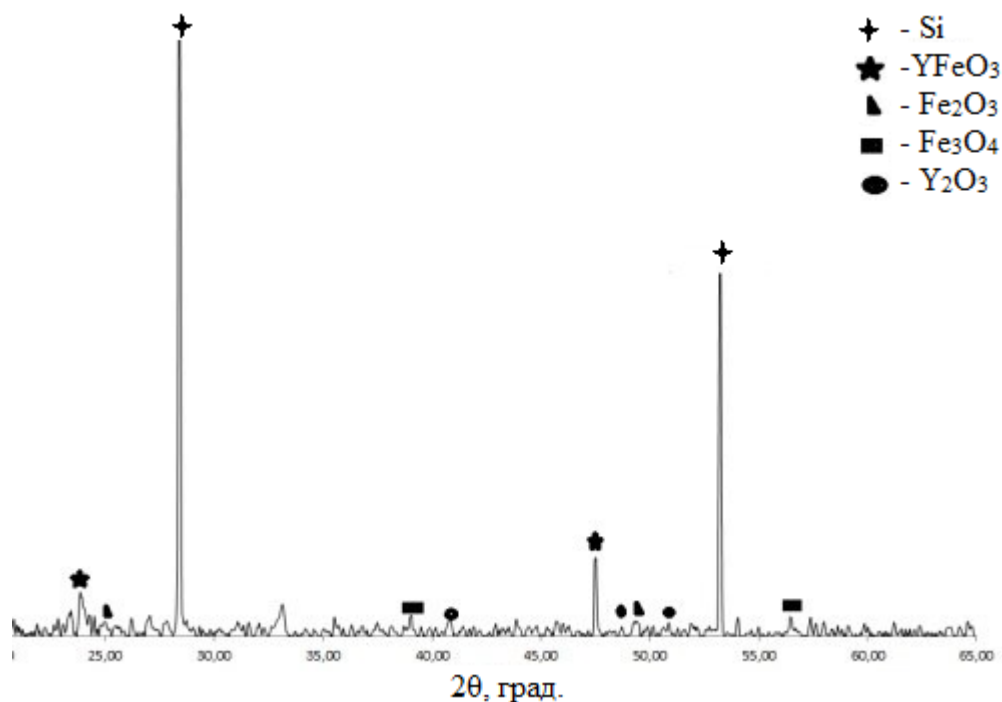


Рис. 3.19. Рентгеновская дифрактограмма образца №5 YFeO_3/Si ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

Таблица 3.15. Результаты цифровой обработки РФА образца №5 YFeO_3/Si ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

Положение пика, 2θ , град.	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Фаза
25.47	3.32	Fe_2O_3
49.38	1.84	Fe_2O_3
37.47	2.40	Fe_3O_4
57.98	1.59	Fe_3O_4
49.38	1.84	Y_2O_3
40.80	2.21	YFeO_3
51.91	1.76	YFeO_3
23.37	3.80	YFeO_3
51.91	1.76	YFeO_3

Для образца № 6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) (рис. 3.20, табл. 3.16) данные РФА также свидетельствуют о том, что основным продуктом синтеза является YFeO_3 . В качестве примеси выступает Fe_2O_3 , на дифрактограмме данной фазе соответствует 2 пика. Фазам Y_2O_3 и Fe_3O_4 соответствует по одному пику, и их интенсивность мала, поэтому достоверность полученных результатов проверена методом ИКС.

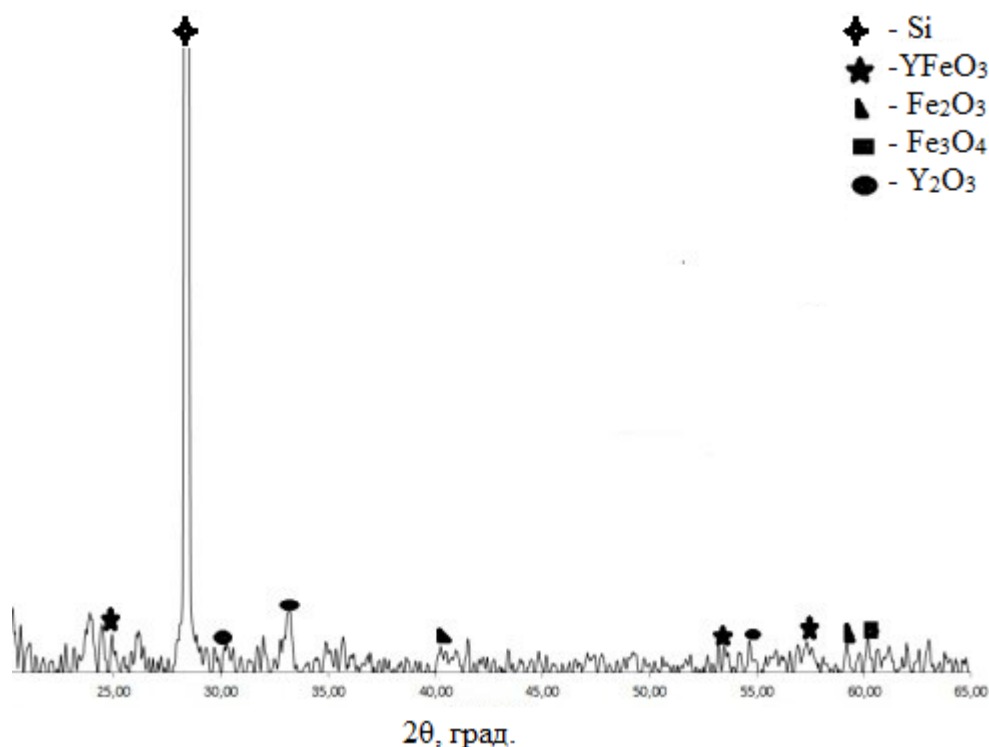


Рис. 3.20. Рентгеновская дифрактограмма образца №6 YFeO_3/Si ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

Таблица 3.16. Результаты цифровой обработки РФА образца №6 YFeO_3/Si ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

Положение пика, 2θ , град.	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Фаза
40.23	2.24	Fe_2O_3
60.18	1.53	Fe_2O_3
59.20	1.56	Fe_3O_4
33.15	2.70	Y_2O_3
34.91	2.57	YFeO_3
56.92	1.61	YFeO_3
26.13	3.41	YFeO_3
53.22	1.72	YFeO_3
56.92	1.61	YFeO_3

Как и ожидалось, на всех дифрактограммах самыми интенсивными являются пики, соответствующие подложке. Этот факт свидетельствует о том, что толщина выращенной на поверхности плёнки не превышает нескольких десятков нанометров, что и подтверждается исследованиями толщины методами лазерной и спектральной эллипсометрии.

Так как толщина плёнок невелика, для уточнения результатов о составе образцов №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) и №6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), полученных методом РФА, снимали ИК спектры пропускания (рис. 3.21).

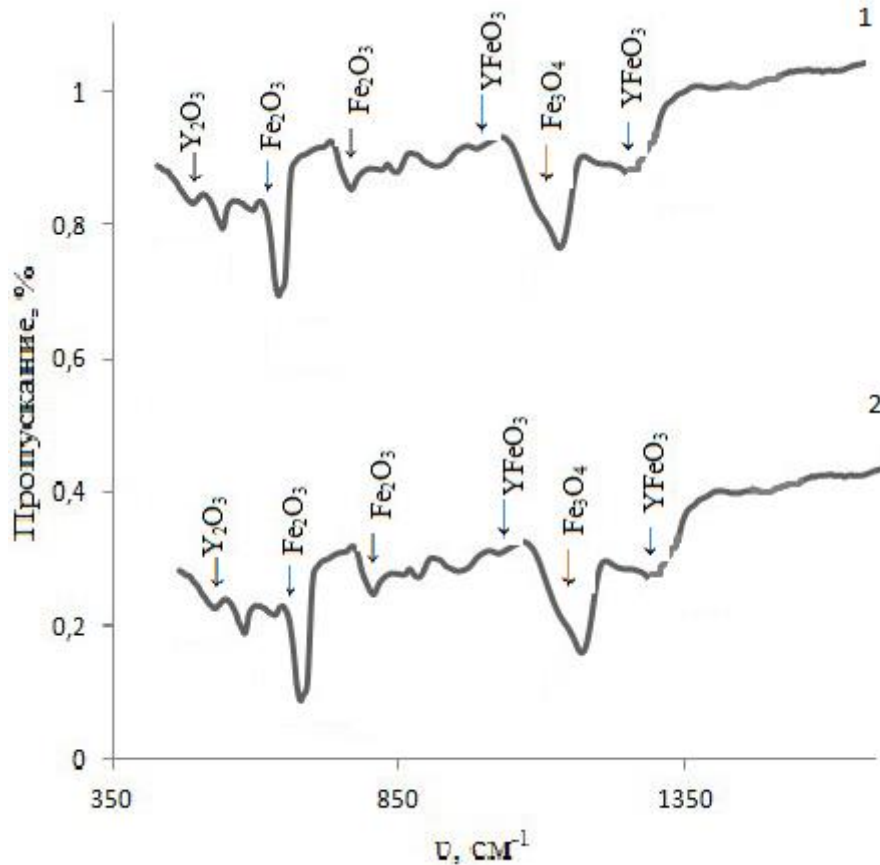


Рис. 3.21. ИК спектры пропускания образцов YFeO_3/Si №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) (1) и №6 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) (2), синтезированных золь-гель методом с центрифугированием

Согласно данным ИКС, в состав пленок входят: Y_2O_3 ($\nu=480$ cm^{-1}), Fe_2O_3 ($\nu=620$ cm^{-1} , $\nu=810$ cm^{-1}), Fe_3O_4 , ($\nu=1160$ cm^{-1}), YFeO_3 ($\nu=930$ cm^{-1} , $\nu=1300$ cm^{-1}). Таким образом, методом ИКС подтверждены данные РФА, другие фазы или продукты, находящиеся в некристаллическом состоянии, идентифицированы не были.

Поскольку в образцах, помимо YFeO_3 , присутствуют примеси оксидов иттрия и железа, можно констатировать, что условия термического отжига недостаточны для образования однофазного продукта, что не согласуется с данными, полученными для порошковых продуктов [30].

Определение состава в зависимости от способа его синтеза является неотъемлемой частью исследования нанопленок, так как от присутствия фаз зависят свойства материала [128]. Ещё одним параметром, существенно влияющим на характеристики тонких пленок, является их морфология, так как

изменение свойств может быть результатом возрастания вклада поверхностных эффектов. Следующим шагом послужит изучение зависимости формирования поверхности тонких плёнок YFeO_3 от параметров центрифугирования.

На рис. 3.22 и 3.23, где представлены АСМ-изображения и профили поверхности для образцов №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) и №6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.) с фиксированной скоростью, наблюдается сглаживание поверхности с увеличением времени центрифугирования. Среднеарифметическая шероховатость (R) для образца №5 составляет 2.71, среднеквадратичная шероховатость (RMS) – 2.90. Для тонкой пленки №6 (R)=2.41, (RMS)=2.57.

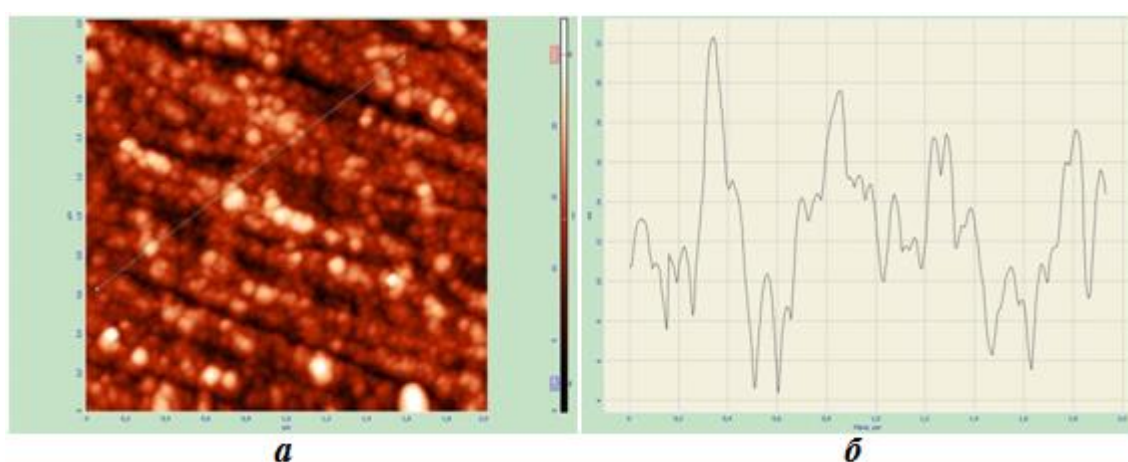


Рис. 3.22. АСМ-изображение (а) и профиль поверхности (б) образца №5 YFeO_3/Si ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

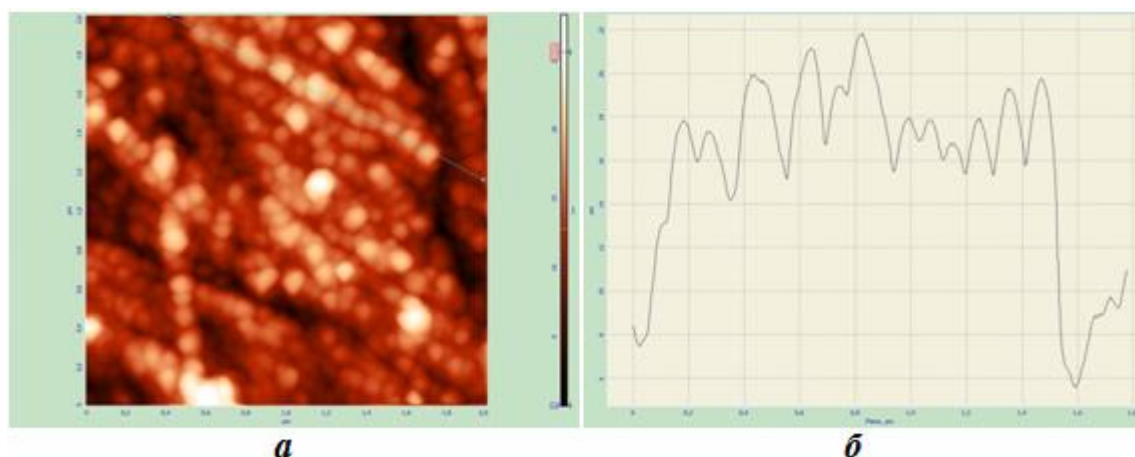


Рис. 3.23. АСМ-изображение (а) и профиль поверхности (б) образца №6 YFeO_3/Si ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием

Результаты определения морфологических характеристик рельефа пленок, синтезированных золь-гель методом с центрифугированием, сведены в табл. 3.17.

Таблица 3.17. Результаты определения морфологических характеристик рельефа пленок YFeO_3 на поверхности Si, синтезированных золь-гель методом с центрифугированием

№	τ вращения, мин.	ν вращения, об./мин.	Перепад высоты рельефа, нм	Среднеарифметиче ская шероховатость (R)	Среднеквадратичная шероховатость (RMS)
1	5	2000	10	3.32	4.3
2	15	2000	6	3.15	3.87
3	5	4000	8	3.05	3.31
4	15	4000	6	2.94	3.17
5	5	5000	8	2.71	2.90
6	15	5000	6	2.41	2.57
7	1	5000	12	2.82	3.08

Таким образом, морфология поверхности образцов, сформированных центрифугированием, отражает зеренную структуру с низкой шероховатостью с размером зерен до 200 нм (рис. 3.22-3.23). С увеличением параметров центрифугирования перепад высот рельефа и размер зерен уменьшается.

Учитывая ранее полученные результаты измерения толщин плёнок, сравнивая эллипсометрические параметры, можно сказать что лучшими характеристиками обладают образцы №5 ($\tau=5$ мин, $\nu=5000$ об./мин) и №6 ($\tau=15$ мин, $\nu=5000$ об./мин), так как для них имеет место наименьшие перепад высот и шероховатость рельефа, высокая сходимость экспериментальных и расчетных спектров Ψ и Δ , что, в свою очередь, свидетельствует о формировании однородной гладкой плёнки.

Варьируя параметры процесса, можно добиться формирования пленок с заданной структурой и морфологией, необходимых в тех или иных отраслях промышленности. Еще одним моментом, определяющим применение материала в какой-либо из сфер деятельности человека, являются его свойства, в частности магнитные. Следующим шагом послужит изучение зависимости магнитных характеристик от параметров синтеза, толщины и состава тонких плёнок.

Результаты исследования магнитных характеристик (намагниченность J , коэрцитивная сила H_c) гетероструктур YFeO_3/Si , синтезированных из водного

раствора, представлены на рис. 3.24 и 3.25.

На рис. 3.24 показана полевая зависимость магнитного момента тонкой пленки от напряженности приложенного поля образца №5 YFeO_3 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.). Гладкая кривая получена интерполяцией исходных данных кривой Ланжевена по методу наименьших квадратов. Измерения проводились в плоскости пленки при температуре 300 К. Удельная намагниченность в поле 1250 кА/м составляет 47 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Из-за малого магнитного момента и большого шумового сигнала для образца не удалось определить коэрцитивную силу. Но по оценкам, коэрцитивная сила нанопленки феррита иттрия не превышает 8 кА/м, что свидетельствует в пользу магнитномягкого ферромагнетика. С другой стороны величина поля насыщения превышает 500 кА/м, что говорит о большой величине магнитной анизотропии. Можно предположить, что легкая ось магнитной анизотропии ориентирована перпендикулярно плоскости пленки.

Сравнивая полученные результаты намагниченности с данными для нанопорошков феррита иттрия, синтезированных золь-гель методом, $J=0.242$ $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (см. табл. 3.6), можно предположить, что на столь высокий параметр влияет планарный характер исследуемого образца и состав. Ранее методами РФА и ИКС установлено, что в образце №5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), помимо целевой фазы YFeO_3 , присутствуют примесные фазы: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Y_2O_3 . По литературным данным наличие в образце фаз оксидов железа повышает удельную намагниченность [138]. Оксид иттрия, который также входит в состав тонких плёнок, проявляет диамагнитные свойства [140], но так как, исходя из дифрактограммы, данной фазе соответствует 1 пик, то можно считать, что он содержится в малом количестве и в полной мере не влияет на целостное восприятие магнитных характеристик образца № 5 ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), синтезированного из водного раствора.

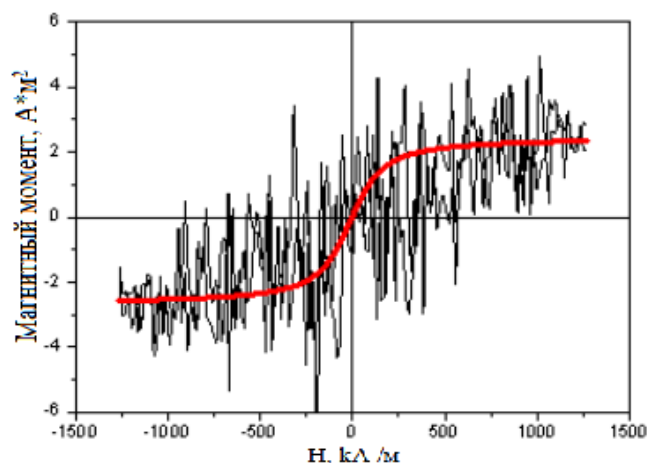


Рис. 3.24. Полевая зависимость магнитного момента от напряженности приложенного поля образца №5 YFeO_3/Si ($\tau=5$ мин., $\nu=5000$ об./мин., 71 нм), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием, после отжига при 750°C , 60 мин.

Зависимость магнитного момента тонкой плёнки от напряженности приложенного поля образца №6 ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин.), сформированного центрифугированием из водного раствора на поверхности Si, представлена на рис. 3.25. Магнитного насыщения исследуемый образец в поле 1250 кА/м не достигает, удельная намагниченность составляет $37.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Высокая J по сравнению с порошковым продуктом YFeO_3 , аналогично предыдущему случаю, можно объяснить наличием примесных фаз оксидов железа и многодоменной структурой материала.

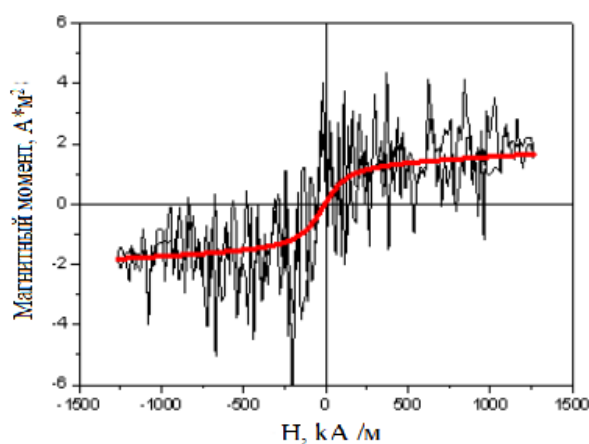


Рис. 3.25. Полевая зависимость магнитного момента от напряженности приложенного поля образца №6 YFeO_3/Si ($\tau=15$ мин., $\nu=5000$ об./мин., 68 нм), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием, после отжига при 750°C , 60 мин.

Таким образом, на магнитные свойства тонких плёнок, синтезированных из водного раствора, влияет присутствие фаз оксидов железа даже в незначительных количествах. Намагниченность многофазных образцов значительно выше, чем для однофазных порошковых продуктов (см. табл. 3.6).

Для образцов, учитывая результаты спектральной эллипсометрии, с уменьшением толщины плёнок YFeO_3 от 87 до 68 нм (см. табл. 3.14) наблюдается уменьшение удельной намагниченности в поле 1250 кА/м от $47 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ до $37.5 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Магнитного насыщения в приложенном поле оба исследуемых образца не достигают.

Таким образом, золь-гель методом с центрифугированием синтезированы тонкие плёнки YFeO_3 на поверхности Si. Результаты лазерной и спектральной эллипсометрии показали, что все образцы обладают толщиной нанометрового диапазона от 68 до 87 нм. По данным РФА и ИКС пленки, сформированные из водного раствора, помимо основной фазы YFeO_3 , содержат примеси Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Y_2O_3 , что не согласуется с данными, полученными для порошковых продуктов (см. табл. 3.6).

Морфология поверхности образцов, сформированных центрифугированием, отражает зеренную структуру с низкой шероховатостью с размером зерен до 200 нм (АСМ). С увеличением параметров центрифугирования (τ , ν), перепад высот рельефа и размер зерен уменьшается. С учетом полученных результатов, следует отметить, что оптимальными параметрами формирования для плёнок феррита иттрия в водном растворе является скорость 4000-5000 об./мин. в течение 5-15 мин.

При исследовании магнитных свойств было установлено влияние примесных фаз на намагниченность тонких плёнок. Для образцов, где в качестве примесных фаз содержатся Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , удельная намагниченность значительно выше, чем для однофазных порошковых продуктов (см. табл. 3.6).

Пользуясь литературными данными [140] и исходя из результатов определения коэрцитивной силы, установлено, что образцы проявляют свойства

магнитномягкого ферромагнетика, так как величина коэрцитивной силы укладывается в диапазон 4-8 кА/м.

Установлена корреляция между удельной намагниченностью и толщиной наноразмерных пленок: чем выше диапазон толщин плёнок, тем больше J исследуемого образца.

Выводы по главе 3.

Разработана и защищена патентом методика формирования нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}(\text{Ba}^{2+})$ совместным осаждением катионов в водном растворе с последующим термическим отжигом при температуре 750°C в течение 60 мин. Установлен максимальный предел допирования феррита иттрия цинком $x = 0.2$, в случае бария – $x = 0.1$ (РФА, ЛРСМА). Размер частиц $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ немонотонно уменьшается с увеличением содержания допанта. Введение катионов Ba^{2+} в решетку феррита иттрия приводит к увеличению размера кристаллитов. Выявлена закономерность изменения магнитных характеристик (удельная намагниченность, коэрцитивная сила) в зависимости от состава и размера частиц. Увеличение J и H_c образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ обусловлено присутствием примеси ZnFe_2O_4 . Установлено изменение магнитного характера нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ с увеличением x , вызванное существованием двух магнитных подрешеток. Золь-гель методом с центрифугированием и последующим термическим отжигом сформированы наноразмерные пленки YFeO_3 на поверхности кремния. Установлено сохранение ферромагнитного характера ортоферрита иттрия при уменьшении толщины пленки до 68-87 нм. Высокая намагниченность исследованных образцов обусловлена структурой материала, а также присутствием примеси оксидов железа.

ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ LaFeO_3

4.1. Особенности формирования нанопорошков LaFeO_3

4.1.1. Оптимизация режимов синтеза нанопорошка феррита лантана методом совместного осаждения

Для установления оптимальных режимов синтеза нанокристаллических порошков феррита лантана методом соосаждения использовали следующие осадители: водные растворы аммиака, гидроксида калия, карбоната и гидрокарбоната натрия. Методика синтеза описана в главе 2.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы феррита лантана LaFeO_3 , синтезированные с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака и отожженные при температуре 950°C в течение 1ч., являются однофазными (рис. 4.1). Все пики основной фазы соответствуют орторомбической структуре LaFeO_3 (номер карты 15-0148) [107].

В случае образца феррита лантана, осажденного карбонатом натрия, синтезированный порошок также представляет собой однофазный продукт (рис. 4.1). Основные пики соответствуют эталонной дифрактограмме LaFeO_3 (номер карты 15-0148) [107].

Результаты РФА образца феррита лантана, осажденного гидрокарбонатом натрия (рис. 4.1), показывают, что синтезированный порошок является многофазным продуктом, содержащим помимо основной фазы – LaFeO_3 (номер карты 15-0148) [107], примесную – La_2O_3 (номер карты 05-0602) [107].

На дифрактограмме нанопорошка LaFeO_3 (рис. 4.1) сформированного с использованием в качестве осадителя водного раствора КОН, присутствуют пики только ортоферрита лантана (номер карты 15 – 0148) [107].

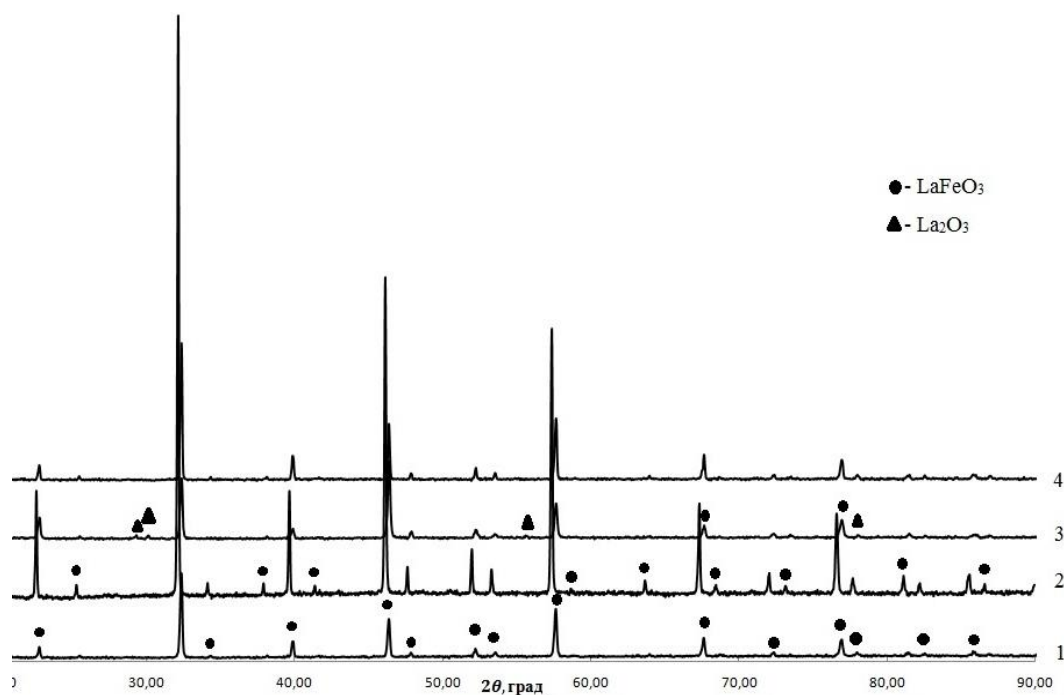


Рис. 4.1 Рентгеновские дифрактограммы порошков LaFeO_3 , синтезированных методом соосаждения, с использованием различных осадителей, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин. 1- $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2- Na_2CO_3 ; 3- NaHCO_3 ; 4- KOH .

Результаты определения ОКР по формуле Шеррера (см. главу 2) представлены в таблице 4.1, анализ которой показывает, что порошки LaFeO_3 , осажденные водным раствором аммиака, имеют наименьший размер частиц.

Таблица 4.1 ОКР нанокристаллов LaFeO_3 , синтезированных с использованием разных осадителей, после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Осадитель	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	NaHCO_3	KOH
ОКР, нм	58 ± 6	62 ± 4	78 ± 7	65 ± 3

На рис. 4.2 – 4.4 представлены результаты электронной микроскопии и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов феррита лантана, синтезированных с использованием различных осадителей. На полученных изображениях видно, что частицы LaFeO_3 имеют округлую или овальную, некоторые – игольчатую форму, с широким распределением частиц по размерам. Также для всех синтезированных порошков характерна склонность к образованию агломератов.

Размер частиц LaFeO_3 , синтезированных с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака, лежит в широком диапазоне – 25-250 нм. Распределение частиц по размерам (рис 4.2): 4.87% имеют размер от 0 до 25 нм, 32.9% - 26-50 нм, 10.97% - 51-150 нм, 26.83% - 76-100 нм, 6.1% - 101-125 нм, 1.2% - 151-250 нм, 2.44% - 176-200 нм, 1.2% - 226-250 нм. Средний диаметр кристаллитов составляет 90 ± 5 нм. Большой разброс D_{cp} связан со склонностью к агломерации частиц в процессе синтеза.

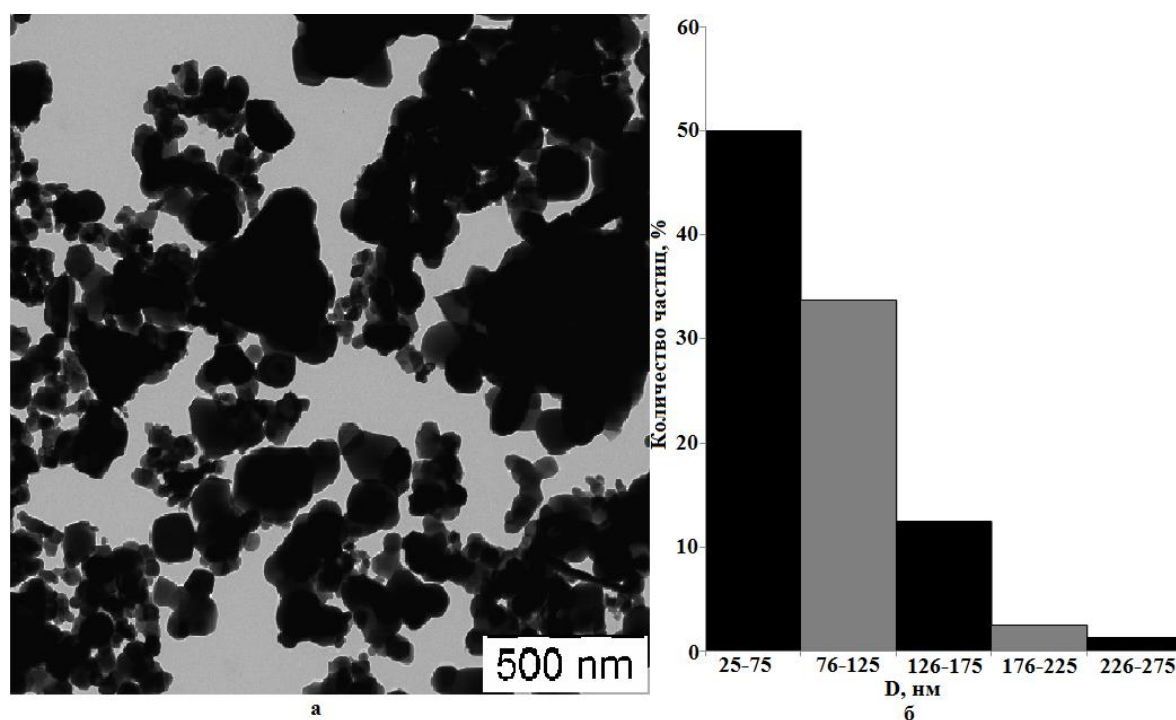


Рис. 4.2 ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка LaFeO_3 (осадитель – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Образец феррита лантана, синтезированный с помощью карбоната натрия (рис. 4.3. а), содержит агломераты частиц, некоторые образуют сростки по граням. Размер частиц варьирует от 10 до 80 нм.

На микрофотографии (4.3. б) порошка феррита лантана, осажденного гидрокарбонатом натрия, видны крупные агломераты, образование которых может быть связано с недостаточной степенью предварительного диспергирования и особенностями процесса синтеза. Из рис. 4.3 видно, что частицы имеют разные формы: приблизительно круглую, круглую со слабо выраженной огранкой и квадратную. Форма наночастиц отличается от

шарообразной. Образование агломератов затрудняет возможность построения гистограмм распределения частиц по размерам.

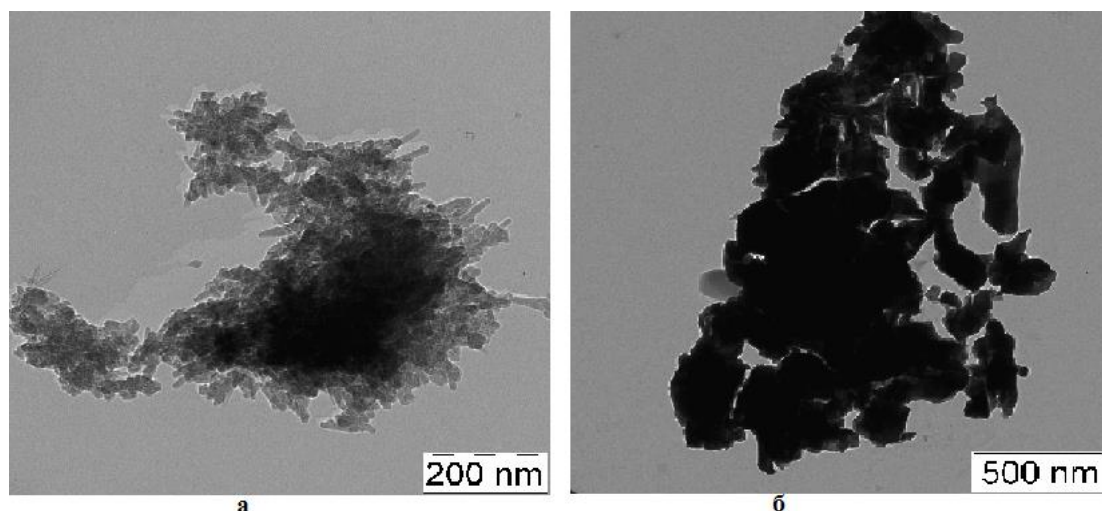


Рис. 4.3 ПЭМ-изображение порошков LaFeO_3 , после отжига при 950°C в течение 60 мин., синтезированных с использованием в качестве осадителя: а - Na_2CO_3 . б - NaHCO_3 .

По результатам ПЭМ (рис 4.4) видно, что образцы LaFeO_3 , осажденные с помощью гидроксида калия, имеют форму частиц, близкую к сферической, некоторые частицы имеют выросты, наблюдается незначительная агломерация. Распределение частиц феррита лантана по размерам следующее: 5.4% частиц имеют размер от 50 до 75 нм, 24.3% - от 76 до 100 нм, 13.5% - 101-125 нм, 27% - 126-150 нм, 5.4% - 151-175 нм, 10.8% - 176-200 нм, 2.7% частиц размером 201-225 нм и 5.4% - 226-250 нм. Средний диаметр достигает 138 ± 5 нм.

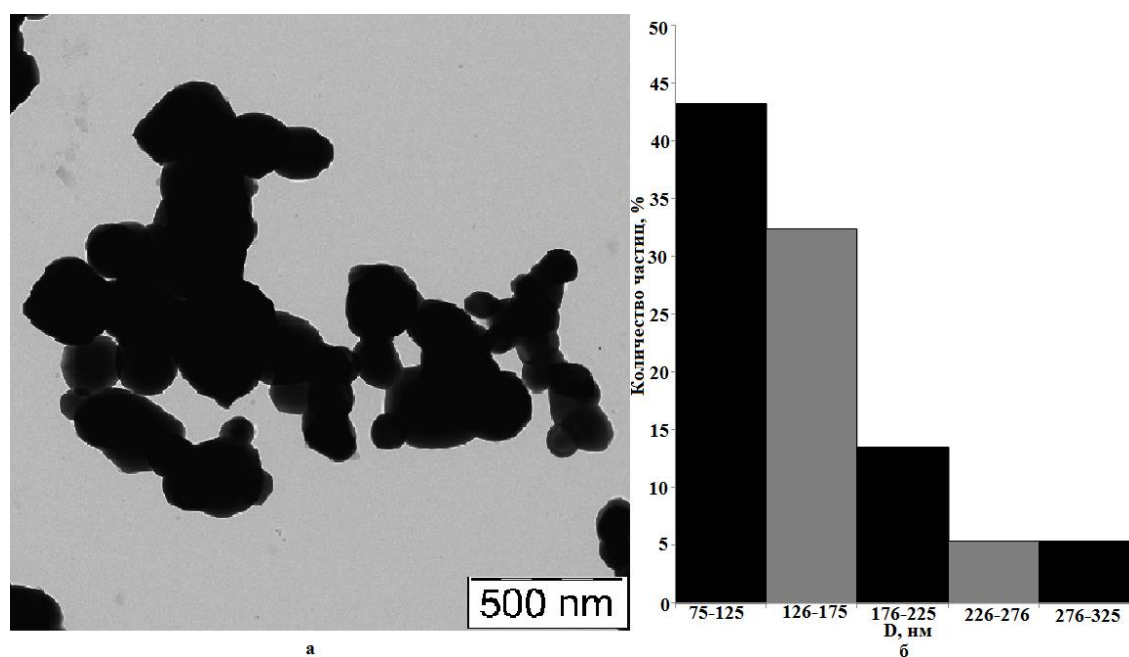


Рис. 4.4. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка LaFeO_3 (осадитель - KOH) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Таким образом, оптимальным осадителем является водный раствор аммиака, т.к. синтезированные образцы характеризуются однофазностью и наименьшим средним размером частиц 58 ± 6 нм (по РФА), а из результатов ПЭМ следует, что диаметр этих кристаллов составляет 90 ± 5 нм. Такое расхождение $D_{\text{ср}}$, определенного данными методами, вызвано особенностями этих способов. РФА дает усредненный размер по всему массиву частиц, не учитывая форму. Электронная микроскопия - локальный метод, т.к. отражает только часть кристаллов, но, несмотря на это, является наиболее точным и достоверным.

Сформированные методом соосаждения нанопорошки феррита лантана сильно агломерированы. Для уменьшения слипания частиц в процессе золь-гель синтеза используют поверхностно-активные вещества [54, 56, 87, 88]. С целью изучения влияния поливинилового спирта на температуру отжига, размер, агломерацию и свойства образцов были синтезированы нанокристаллические порошки LaFeO_3 методом сгорания геля.

4.1.2. Состав и магнитные свойства нанопорошка LaFeO_3 ,
синтезированного золь-гель методом

Термогравиметрический анализ образца, полученного соосаждением гидроксидов лантана и железа (III) в присутствии ПВС (рис. 4.5), показал, что потеря массы образца составила 65.79 мас.%, что намного выше, чем в отсутствие ПВС (23 мас.% [34]).

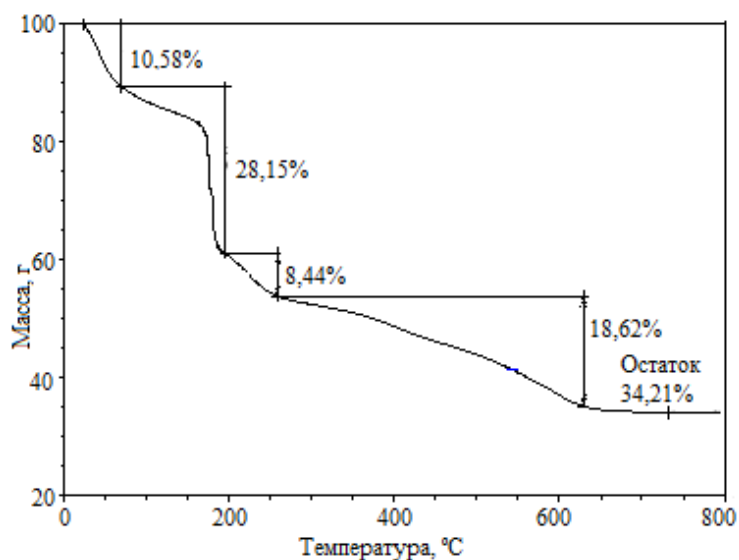


Рис. 4.5. Термогравиметрический анализ образца LaFeO_3 , синтезированного золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта

Это различие объясняется взаимодействием катионов La^{3+} и Fe^{3+} с поливиниловым спиртом с образованием относительно устойчивых металлорганических соединений, которые при нагревании разлагаются. Постоянная величина массы устанавливается в области температур 600–650°C, тогда как в отсутствие ПВС потеря массы фиксировалась вплоть до 950°C [37]. Отметим, что наиболее значительная потеря массы (около 40%) наблюдается в интервале от комнатной температуры до 150–200°C, а при более высокой температуре масса образца уменьшается медленнее. Процессы, протекающие при нагревании образца, полученного в отсутствие ПВС (как в инертной атмосфере, так и на воздухе), сопровождаются в основном эндотермическими тепловыми эффектами, что характерно для десорбции, испарения, реакций дегидратации и декарбонизации [37]. В случае образцов, полученных в присутствии ПВС, нагревание сопровождается экзотермическим процессом окисления ПВС и

продуктов его разложения; это может быть использовано для получения наночастиц LaFeO_3 методом горения геля [47, 54].

По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, состав синтезированных порошков соответствует стехиометрической формуле LaFeO_3 : найденное массовое содержание La и Fe составило 56.37% и 22.93%, соответственно (теоретический расчет для LaFeO_3 – 57.22% и 23.00% соответственно).

Основываясь на результатах термического анализа, LaFeO_3 получали отжигом при 600°C, 700°C и 800°C в течение 1 ч. По результатам рентгенофазового анализа синтезированные образцы представляют собой однофазный продукт с орторомбической структурой (рис. 4.6).

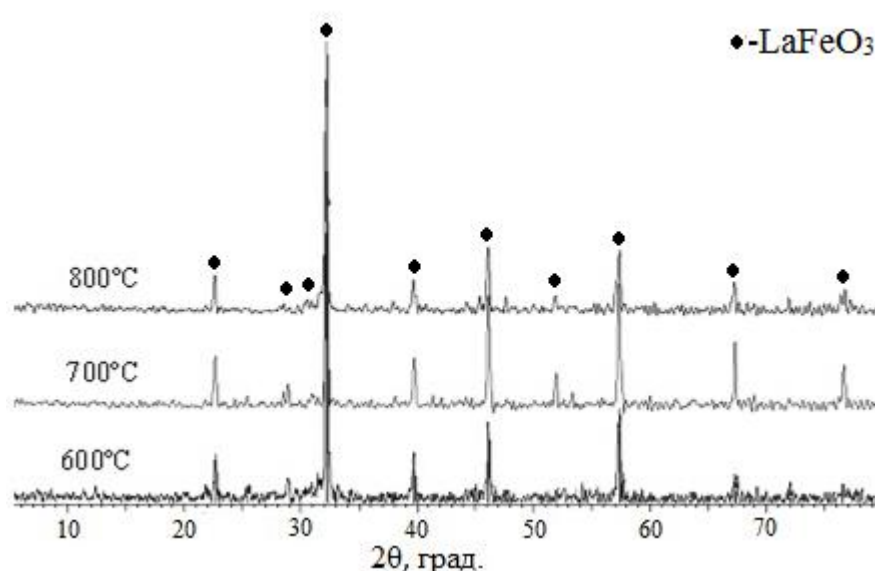


Рис. 4.6. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных золь-гель методом в присутствии ПВС, после отжига в течение 1 ч.

По уширению линий рентгеновской дифракции были определены средние размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) нанопорошков LaFeO_3 . При увеличении температуры отжига от 600°C до 800°C средний диаметр кристаллитов увеличился от 18 нм до 30 нм.

Как показано в работе [135], достоверная оценка размеров кристаллитов по уширению дифракционных полос возможна лишь в сочетании с дополнительными структурными данными, например, электронной микроскопией. На рис. 4.7 представлена электронная микрофотография нанопорошка LaFeO_3 после термообработки при 600°C. Из рис. 4.7 видно, что

наночастицы изометричны и слабо агломерированы, а их размер составляет 30-40 нм. В результате синтеза LaFeO_3 в отсутствие ПВС были получены частицы крупнее 100 нм [37]. Причиной различия размеров частиц является подавление агломерации наночастиц в присутствии ПВС, что доказывает его поверхностно-активное действие, в отсутствие же ПВС на электронных микрофотографиях фиксировались не отдельные частицы, а их агломераты.

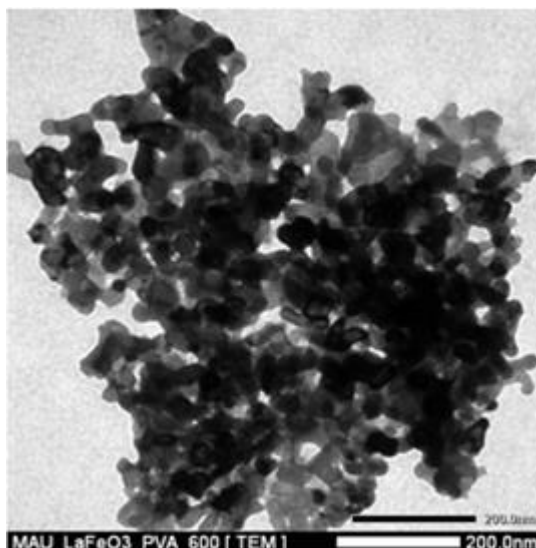


Рис. 4.7. ПЭМ-изображение порошка LaFeO_3 , синтезированного золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта (отжиг 1 ч. при 600°C)

Исследование образцов на вибрационном магнетометре при комнатной температуре показало, что все определенные магнитные характеристики (в частности, избыточная намагниченность M_r , намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c) монотонно снижаются с ростом температуры отжига порошков (рис. 4.8 и табл. 4.2). Это связано с тем, что отжиг при более высокой температуре приводит к формированию более крупных частиц LaFeO_3 (см. табл. 4.2).

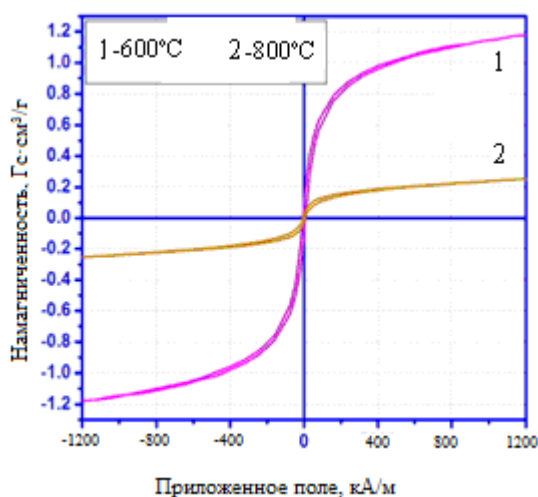


Рис. 4.8. Полевая зависимость намагниченности нанокристаллических порошков LaFeO_3 , синтезированных золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта, отжиг при температуре 600°C (1) и 800°C (2)

Таблица 4.2. Свойства нанопорошков LaFeO_3 , синтезированных золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	ОКР, нм	Остаточная намагниченность при $H = 0$ (M_r), $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	Намагниченность насыщения (M_s), $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	Намагниченность при максимальном поле M , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила H_c , кА/м
600	18	0.1002	1.18	1.18	6.739
700	25	0.01831	0.2531	0.2531	3.951
800	30	0.003082	0.01232	0.01232	1.744

Таким образом, золь-гель методом в присутствии поливинилового спирта с последующим отжигом при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ были получены не агломерированные наночастицы LaFeO_3 размером $30\text{--}40$ нм. Введение в систему поливинилового спирта приводит не только к уменьшению размера частиц, но и к понижению температуры формирования однофазного продукта [37, 57], т.е. к увеличению скорости фазообразования. Полученные нанопорошки LaFeO_3 характеризуются узкой петлей гистерезиса, низкими коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью, что свидетельствует о ферромагнитном характере материала и делает его перспективным для применения в качестве мягких магнитных

материалов при изготовлении датчиков магнитного поля или запоминающих устройств. Однако использование ПВС не уменьшает агломерацию частиц. В связи с этим, синтез образцов на основе феррита лантана осуществляли методом совместного осаждения.

4.2. Состав, структура и свойства нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$

Синтез нанокристаллов феррита лантана, допированного цинком, осуществляли по методике 1, описанной в главе 2.

По результатам РФА (рис. 4.9) образцы феррита лантана предполагаемого состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2$), отожженные при 950°C в течение 60 мин., являются однофазными продуктами, все пики соответствуют эталонной дифрактограмме LaFeO_3 с орторомбической структурой (номер карты 15 – 0148) [107]. Введение катионов цинка в решетку феррита лантана вызывает смещение самого интенсивного пика на дифрактограмме в сторону уменьшения угла 2θ (рис. 4.9, табл. 4.3), что может свидетельствовать о расположении катионов Zn^{2+} в положении Fe^{3+} .

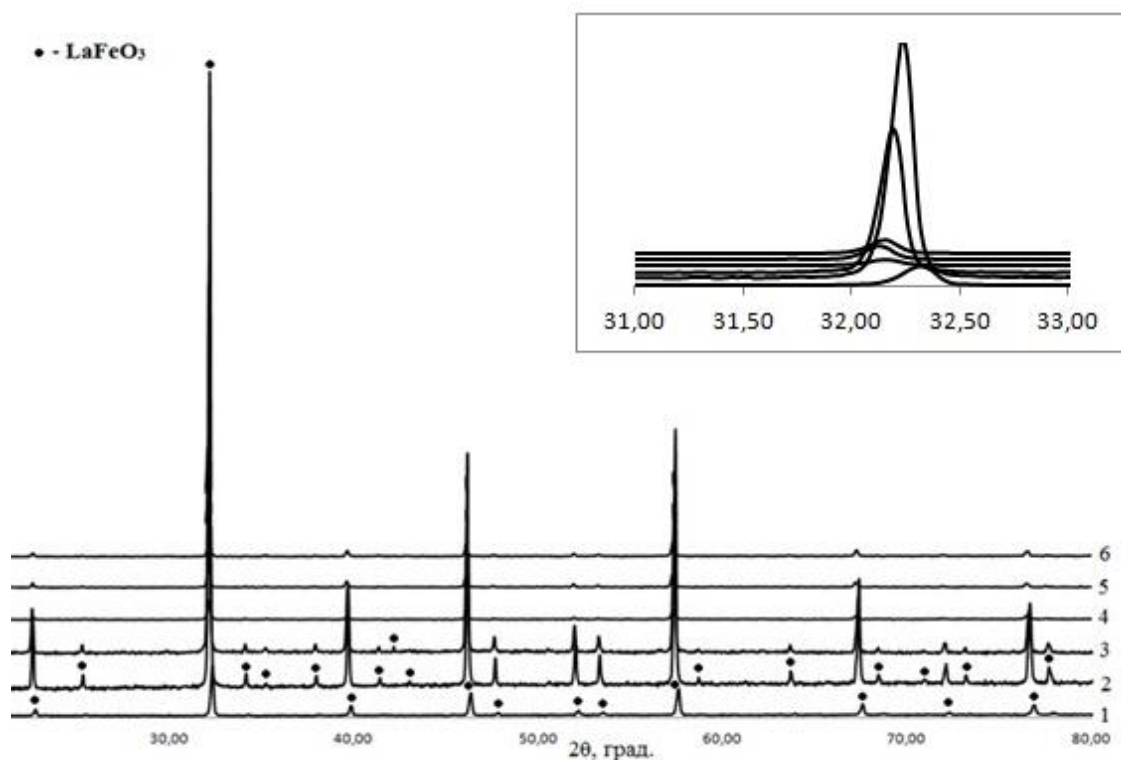


Рис. 4.9. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0.05$; 3 – $x=0.075$; 4 – $x=0.1$; 5 – $x=0.15$; 6 – $x=0.2$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин.

Таблица 4.3. Результаты цифровой обработки дифрактограмм однофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0.0; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при 950°C в течение 1ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å)					
$x=0$	$x=0.05$	$x=0.075$	$x=0.1$	$x=0.15$	$x=0.2$
3.9119	3.9249	3.9319	3.9323	3.9383	3.9358
3.4975	3.5105	3.5160	-	-	-
2.7686	2.7763	2.7802	2.7825	2.7847	2.7829
2.6101	2.6206	2.6241	2.6289	2.6262	-
2.2614	2.2671	2.2699	2.2716	2.2734	2.2721
2.1670	2.1771	2.1808	-	-	-
1.9585	1.9636	1.9657	1.9672	1.9684	1.9672
1.9011	1.9054	1.9074	1.9091	1.9102	1.9092
1.7517	1.7560	1.7578	1.7593	1.7599	1.7593
1.7113	1.7158	1.7173	1.7185	1.7194	1.7184
1.5991	1.6032	1.6046	1.6059	1.6065	1.6061
1.4548	1.4595	1.4604	-	-	-
1.3849	1.3884	1.3895	1.3908	1.3913	1.3907
1.3648	1.3693	1.3699	1.3706	1.3718	1.3710
1.3060	1.3090	1.3098	1.3114	1.3114	1.3110
1.2390	1.2421	1.2429	1.2439	1.2441	1.2439
1.2248	1.2276	1.2284	1.2293	1.2299	1.2287

В образце $0.7\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.3\text{Zn}^{2+}$ (рис. 4.10, табл. 4.4) присутствуют основная фаза – LaFeO_3 (номер карты 15 – 0148) [107], и примесная: Fe_2O_3 (номер карты 39 – 1346) [107]. Выделение фазы оксида железа (III) может подтвердить предположение о встраивании атомов цинка вместо железа, и вследствие нарушения стехиометрии наблюдается выделение примеси.

При увеличении степени допирования до $x=0.4$ (рис. 4.10, табл. 4.4), порошок также является многофазным, в его состав входят: феррит лантана (номер карты 15 – 0148) [107] и оксид железа (III) (номер карты 39 – 1346) [107].

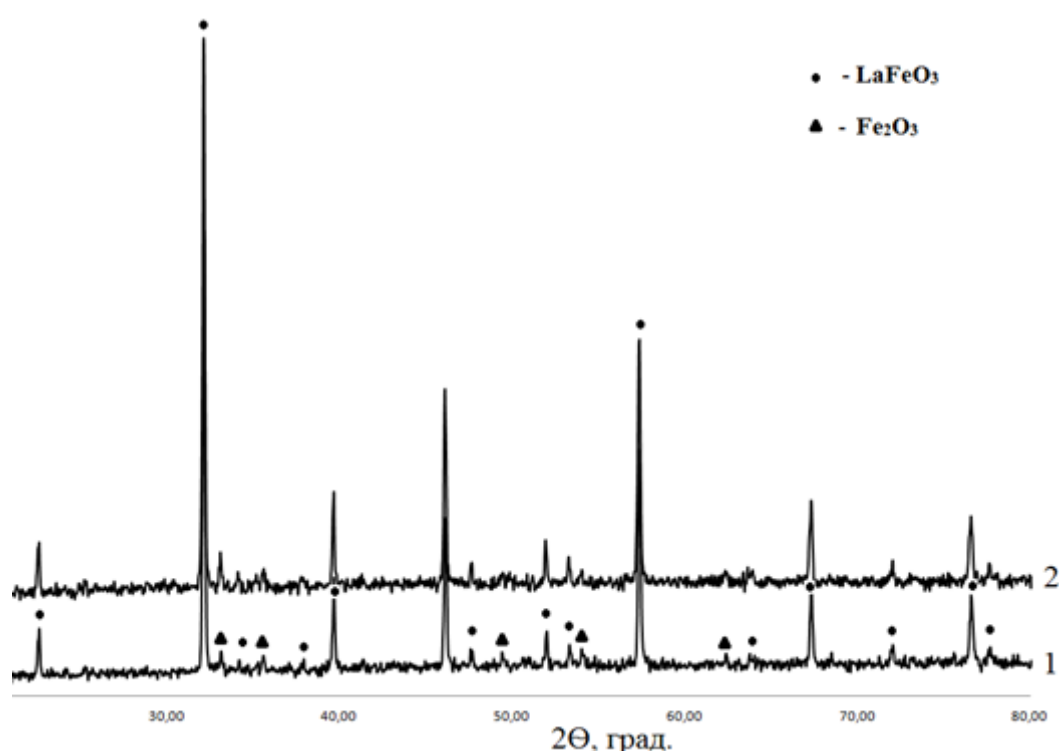


Рис. 4.10 Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$: 1 – $x=0.3$; 2 – $x=0.4$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин.

Таблица 4.4. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0.3; 0.4$), синтезированных методом соосаждения, после отжига при 950°C в течение 1ч.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å)		Фаза
$x=0.3$	$x=0.4$	
3.9317	3.9356	LaFeO_3
2.7807	2.7828	LaFeO_3
2.7008	2.7032	Fe_2O_3
2.6238	2.6246	LaFeO_3

2.5206	2.5226	Fe ₂ O ₃
2.2701	2.2714	LaFeO ₃
1.9661	1.9670	LaFeO ₃
1.9071	1.9080	LaFeO ₃
1.8419	1.8424	Fe ₂ O ₃
1.7578	1.7592	LaFeO ₃
1.7165	1.7182	LaFeO ₃
1.6949	1.6972	Fe ₂ O ₃
1.6049	1.6057	LaFeO ₃
1.4875	1.4882	Fe ₂ O ₃
1.3900	1.3905	LaFeO ₃
1.3107	1.3108	LaFeO ₃
1.2432	1.2438	LaFeO ₃
1.2287	1.2291	LaFeO ₃

Расчет параметров элементарных ячеек однофазных образцов методом Ритвельда, реализованном в программном комплексе UnitCellWin, показал монотонное увеличение параметров с повышением номинального содержания допанта (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Параметры элементарных ячеек нанокристаллов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, синтезированных методом соосаждения, после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Параметры ячейки, Å	Содержание допанта, x					
	0	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2
a	5.536	5.552	5.558	5.563	5.563	5.563
b	5.542	5.560	5.566	5.571	5.573	5.567
c	7.840	7.853	7.857	7.868	7.873	7.869
Объем, Å ³	240.557	242.433	243.087	243.851	244.088	243.770

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о незначительном искажении кристаллической решетки феррита лантана при введении катионов цинка. Увеличение объема элементарной ячейки подтверждает предположение о встраивании ионов цинка в положение Fe³⁺, т.к. $r(\text{Zn}^{2+})=0.074\text{нм}$, $r(\text{Fe}^{3+})=0.067\text{нм}$ [39].

В табл. 4.6 представлены результаты элементного анализа однофазных образцов феррита лантана, допированного цинком, так как выделение второй фазы затрудняет определение их реального состава.

Таблица 4.6. Результаты ЛРСМА образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, синтезированных методом соосаждения, после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Номинальный состав образцов, x	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов, x
	La	Zn	Fe	O	
0.05	16.76	0.48	19.72	63.04	0.02
0.075	16.39	1.41	20.35	61.85	0.07
0.1	14.60	1.11	17.35	66.95	0.06
0.15	15.31	0.66	15.82	68.22	0.04
0.2	15.29	1.01	17.51	66.18	0.05

Из представленной табл. 4.6 видно, что для образцов количество цинка меньше теоретически возможного. Это может быть вызвано растворением гидроксида цинка вследствие его амфотерности. Отклонение состава от стехиометрии также объясняется тем, что литературные данные о произведениях растворимости и растворимости рассматриваемых гидроксидов в воде различны и практически все образцы содержат примеси (в частности Cl, C). Для составов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) наблюдается значительное увеличение содержания цинка и уменьшение количества атомов лантана и железа. Это может свидетельствовать о наличии в пробах рентгеноаморфных фаз, например, ZnO, о присутствии которой по результатам РФА точно утверждать затруднительно из-за низкой интенсивности пиков на уровне фона. Избыточное количество кислорода может быть связано с тем, что замещение ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} приводит к частичному окислению Fe^{3+} до Fe^{4+} , из-за баланса локальных зарядов [141], а также высокой погрешностью измерений.

По данным РФА и элементного анализа установлен максимальный реальный предел допирования феррита лантана цинком – $x=0.07$.

Результаты определения области когерентного рассеяния по формуле Шеррера (см. главу 2) представлены в табл. 4.7. На основании этих расчетов можно сделать вывод, что для чистого LaFeO_3 размер частиц не превышает 60 нм, при введении катионов цинка в решетку феррита лантана размер частиц

немонотонно увеличивается и достигает максимальной величины – 155 нм ($x=0.075$).

Таблица 4.7. ОКР нанокристаллов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ с содержанием цинка x от 0 до 0.2 после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Содержание допанта, x	0	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2
ОКР, нм	58 ± 6	149 ± 2	155 ± 3	110 ± 5	136 ± 3	123 ± 2

Таким образом, введение катионов цинка в решетку феррита лантана приводит к немонотонному увеличению среднего размера ОКР (табл. 4.7).

На рис. 4.11,а представлены ПЭМ-изображения порошков $0.95\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Zn}^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом. На полученных микрофотографиях видно, что частицы феррита лантана имеют сферическую или овальную форму. На ПЭМ-изображениях присутствуют достаточно крупные частицы, образующие агломераты.

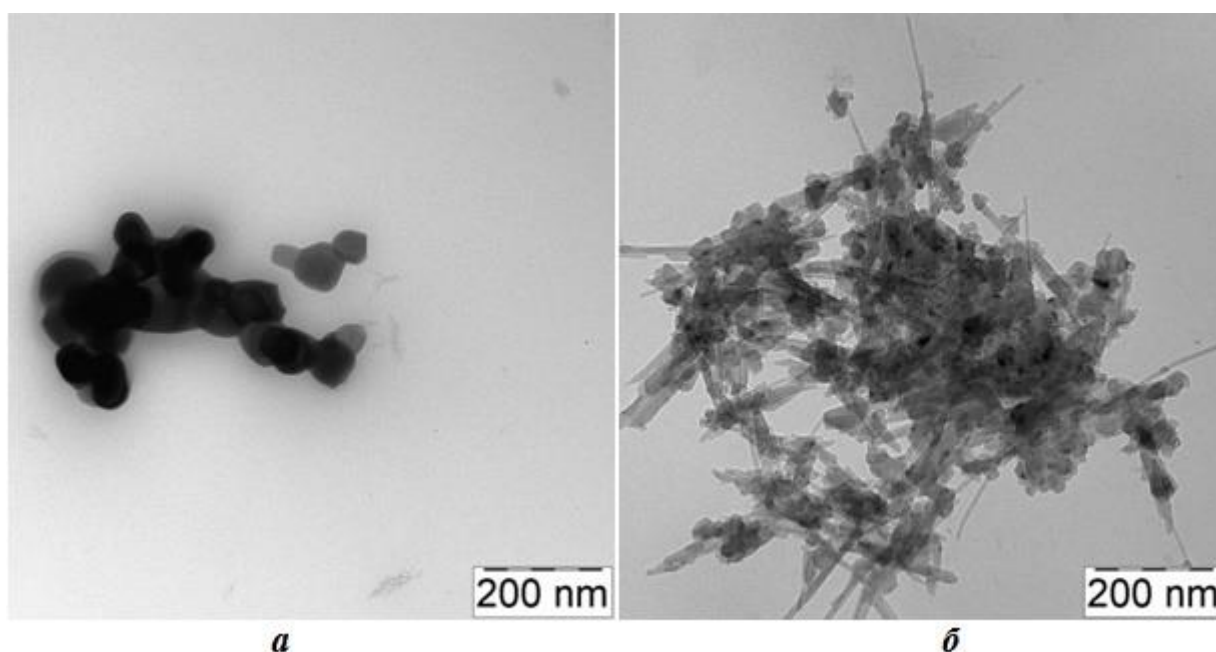


Рис. 4.11. ПЭМ-изображения порошков $0.95\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Zn}^{2+}$ (а) и $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.075\text{Zn}^{2+}$ (б) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца с номинальной степенью допирования $x = 0.075$ показывают образование агломератов частиц разнообразной формы (рис. 4.11, б). Наличие в пробах

кристаллов игольчатой формы свидетельствует о присутствии фазы ZnO. Аналогичная форма частиц характерна для оксида цинка [142, 143], а также для твердого раствора $Zn_{1-x}Fe_xO$ [144].

Для образцов $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2$) были получены ПЭМ-изображения, аналогичные микрофотографии образца с $x = 0.075$ (рис. 4.11,б). По данным электронной микроскопии определить средний диаметр кристаллитов затруднительно из-за образования агломератов, которое может быть вызвано недостаточным диспергированием в процессе пробоподготовки.

Таким образом, для образцов $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ при изменении степени допирования x от 0 до 0.2 наблюдается постепенное увеличение среднего размера частиц от 58 ± 6 нм до 123 ± 2 нм (РФА). Одной из причин повышения $D_{ср}$ для цинксодержащих образцов является наличие в пробах игольчатых кристаллов.

Анализ кривых намагничивания феррита лантана, допированного цинком, измеренных при температурах 300К и 100К, позволяет сделать вывод о немонотонном увеличении удельной намагниченности (J) от $0.188 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для $x=0$ до $0.248 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для $x=0.075$ и магнитной восприимчивости (χ) от $11.50 \cdot 10^{-6}$ для $x=0$ до $15.3 \cdot 10^{-6}$ для $x=0.075$ в поле 1250 кА/м (рис. 4.12-4.14, линии 1, табл. 4.8). Увеличение намагниченности может быть вызвано модифицированием антиферромагнитного взаимодействия за счет увеличения содержания допанта, как было показано в работе [71]. Таким образом, в системе $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ формируется структура из двух подрешеток с антипараллельными магнитными моментами. Изменение состава приводит к их полной (для $x = 0; 0.075; 0.15$) или частичной ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) компенсации. В первом случае можно говорить об антиферромагнитном упорядочении, а во втором – о ферримагнитном [136]. Исследованные образцы $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ при $T=300\text{K}$ в поле 1250 кА/м магнитного насыщения не достигают (рис. 4.12-4.14).

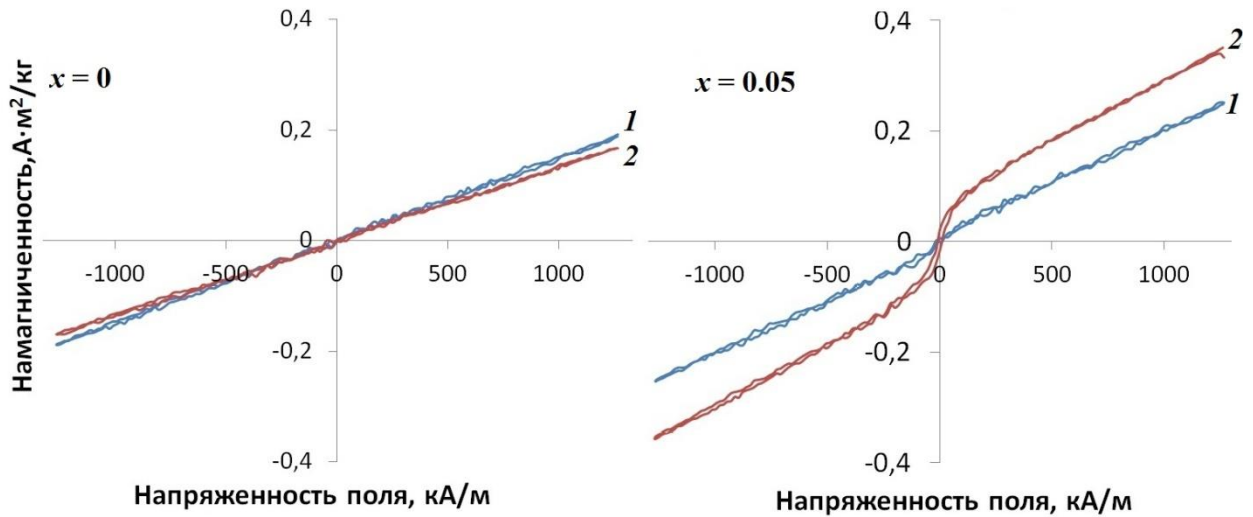


Рис. 4.12. Полевые зависимости намагниченности образцов номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, измеренные при $T = 300\text{K}$ (1) и 100K (2)

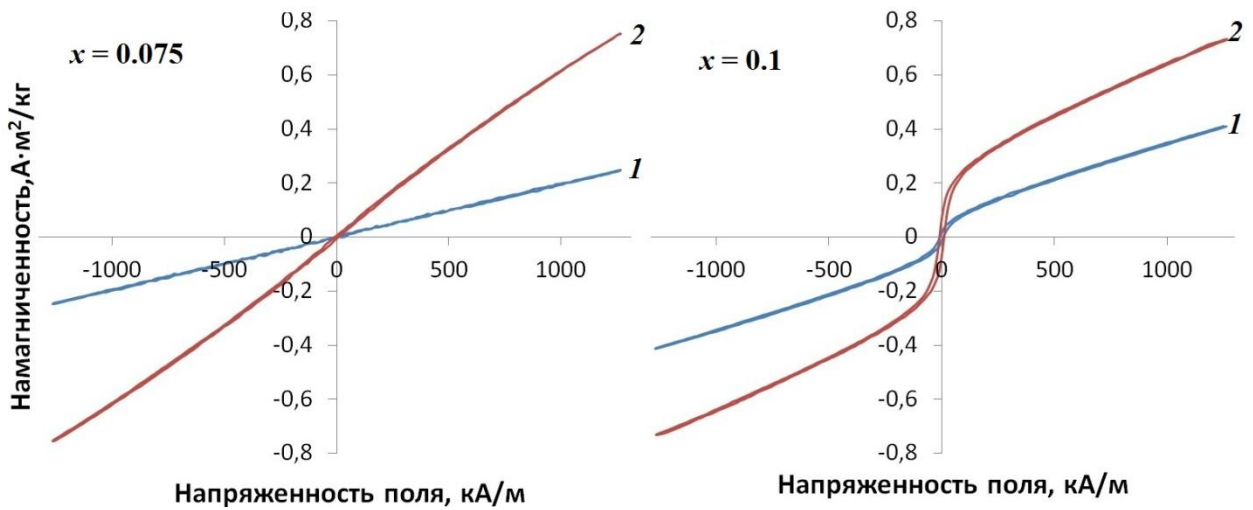


Рис. 4.13. Полевые зависимости намагниченности образцов номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, измеренные при $T = 300\text{K}$ (1) и 100K (2)

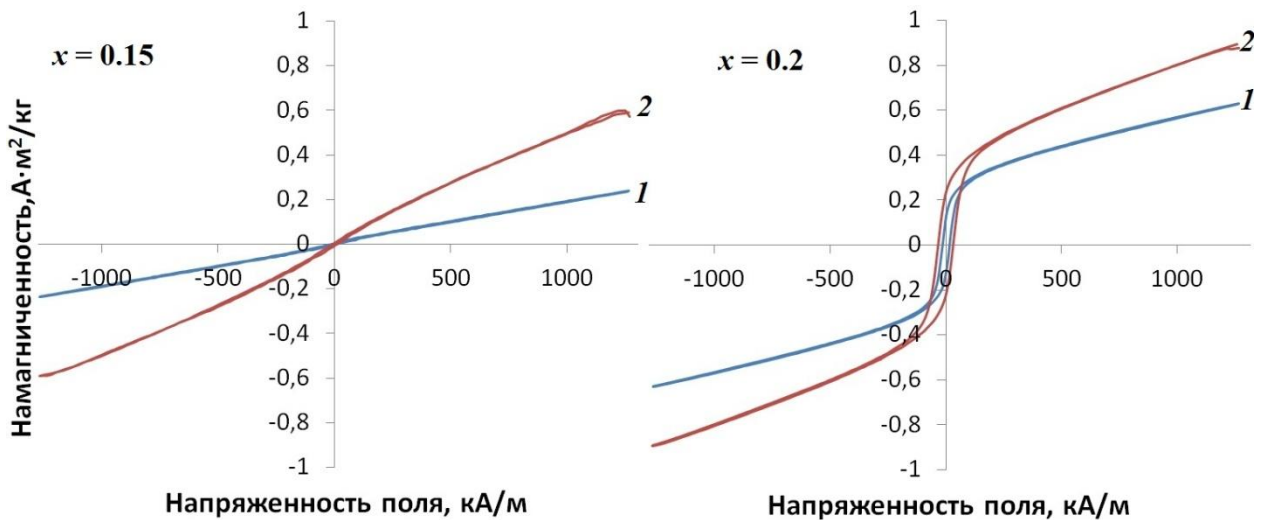


Рис. 4.14. Полевые зависимости намагниченности образцов номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, измеренные при $T = 300\text{K}$ (1) и 100K (2)

Охлаждение проб образцов, содержащих цинк, до 100К приводит к увеличению удельной намагниченности, магнитной восприимчивости и усилению ферромагнитного характера материала (рис. 4.12-4.14, линии 2, табл. 4.8). Для недопированного LaFeO_3 намагниченность незначительно уменьшается от $0.188 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при $T=300\text{К}$ до $0.167 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при $T=100\text{К}$. Исследуемые порошки в поле 1250 кА/м при температуре 100К магнитного насыщения не достигают. Коэрцитивную силу определить невозможно из-за разброса значений.

Таблица 4.8. Магнитные характеристики однофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ (осадитель – водный раствор аммиака, отжиг при 950°C , 60 мин.), измеренные при 300 и 100К

Содержание допанта, x	ОКР, нм	J (300 К), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$\chi \times 10^{-6}$ (300 К)	J (100 К), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$\chi \times 10^{-6}$ (100 К)
0	58 ± 6	0.188	11.5	0.167	9.4
0.05	149 ± 2	0.252	15.4	0.340	16.9
0.075	155 ± 3	0.248	15.3	0.752	46.1
0.1	110 ± 5	0.410	20.9	0.729	30.5
0.15	136 ± 3	0.239	14.6	0.598	36.8
0.2	123 ± 2	0.307	19.9	0.887	30.6

Для многофазных нанопорошков (фазы LaFeO_3 и Fe_2O_3) номинальных составов $0.7\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.3\text{Zn}^{2+}$ и $0.6\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.4\text{Zn}^{2+}$ в поле 1250 кА/м (рис. 4.15, линия 1) удельная намагниченность при $T=300\text{К}$ составляет $0.252 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $0.307 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, соответственно. Понижение температуры измерения до 100К приводит к повышению J до $0.311 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для $0.7\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.3\text{Zn}^{2+}$ и $0.490 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для нанопорошка $0.6\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.4\text{Zn}^{2+}$ (рис. 4.15, линия 2). Коэрцитивная сила с увеличением степени допирования незначительно уменьшается от 14.7 кА/м для $x = 0.3$ до 12.7 кА/м для $x = 0.4$ при комнатной температуре. Многофазные образцы проявляют свойства ферромагнетика. Магнитного насыщения в поле 1250А/м при T 300К и 100К не достигают.

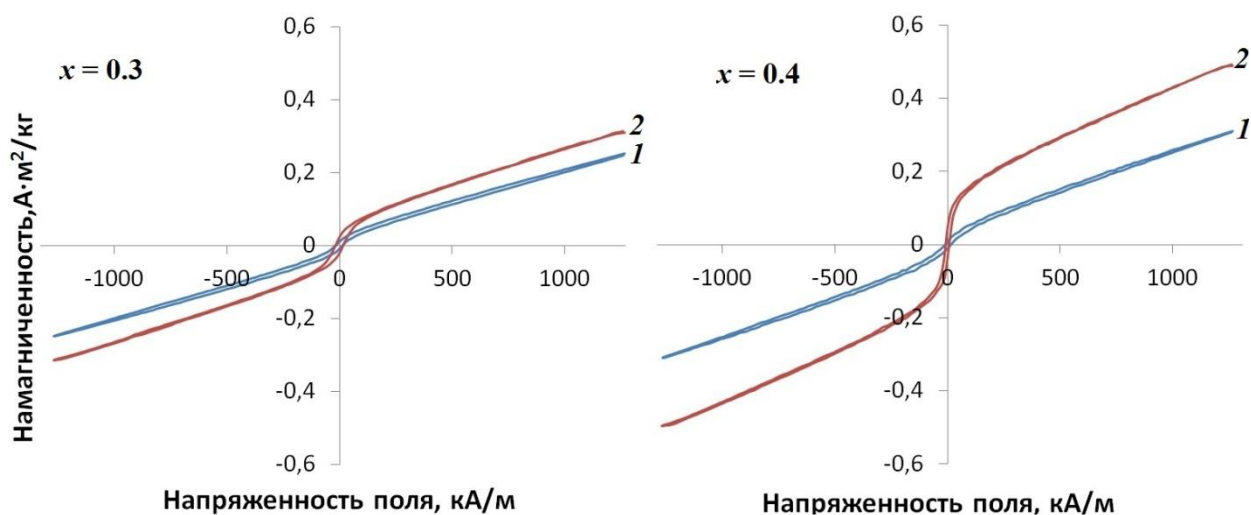


Рис. 4.15. Полевые зависимости намагниченности образцов номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Таким образом, методом совместного осаждения в водном растворе с последующим термическим отжигом при температуре 950°C в течение 1 ч. сформированы нанопорошки составов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4$). По результатам РФА и ЛРСМА установлена максимальная степень допирования $x = 0.07$, достигаемая в рассматриваемом процессе. Дальнейшее увеличение содержания допанта до $x \leq 0.2$ по данным рентгенофазового анализа не приводит к выделению посторонних фаз, однако, расчет состава по результатам элементного анализа свидетельствует о нарушении стехиометрии и встраивании катионов Zn^{2+} в положение Fe^{3+} . Немонотонное изменение магнитных характеристик (удельная намагниченность, коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость) свидетельствует о формировании сложных систем на основе $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$. Синтезированные нанопорошки характеризуются разным типом ферроупорядочения, что расширяет области их применения.

4.3. Состав, структура и свойства нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Ba}^{2+}$

Синтез нанопорошков феррита лантана, допированного барием, осуществляли методом совместного осаждения с использованием в качестве осадителя водного раствора карбоната натрия с последующим термическим отжигом при температуре 950°C в течение 1 ч. на основе методики, описанной в главе 2.

Результаты дифрактометрии образца состава $0.95\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Ba}^{2+}$ (отжиг 950°C 1ч.) показывают формирование наночастиц со структурой ортоферрита лантана LaFeO_3 (номер карты 15 – 0148) [107] (рис. 4.16, дифрактограмма 1)

Увеличение степени допирования до $x = 0.1$ приводит к образованию многофазного продукта, содержащего помимо целевой фазы LaFeO_3 (номер карты 15 – 0148) [107] примеси La_2O_3 (номер карты 22 – 0369), BaO (номер карты 22 – 1056), Fe_2O_3 (номер карты 39 – 1346) [107] (рис. 4.16, дифрактограмма 2).

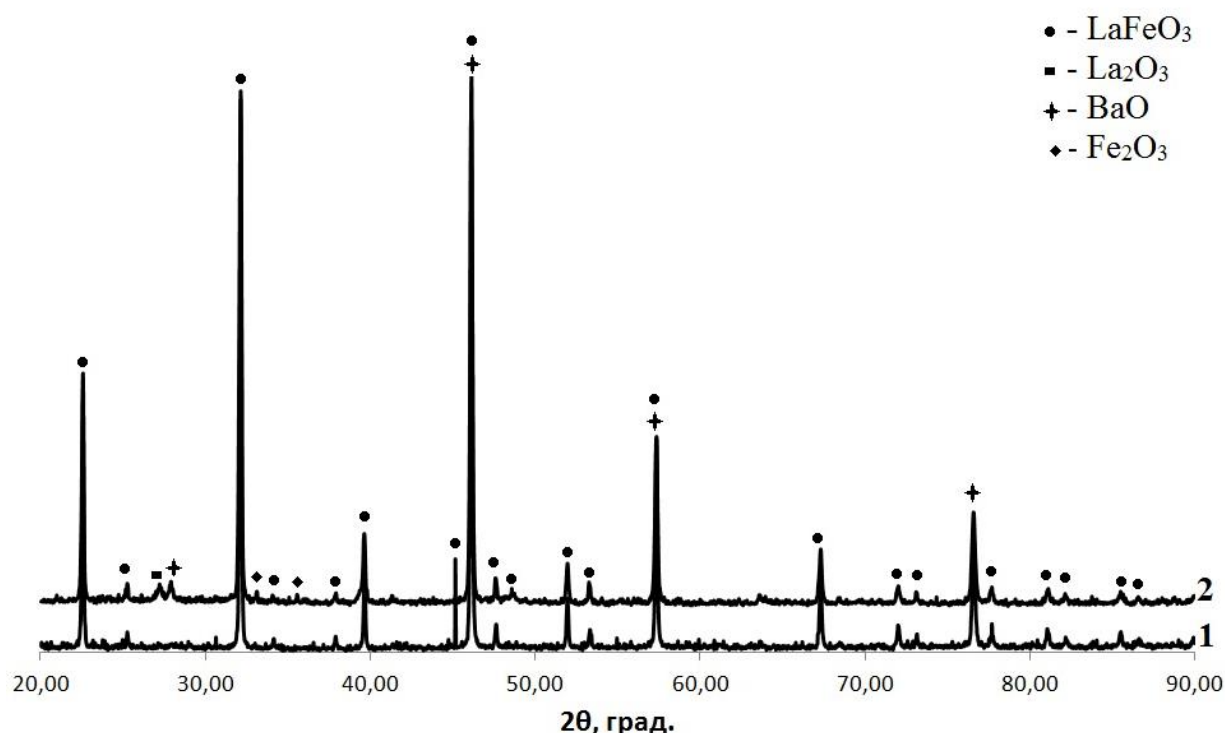


Рис. 4.16. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$: 1 – $x=0.05$; 2 – $x=0.1$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин.

Таблица 4.11. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0.05; 0.1$), полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å)		Фаза
$x=0.05$	$x=0.1$	
3.9400	3.9412	LaFeO_3
3.5250	3.5268	LaFeO_3
-	3.2759	La_2O_3
-	3.1975	BaO
2.7844	2.7861	LaFeO_3
-	2.7049	Fe_2O_3
2.6259	2.6291	LaFeO_3
-	2.5238	Fe_2O_3
2.3736	2.3737	LaFeO_3
2.2723	2.2736	LaFeO_3
1.9668	1.9672	$\text{LaFeO}_3, \text{BaO}$
1.9086	1.9091	LaFeO_3
-	1.8734	LaFeO_3
1.7591	1.7592	LaFeO_3
1.7170	1.7182	LaFeO_3
1.6057	1.6059	$\text{LaFeO}_3, \text{BaO}$
1.3902	1.3904	LaFeO_3
1.3104	1.3105	LaFeO_3
1.2931	1.2934	LaFeO_3
1.2431	1.2433	$\text{LaFeO}_3, \text{BaO}$
1.2282	1.2286	LaFeO_3

Таким образом, отжиг при температуре 950°C приводит к образованию наночастиц феррита лантана, допированного барием с максимальным содержанием допанта $x = 0.05$. В связи с этим, для формирования и исследования нанопорошков состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ температуру отжига увеличили до 1000°C .

По результатам дифрактометрии образцы $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.1$), синтезированные методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при температуре 1000°C в течение 1 ч., представляют собой однофазный материал со структурой ортоферрита лантана LaFeO_3 (номер карты 15 – 0148) [107] (рис. 4.17, табл. 4.10).

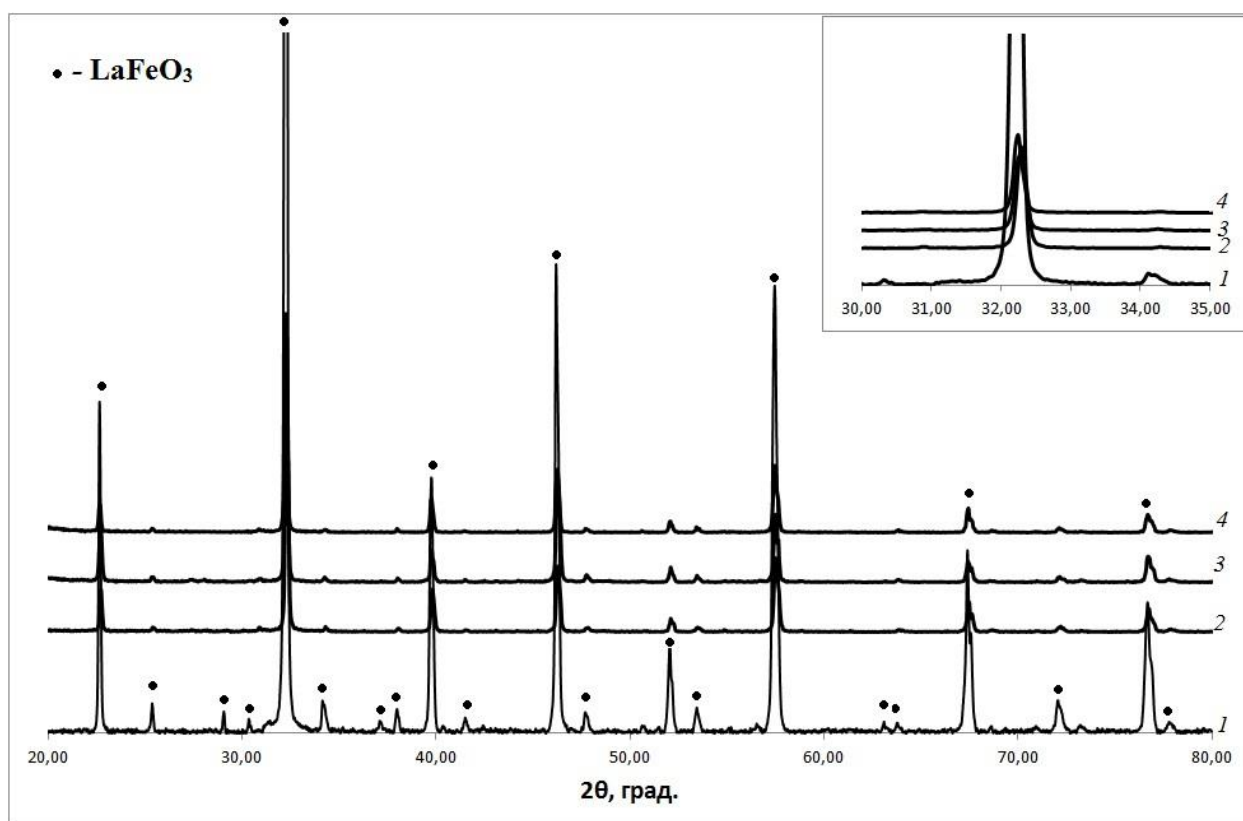


Рис. 4.17. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0.05$; 3 – $x=0.075$, 4 – $x=0.1$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

Таблица 4.10. Результаты цифровой обработки дифрактограмм однофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å)			
$x=0$	$x=0.05$	$x=0.075$	$x=0.1$
3.9328	3.9165	3.9180	3.9242
3.5171	3.5031	3.5081	3.5123
2.7801	2.7719	2.7738	2.7758
2.6282	2.6124	2.6161	2.6149
2.3712	2.3648	2.3657	2.3688
2.2689	2.2639	2.2655	2.2667
1.9665	1.9612	1.9617	1.9630
1.9080	1.9049	1.9035	1.9049
1.7580	1.7542	1.7542	1.7559
1.7154	1.7121	1.7131	1.7140
1.6046	1.6018	1.6022	1.6028
1.4564	1.4571	1.4581	1.4583
1.3899	1.3872	1.3880	1.3881
1.3110	1.3085	1.3083	1.3094
1.2429	1.2410	1.2412	1.2417
1.2275	1.2266	1.2282	1.2267

Увеличение содержания допанта приводит к выделению примесных фаз. На дифрактограммах образцов с номинальной степенью допирования $x = 0.15$, 0.2 , 0.25 помимо пиков основной фазы – ортоферрита лантана LaFeO_3 (номер карты 15 – 0148) [107] присутствуют пики, отвечающие следующим фазам: La_2O_3 (номер карты 05 – 0602), BaFe_2O_4 (номер карты 46 – 0113), Fe_2O_3 (номер карты 39 – 1346) [107] (рис. 4.18, табл. 4.11).

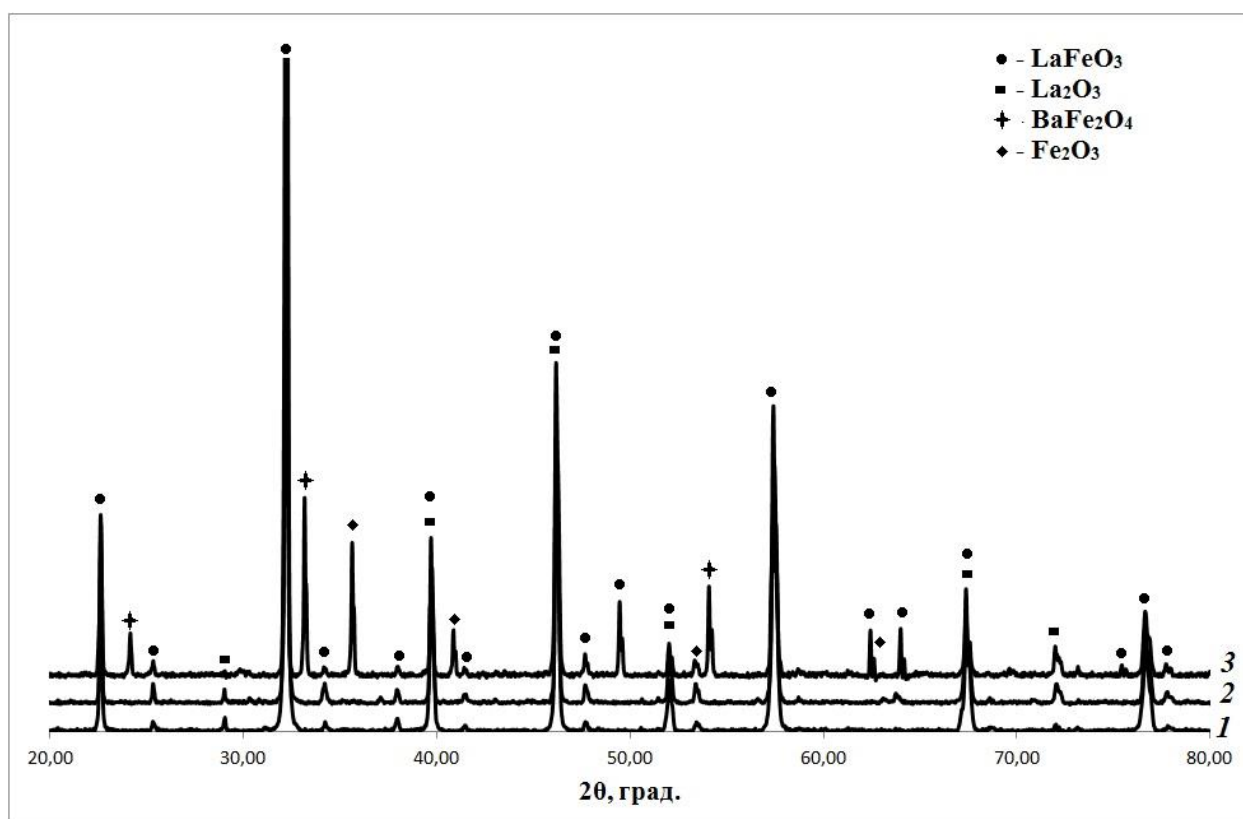


Рис. 4.18. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$: 1 – $x=0.15$; 2 – $x=0.2$; 3 – $x=0.25$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

Таблица 4.11. Результаты цифровой обработки дифрактограмм многофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

Межплоскостные расстояния (по данным РФА); (Å)			Фаза
$x=0.15$	$x=0.2$	$x=0.25$	
3.9340	3.9336	3.9326	LaFeO_3
-	-	3.6879	BaFe_2O_4
3.5173	3.5185	3.5183	LaFeO_3
3.0767	3.0789	-	La_2O_3
2.7804	2.7810	2.7813	LaFeO_3
-	-	2.7024	BaFe_2O_4

2.6208	2.6226	2.6248	LaFeO ₃
-	-	2.5211	Fe ₂ O ₃
2.3712	2.3732	2.3705	LaFeO ₃
2.2682	2.2709	2.2707	LaFeO ₃ , La ₂ O ₃
-	-	2.2093	Fe ₂ O ₃
2.1736	2.1764	2.1806	LaFeO ₃
1.9670	1.9667	1.9665	LaFeO ₃ , La ₂ O ₃
1.9075	1.9078	1.9082	LaFeO ₃
1.7581	1.7584	1.7585	LaFeO ₃ , La ₂ O ₃
1.7150	1.7164	1.7178	LaFeO ₃ , Fe ₂ O ₃
-	-	1.6962	BaFe ₂ O ₄
1.6041	1.6054	1.6052	LaFeO ₃
-	-	1.4878	Fe ₂ O ₃
-	1.4602	1.4552	LaFeO ₃
1.3899	1.3901	1.3902	LaFeO ₃
1.3871	1.3868	-	LaFeO ₃ , La ₂ O ₃
1.3115	1.3108	1.3119	LaFeO ₃ , La ₂ O ₃
-	-	1.2604	LaFeO ₃
1.2428	1.2436	1.2434	LaFeO ₃
1.2277	1.2280	1.2288	LaFeO ₃

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа установлен максимальный предел допирования феррита лантана барием – $x = 0.1$.

Расчет параметров элементарной ячейки по данным дифрактометрии показал, что увеличение степени допирования приводит к повышению объема ячейки (табл. 4.12).

Таблица 4.12. Параметры элементарных ячеек нанокристаллов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$, синтезированных методом соосаждения, после отжига при 1000°C в течение 60 мин.

Параметры ячейки, Å	Содержание допанта, x			
	0	0.05	0.075	0.1
a	5.538	5.546	5.548	5.552
b	5.543	5.548	5.549	5.551
c	7.839	7.860	7.852	7.858
Объем, Å ³	240.634	241.774	241.796	242.245

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о встраивании катионов Ba^{2+} в положение La^{3+} , о чем свидетельствует образование однофазных образцов по данным РФА. Узкая область гомогенности и увеличение объема элементарной ячейки вызвано введением катиона, значительно превышающего ионный радиус лантана ($\Delta r=29.8\%$). Т.к. для бария характерно образование

катионных соединений и по величине r катион Ba^{2+} ближе к La^{3+} , следовательно, в рассматриваемом случае происходит встраивание ионов бария в положение лантана аналогично Ca^{2+} и Sr^{2+} [73].

Анализ размеров кристаллитов, определенных по результатам РФА, показал, как и ожидалось, увеличение $D_{ср}$ при введении катионов Ba^{2+} в решетку феррита лантана (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Диаметр нанокристаллов $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ с содержанием бария x от 0 до 0.1 после отжига при $1000^{\circ}C$ в течение 60мин.

Содержание допанта, x	0	0.05	0.075	0.1
ОКР, нм	25 ± 4	36 ± 3	38 ± 3	42 ± 4

Исследование элементного состава показало наличие в образцах катионов бария, что подтверждает встраивание допанта в решетку феррита лантана (табл. 4.14). Отклонение от стехиометрии в пределах погрешности.

Таблица 4.14. Результаты ЛРСМА образцов $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$, синтезированных методом соосаждения, после отжига при $1000^{\circ}C$ в течение 60мин.

Номинальный состав образцов, x	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов, x
	La	Ba	Fe	O	
0.05	21.65	0.41	22.53	55.41	0.03
0.075	21.18	1.21	22.11	55.39	0.07
0.1	19.96	1.65	22.20	56.18	0.09

Таким образом, по данным элементного анализа установлено максимальное реальное содержание допанта – $x_{реал}=0.09$, что соответствует $x_{ном}=0.1$.

Определение формы и размера частиц синтезированных образцов $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии.

Нанопорошки недопированного феррита лантана, синтезированного с помощью водного раствора карбоната натрия в качестве осадителя и отжига при $1000^{\circ}C$ в течение 60 мин., характеризуются преимущественно округлой формой частиц в широком диапазоне размеров (рис. 4.19). На ПЭМ-изображении

присутствуют как небольшие частицы с диаметром 10-20 нм, так и достаточно крупные агломераты частиц с D_{cp} от 100 до 200 нм. Гистограмму распределения частиц по размерам не удалось построить из-за их сильной агломерации.

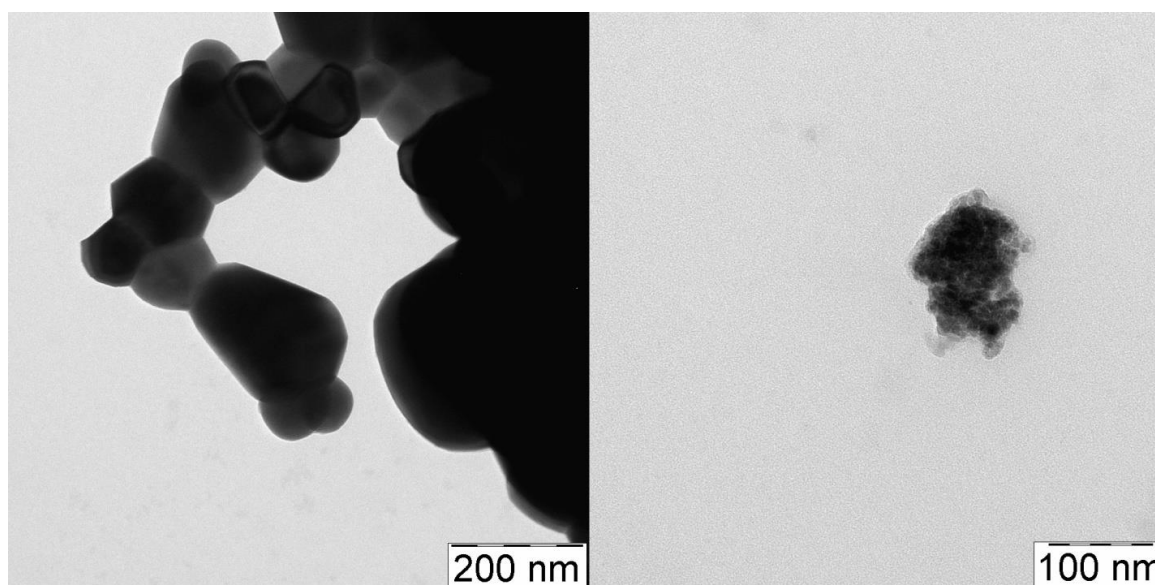


Рис. 4.19. ПЭМ-изображения порошка LaFeO_3 после отжига при 1000°C в течение 60 мин. (осадитель – Na_2CO_3)

Результаты просвечивающей электронной микроскопии порошка с номинальной степенью допирования $x = 0.05$ отражают наличие в пробе агломератов частиц округлой формы. Пробоподготовка в желатине позволяет наблюдать кристаллиты с размером порядка 10 нм (рис. 4.20).

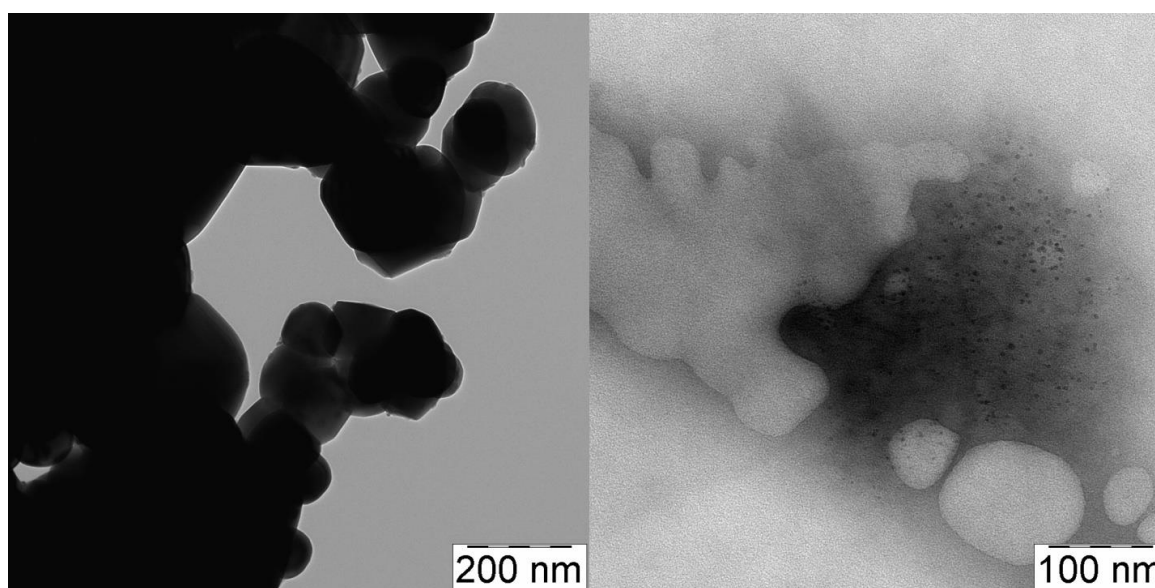


Рис. 4.20. ПЭМ-изображения порошка $0.95\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.05\text{Ba}^{2+}$ после отжига при 1000°C в течение 60 мин. (осадитель – Na_2CO_3)

На ПЭМ-изображении образца номинального состава $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.075\text{Ba}^{2+}$ присутствуют частицы с размером в диапазоне 40 – 120 нм (рис. 4.21). Сильная агломерация не позволяет построить гистограмму распределения и определить средний диаметр кристаллитов.

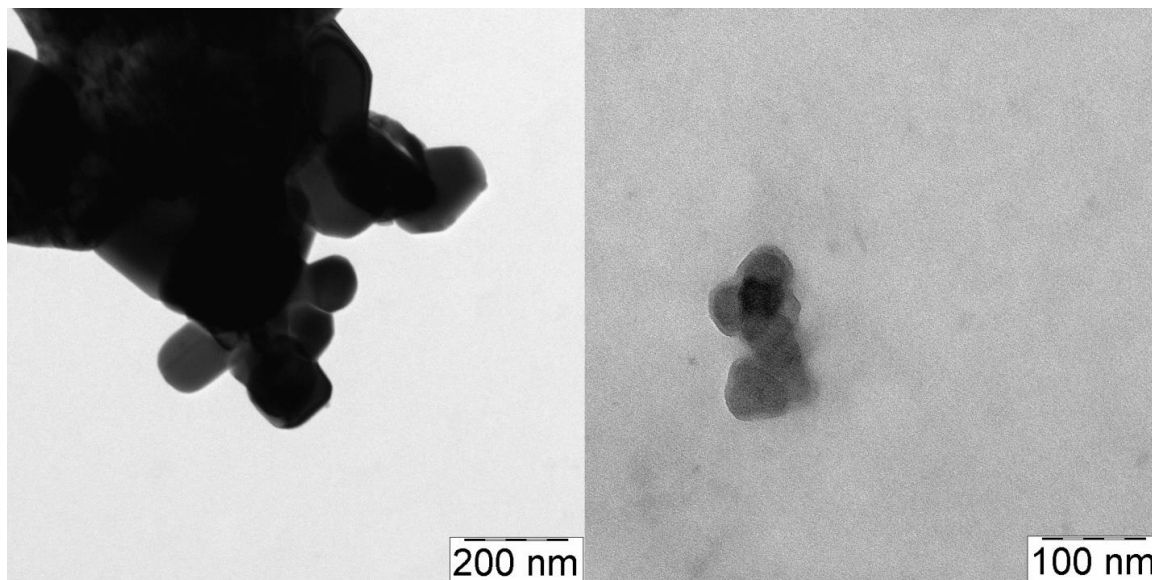


Рис. 4.21. ПЭМ-изображения порошка $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.075\text{Ba}^{2+}$ после отжига при 1000°C в течение 60 мин. (осадитель – Na_2CO_3)

Увеличение степени допирования до $x = 0.1$ приводит к увеличению размера частиц (рис. 4.22). Склонность к агломерации сохраняется. Помимо крупных кристаллитов $D_{\text{ср}}$ от 100 до 200 нм, на микрофотографиях присутствуют частицы по 30-40 нм.

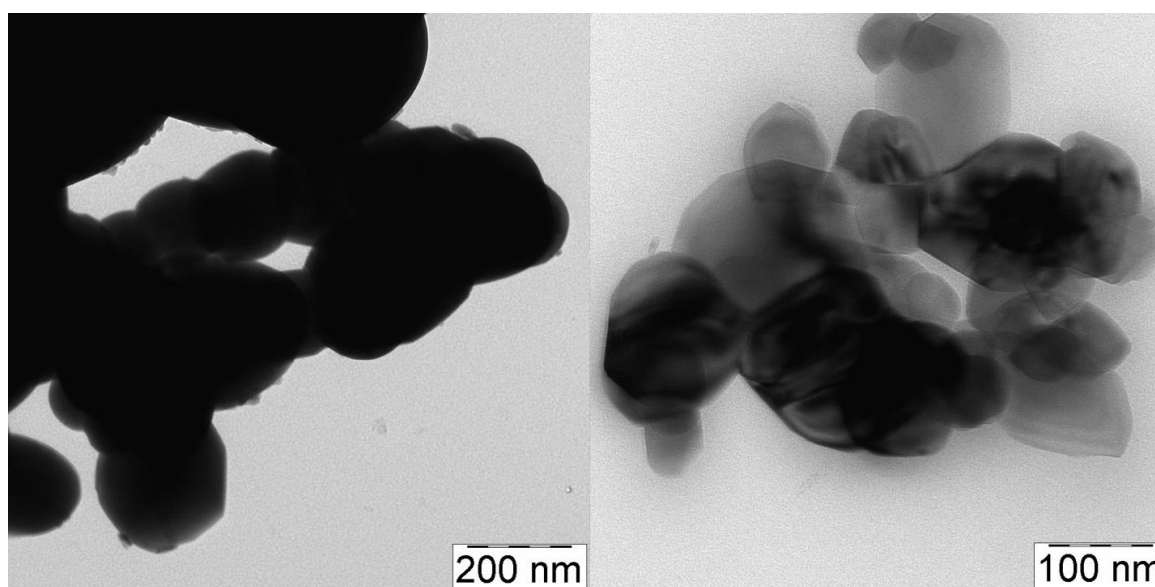


Рис. 4.22. ПЭМ-изображения порошка $0.9\text{LaFeO}_{3-\delta} : 0.1\text{Ba}^{2+}$ после отжига при 1000°C в течение 60 мин. (осадитель – Na_2CO_3)

Таким образом, по результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено образование наночастиц в широком диапазоне размеров 10-200 нм. Для всех исследованных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ отмечается склонность к агломерации. Расчет $D_{\text{ср}}$ кристаллитов по результатам РФА показал значения в пределах от 20 до 40 нм. Такое расхождение обусловлено особенностями используемых методов: ПЭМ – локальный визуальный метод, позволяющий оценить лишь небольшую долю частиц. В связи с этим для наиболее точного определения $D_{\text{ср}}$ необходимо применять оба метода.

Измерение магнитных характеристик осуществляли при температурах 300 и 100 К в максимальном поле 1250 кА/м. Образец LaFeO_3 (осадитель – Na_2CO_3 , отжиг при $t=1000^\circ\text{C}$ 1ч.) при комнатной температуре характеризуется широкой петлей гистерезиса с $H_c = 300$ кА/м, а при охлаждении пробы наблюдается понижение удельной намагниченности и коэрцитивной силы (рис. 4.23, а). На температурной зависимости намагниченности отмечается фазовый переход антиферромагнетик – ферримагнетик (рис. 4.23, б) [145]. Аналогичная форма петли при $T=300\text{K}$ для порошка LaFeO_3 наблюдалась в работе [55]. Нанопорошки феррита лантана, синтезированные путем осаждения водным раствором аммиака и отжигом при 950°C в течение 1 ч., при комнатной температуре характеризуются узкой петлей гистерезиса (см. рис. 4.12), что подтверждает влияние условий синтеза на магнитные свойства образцов.

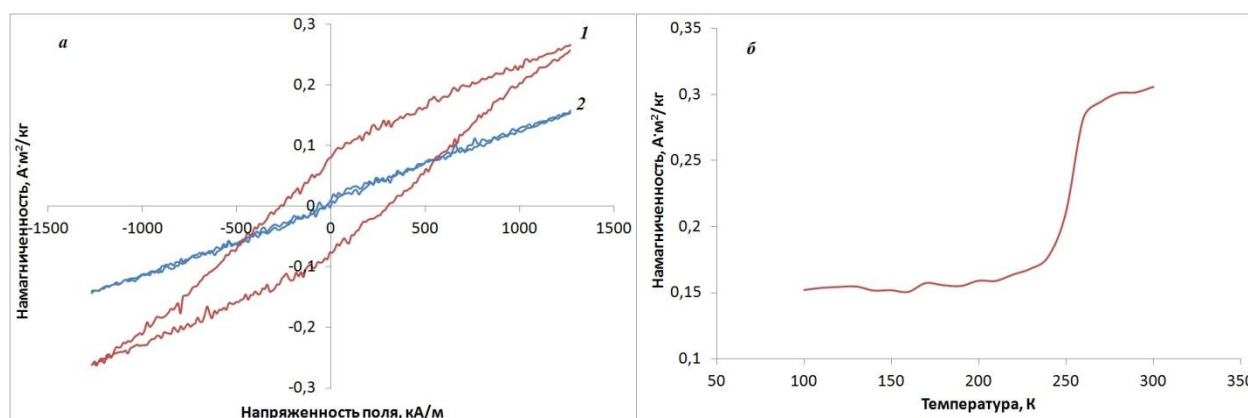


Рис. 4.23. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава LaFeO_3 (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Введение катионов Ba^{2+} в решетку феррита лантана ($x=0.05$) вызывает изменение магнитной структуры материала. Узкая форма петли гистерезиса и смещение по оси y свидетельствует о возникновении обменного взаимодействия антиферромагнетик – ферромагнетик, как было показано в работах [68-71]. Коэрцитивную силу и намагниченность определить не удалось вследствие сильного разброса значений (рис. 4.24). Магнитного насыщения при 100К и 300К в измеряемом поле (1250кА/м) образец состава $0.95LaFeO_{3-\delta}:0.05Ba^{2+}$ не достигает.

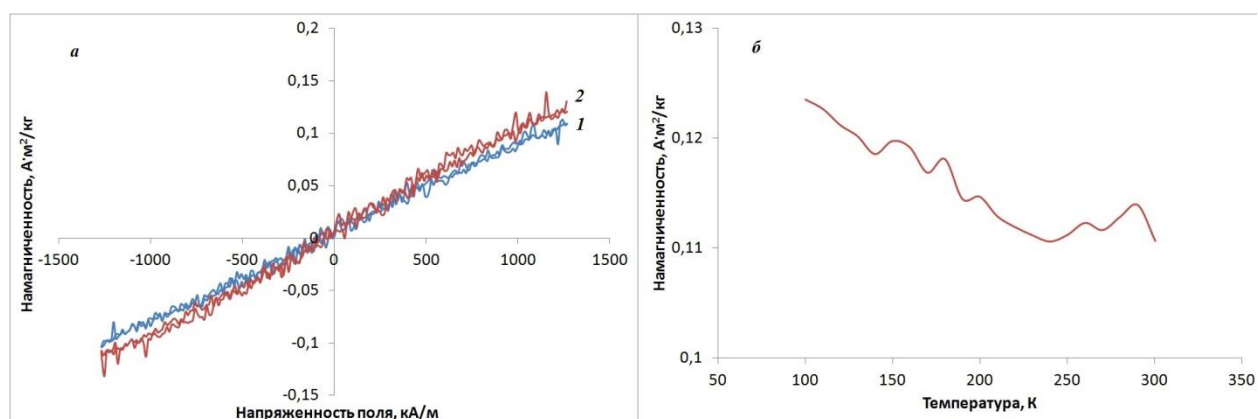


Рис. 4.24. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.95LaFeO_{3-\delta}:0.05Ba^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{отж}=1000^\circ C$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Увеличение содержания бария в структуре перовскита $LaFeO_3$ до $x = 0.075$ увеличивает искажение кристаллической решетки, что вызывает резкое повышение коэрцитивной силы нанокристаллов до 275 кА/м и намагниченности до $1.837 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при $T = 300\text{K}$ (рис. 4.25). Охлаждение пробы до 100К вызывает снижение H_c до 220 кА/м и увеличение J до $2.277 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Характер петли гистерезиса свидетельствует о формировании магнитножесткого ферромагнетика [136, 146].

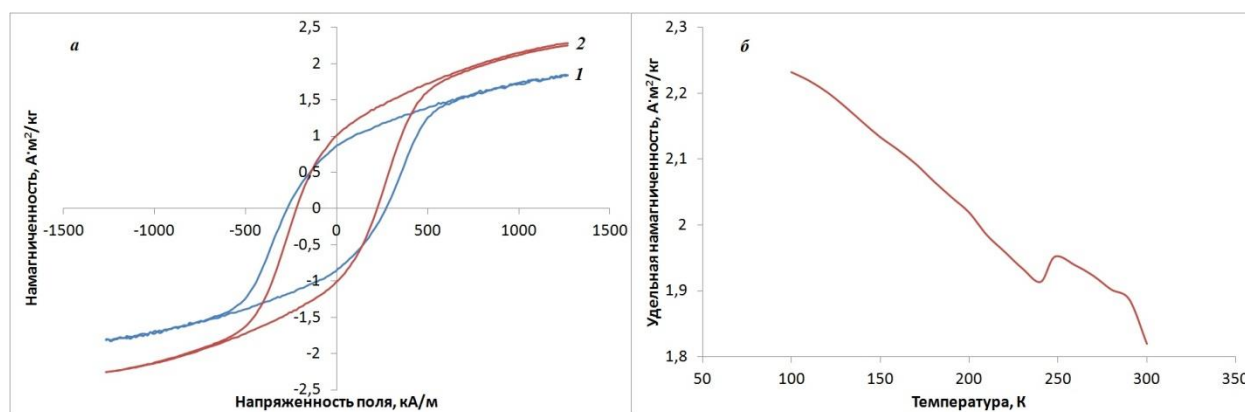


Рис. 4.25. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.075\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

На температурных зависимостях образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.075$) в области температуры 250К наблюдается фазовый переход [147], связанный с переориентацией спинов магнитоактивных ионов от одной кристаллической оси к другой. Величина T этого перехода уменьшается по мере увеличения содержания бария (рис. 4.23 – 4.25).

Исследование магнитных свойств наночастиц состава $0.9\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.1\text{Ba}^{2+}$ при 300 и 100 К показало снижение H_c и J , по сравнению с образцом состава $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.075\text{Ba}^{2+}$, при сохранении ферромагнитного характера материала (рис. 4.26). Похожее изменение наблюдалось в случае допирования феррита иттрия катионами бария для $x = 0.1$ (см. рис. 3.18, табл. 3.13). Такое поведение объясняется существованием двух магнитных подрешеток: магнитномягкой и магнитножесткой, при сохранении однофазности продукта.

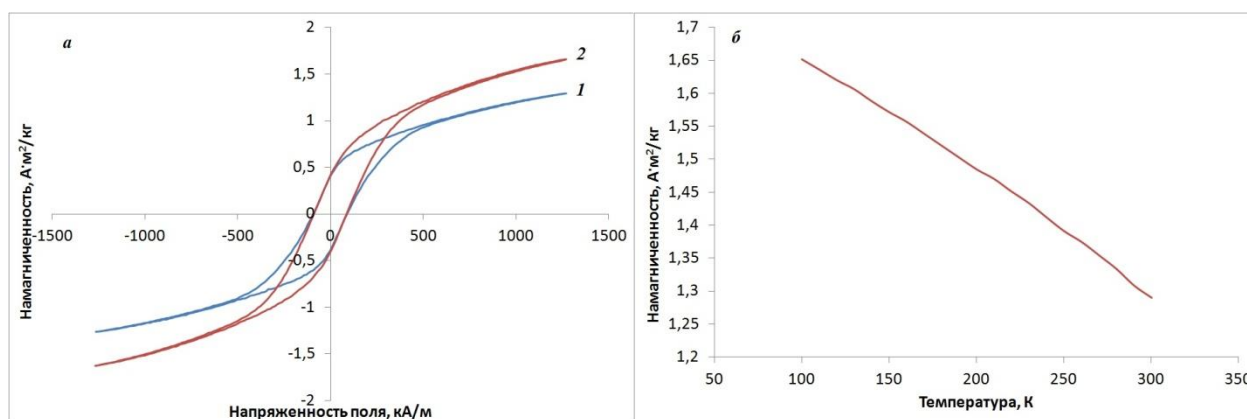


Рис. 4.26. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.9\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.1\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Для образца с номинальной степенью допирования $x = 0.15$ наблюдается уменьшение удельной намагниченности и коэрцитивной силы до $0.346 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и 32 кА/м , соответственно. Охлаждение пробы вызывает незначительное увеличение J и уменьшение H_c (рис. 4.27). Сужение петли гистерезиса по сравнению с однофазными образцами $0.9\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.1\text{Ba}^{2+}$ и $0.925\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.075\text{Ba}^{2+}$ может быть обусловлено наличием сложной магнитной структуры, а также присутствием небольшого количества примеси оксида лантана.

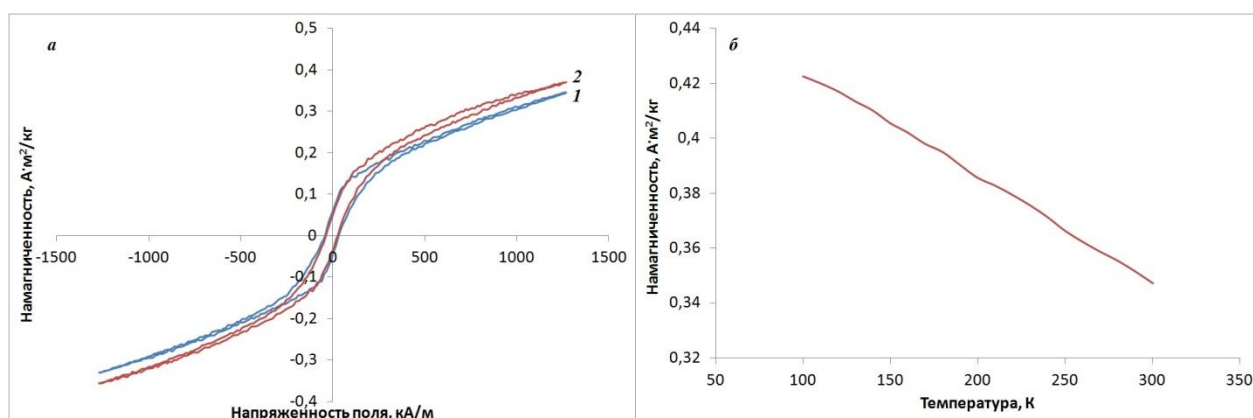


Рис. 4.27. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.85\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.15\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Нанопорошок номинального состава $0.8\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.2\text{Ba}^{2+}$ проявляет свойства магнитножесткого ферромагнетика и характеризуется широкой формой петли гистерезиса с величиной $H_c = 318 \text{ кА/м}$ и $J = 3.416 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, измеренными при $T=300\text{К}$ (рис. 4.28). Охлаждение пробы приводит к увеличению удельной

намагниченности и уменьшению коэрцитивной силы. Повышение магнитных характеристик при увеличении содержания допанта может быть обусловлено как формированием сложной магнитной структуры, так и усиливающейся многофазностью материала. Аналогичная немонотонность изменения коэрцитивной силы наблюдалась в случае наночастиц $\text{La}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ [66]

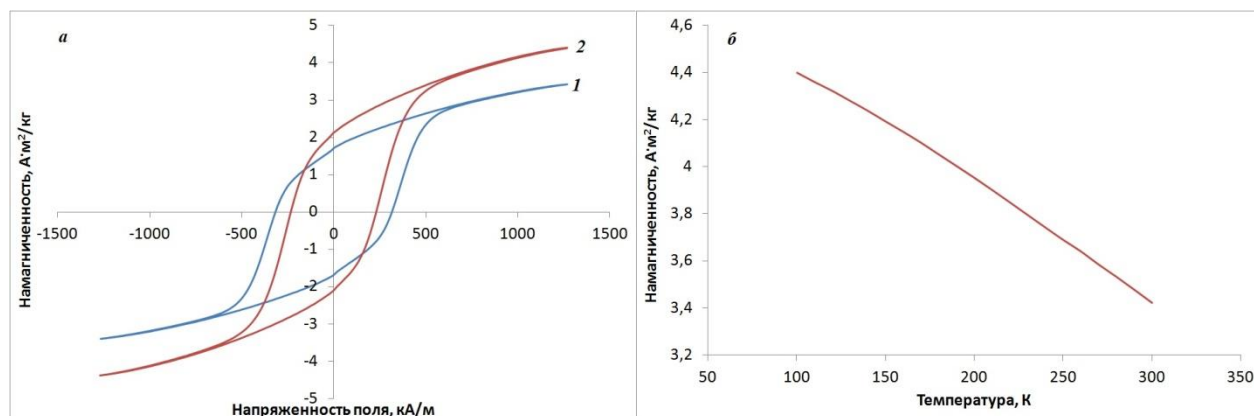


Рис. 4.28. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.8\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.2\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Дальнейшее увеличение количества вводимого допанта приводит к формированию смеси, содержащей помимо ортоферрита лантана примеси оксидов лантана, железа (III) и феррита бария. Это вызывает значительное усиление ферромагнетизма. Скачок намагниченности при уменьшении температуры измерения обусловлен присутствием BaFe_2O_4 , Fe_2O_3 (рис. 4.29).

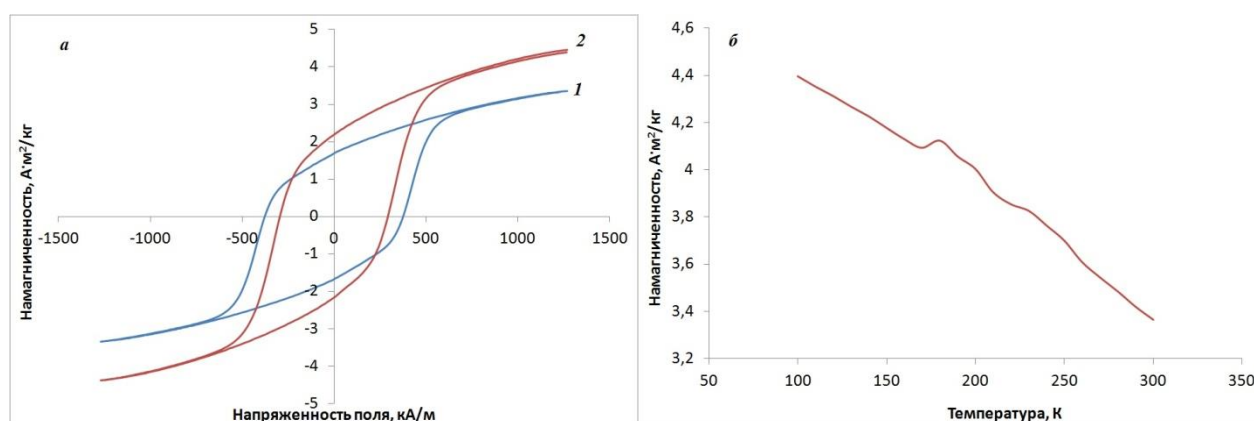


Рис. 4.29. Полевая зависимость (а) и температурный ход (б) намагниченности образца номинального состава $0.75\text{LaFeO}_{3-\delta}:0.25\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – Na_2CO_3 , $t_{\text{отж}}=1000^\circ\text{C}$), измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Нанопорошки $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ характеризуются широким набором магнитных характеристик, в зависимости от содержания допанта (табл. 4.15, 4.16). Введение катионов бария в решетку феррита лантана приводит к формированию материала со сложной магнитной структурой. Сложность интерпретации магнитных свойств наночастиц обусловлена разбросом частиц по размерам и взаимодействиями между кристаллитами. Однако можно предположить, что изменение характеристик синтезированных образцов обусловлено несколькими потенциальными причинами: во-первых, гетеровалентное замещение катионов La^{3+} двухзарядными ионами Ba^{2+} вызывает переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$; во-вторых, возникающее вследствие разницы ионных радиусов $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{La}^{3+})$ искажение кристаллической решетки может влиять на угол и длины связей Fe-O-Fe, а, следовательно, на силу обменного взаимодействия; в-третьих, уменьшение размера частиц приводит к изменению доли поверхностных атомов [31, 141, 148].

Таблица 4.15. Магнитные характеристики однофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – карбонат натрия, отжиг при 1000°C , 60 мин), измеренные при 300 и 100К в поле 1250 кА/м

Содержание допанта, x	ОКР, нм	J (300К), А·м ² /кг	H_c (300К) кА/м	J (100 К), А·м ² /кг	H_c (100К) кА/м
0	25±4	0.265	300	0.157	-
0.05	36±3	0.109	-	0.123	-
0.075	38±3	1.837	275	2.277	220
0.1	42±4	1.290	90	1.650	87

Таблица 4.16. Магнитные характеристики многофазных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ (осадитель – карбонат натрия, отжиг при 1000°C , 60 мин), измеренные при 300 и 100К в поле 1250 кА/м

Содержание допанта, x	J (300К), А·м ² /кг	H_c (300К) кА/м	J (100 К), А·м ² /кг	H_c (100К) кА/м
0.15	0.346	32	0.370	26
0.2	3.416	318	4.406	230
0.25	3.355	380	4.455	290

Таким образом, синтезированные наночастицы феррита лантана, допированного барием, характеризуются разнообразными магнитными свойствами, что позволяет использовать их в различных областях.

Увеличение магнитных характеристик нанопорошков допированного феррита лантана наблюдалось и в случае введения катионов стронция, радиус которых превышает ионный радиус лантана ($r(\text{La}^{3+})=0.104\text{нм}$, $r(\text{Sr}^{2+})=0.118\text{нм}$ [39]). Синтез нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Sr}^{2+}$ осуществляли по методике, описанной в работе [34]. Результаты измерения магнитных свойств полученных наночастиц представлены на рис. 4.30 и в табл. 4.17.

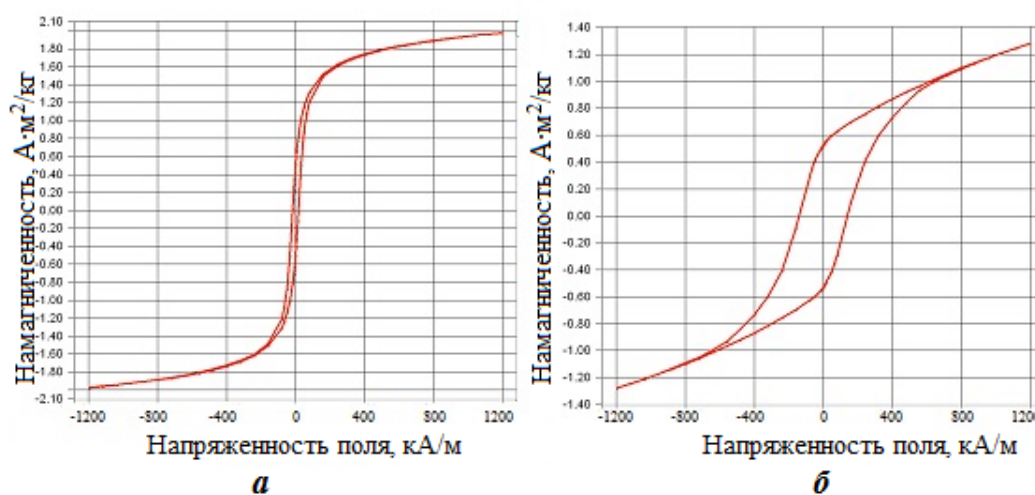


Рис. 4.30. Полевые зависимости намагниченности образцов $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Sr}^{2+}$ после отжига при температуре 850°C 1 ч.: а – $x=0$, б – $x=0.2$.

Таблица 4.17. Магнитные характеристики нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Sr}^{2+}$ после отжига при температуре 850°C 1 ч.

Характеристики	Содержание допанта, x			
	0	0.1	0.2	0.3
Намагниченность насыщения (M_s), $\text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	1.974	0.220	1.278	0.572
Коэрцитивная сила (H_c), $\text{кА}/\text{м}$	16.183	28.490	138.928	336.952

Полученные результаты сравнения магнитных характеристик нанокристаллов феррита лантана, допированных катионами бария и стронция,

позволяют сделать вывод о значительном влиянии искажений кристаллической решетки на свойства материала при введении допантов с большим ионным радиусом.

Выводы по главе

Синтезированы нанопорошки феррита лантана, допированного цинком и барием. Сложность формирования таких систем обусловлена большой разницей ионных радиусов лантана и вводимого допанта. Однако, несмотря на узкую область гомогенности, получены однофазные образцы, характеризующиеся сложной магнитной структурой. Максимальная степень допирования феррита лантана цинком составляет $x_{\text{реал}} = 0.07$ (по результатам РФА и ЛРСМА). По мере увеличения количества вводимого допанта немонотонно увеличиваются объем элементарной ячейки от 240.634 \AA^3 ($x = 0$) до 242.245 \AA^3 ($x = 0.2$) и средний размер кристаллитов от 58 ($x = 0$) до 123 нм ($x = 0.2$), что обусловлено встраиванием ионов Zn^{2+} в положение Fe^{3+} , т.к. $r(\text{Zn}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$. Наночастицы $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ в зависимости от состава обладают разным типом магнитного упорядочения: антиферромагнитным и ферримагнитным.

Введение катионов Ba^{2+} в решетку LaFeO_3 в положение La^{3+} вызывает увеличение параметров кристаллической решетки и среднего диаметра частиц от 25 ($x = 0$) до 42 нм ($x = 0.1$). Максимальная номинальная степень допирования составляет $x = 0.1$ (РФА). Синтезированные частицы проявляют свойства магнитножесткого ферромагнетика с широкой петлей гистерезиса. Немонотонное изменение магнитных характеристик обусловлено формированием сложной магнитной структуры сочетающей магнитножесткую и магнитномягкую подрешетку.

Таким образом, допирование феррита лантана двухзарядными катионами бария и цинка приводит к образованию материалов, проявляющих различные магнитные свойства, что позволяет их использовать для изготовления устройств хранения информации.

ГЛАВА 5. РОЛЬ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ (Zn^{2+} , Ba^{2+}) В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $YFeO_3$ И $LaFeO_3$

Активное изучение условий синтеза и физико-химических параметров замещенных ферритов $AFeO_3$ обусловлено возникновением уникальных свойств при введении допантов. Изменение магнитных характеристик может быть вызвано несколькими причинами: изменением размера кристаллитов, искажением кристаллической решетки вследствие разницы ионных радиусов, возникновением дефектов, а также изменением валентного состояния железа (образование иона Fe^{4+} при замещении A^{3+} на двухзарядный катион для компенсации заряда), а также формированием двух магнитных подрешеток и переориентацией магнитных моментов ионов.

Наночастицы $YFeO_3$ проявляют свойства ферроэлектрика и слабого ферромагнетика [18]. Замещение катионов Y^{3+} или Fe^{3+} вызывает переориентацию магнитных моментов ионов, что приводит к изменению магнитных свойств материала. В работе [149] показано, что поведение наночастиц орторомбического $YFeO_3$ в магнитном поле в значительной мере зависит от размера и формы кристаллитов. Однако при допировании двухзарядными катионами существенное влияние на свойства материала оказывает изменение валентного состояния железа, возникновение кислородных вакансий, а также искажение кристаллической решетки. Авторы [5] установили, что при замещении диамагнитного Y^{3+} на ион Gd^{3+} в повышении магнитных характеристик существенную роль играют структурные деформации, вызванные разницей ионных радиусов ($r(Y^{3+})=0.09$ нм, $r(Gd^{3+})=0.094$ нм).

Влияние гетеровалентного замещения катионов иттрия двухзарядными катионами кальция, стронция, кадмия было исследовано в работах [35-37]. Отмечено увеличение удельной намагниченности при введении Ca^{2+} и Cd^{2+} , радиус которых незначительно превышает радиус Y^{3+} . Для образцов, содержащих

Sr^{2+} , наблюдается значительное увеличение коэрцитивной силы по сравнению с недопированным образцом (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Изменение магнитных свойств феррита иттрия, допированного двухзарядными катионами, с увеличением степени допирования

Допант	r_6 , нм(*)	$x_{\text{ном}}$	$D_{\text{ср}}$, нм (метод Шеррера)	Намагниченность в поле 640 кА/м, J ($\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$)	Коэрцитивная сила, H_c (кА/м)
Zn^{2+}	0.074	$x=0; 0.05,$ $0.10; 0.15;$ 0.20	Уменьшается $x=0$ 60±6 $x=0.05$ 89±4 $x=0.10$ 88±3 $x=0.15$ 67±7 $x=0.20$ 50±4	Возрастает $x=0$ 0.124 $x=0.05$ 0.182 $x=0.10$ 0.188 $x=0.15$ 0.221 $x=0.20$ 0.302	Увеличивается $x=0$ 11.45 $x=0.05$ 11.26 $x=0.10$ 10.55 $x=0.15$ 16.28 $x=0.20$ 14.45
Cd^{2+} [36]	0.095	$x=0; 0.05;$ $0.10; 0.15;$ 0.20	Уменьшается от 34 до 23 нм	Возрастает от 0.041 ($x=0$) до 0.163 ($x=0.2$)	Уменьшается от 3.90 ($x=0$) до 1.75 ($x=0.2$)
Ca^{2+} [35]	0.100	$x=0.1; 0.2;$ 0.3	Уменьшается от 50 до 27.5 нм	Возрастает $x=0.1$ 0.070 $x=0.2$ 0.078 $x=0.3$ 0.148	Уменьшается $x=0$ 3.66 $x=0.1$ 3.36 $x=0.2$ 3.32 $x=0.3$ 2.84
Sr^{2+} [37]	0.118	$x=0; 0.1;$ $0.2; 0.3$	Уменьшается от 50 до 38 нм	Уменьшается $x=0.1$ 0.12 $x=0.3$ 0.04	Возрастает немонотонно $x=0$ 3.98 $x=0.1$ 267.46 $x=0.2$ 255.52 $x=0.3$ 409.94
Ba^{2+}	0.135	$x=0; 0.05;$ 0.10	Увеличивается $x=0$ 30±2 $x=0.05$ 50±1 $x=0.1$ 50±5	Возрастает $x=0$ 0.1 $x=0.05$ 0.4 $x=0.1$ 4.0	Возрастает, затем уменьшается. $x=0$ 39.80 $x=0.05$ 254.72 $x=0.1$ 79.60

$r_6(\text{Y}^{3+})=0.090$ нм

(*) Ионные радиусы по Гольдшмидту (r_6 соответствует КЧ = 6) [39].

Результаты исследования магнитных свойств нанокристаллов $(1-x)\text{YFeO}_3 \cdot x\text{Ba}^{2+}$, представленные в данной работе, подтверждают предположение о существенном влиянии искажения кристаллической решетки на магнитные характеристики феррита иттрия.

Допирование нанопорошков YFeO_3 катионами Zn^{2+} , радиус которых меньше, чем Y^{3+} (табл. 5.2), должно отрицательно влиять на намагниченность и коэрцитивную силу. Однако наблюдается образование нанокристаллов, характеризующихся сложным распределением допирующего катиона. Формирование частиц со структурой «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» приводит к расположению части ионов допанта в форме аморфной оболочки из оксида цинка. Увеличение удельной намагниченности $(1-x)\text{YFeO}_3 \cdot x\text{Zn}^{2+}$ при повышении количества Zn^{2+} обусловлено переориентацией магнитных моментов ионов железа, как наблюдалось в [64]. Искажение кристаллической решетки незначительно, поэтому в данном случае существенного влияния на свойства не оказывает. Усиление ферромагнитного характера материала также обусловлено присутствием в образцах шпинельной фазы феррита цинка (см. рис. 3.4).

Таблица 5.2. Разница ионных радиусов (по Гольдшмидту) [38]

Допант	Y^{3+} ($r_6=0.090$ нм)	La^{3+} ($r_6=0.104$ нм)	Fe^{3+} ($r_6=0.067$ нм)
Zn^{2+} ($r=0.074$ нм)	21.6%	40.5%	10.4%
Ba^{2+} ($r=0.135$ нм)	50.0%	29.8%	–

Изменения магнитных свойств феррита иттрия при допировании двухзарядными катионами вызваны несколькими причинами: во-первых, из-за разности ионных радиусов Y^{3+} и допанта возникает искажение кристаллической решетки и меняется размер частиц (см. табл. 3.3, 3.5); во-вторых, подобное допирование относится к гетеровалентным изоморфным превращениям, в результате которых образуются катионы Fe^{4+} , т.е. возникает двойное обменное взаимодействие $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$, генерируются дырки, которые являются переносчиками заряда при переходе с иона Fe^{4+} на ион Fe^{3+} через p -орбиталь кислорода [141]. В работах [32, 36] показано, что при допировании феррита

иттрия увеличение намагниченности может быть вызвано аналогичными причинами. Отсутствие такого взаимодействия в перовските $Y_{1-x}La_xFeO_3$ [32] объясняет более низкую его намагниченность по сравнению с $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ [36] при одинаковой степени замещения, т.к. с ростом содержания кадмия, хотя размер полученных частиц $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ уменьшается, их намагниченность монотонно увеличивается. Следовательно, вышеописанная компенсация, по-видимому, оказывает более сильное влияние на намагниченность, чем изменение размера частиц.

Наночастицы $LaFeO_3$ проявляют свойства мультиферроика [50]. Слабый антиферромагнетизм обусловлен магнитными моментами ионов Fe^{3+} , т.к. ион La^{3+} является немагнитным [69]. В табл. 5.3 приведены результаты синтеза нанопорошков на основе феррита лантана методом совместного осаждения катионов в водном растворе с последующим термическим отжигом в муфельной печи и исследования влияния допантов на размер и свойства нанокристаллов.

Таблица 5.3. Изменение магнитных свойств феррита лантана, допированного двухзарядными катионами, с увеличением степени допирования

Допант	r_6 , нм(*)	$x_{ном}$	$D_{ср}$, нм (метод Шеррера)	Намагниченность в поле 640 кА/м, J ($A \cdot m^2/kg$)	Коэрцитивная сила, H_c (кА/м)
Zn^{2+}	0.074	$x=0; 0.05, 0.075, 0.10; 0.15; 0.20$	Немонотонно возрастает $x=0 \quad 58 \pm 6$ $x=0.05 \quad 149 \pm 2$ $x=0.075 \quad 155 \pm 3$ $x=0.1 \quad 110 \pm 5$ $x=0.15 \quad 136 \pm 3$ $x=0.2 \quad 123 \pm 2$	Немонотонно возрастает $x=0 \quad 0.097$ $x=0.05 \quad 0.135$ $x=0.075 \quad 0.125$ $x=0.1 \quad 0.207$ $x=0.15 \quad 0.164$ $x=0.2 \quad 0.181$	Увеличивается $x=0.1 \quad 7.1$ $x=0.2 \quad 16.7$
Ca^{2+} [73]	0.100	$x=0; 0.1; 0.2; 0.3$	Уменьшается от 50 до 40 нм	Увеличивается 0.005 ($x=0.1$) 0.021 ($x=0.3$)	5.17 ($x=0.3$) Для остальных определить не удалось из-за разброса значений

Sr^{2+}	0.118	$x=0;$ 0.1; 0.2; 0.3	Увеличивается от 50 до 100 нм	Уменьшается $x=0$ 1.974 $x=0.1$ 0.220 $x=0.2$ 1.278 $x=0.3$ 0.572	Увеличивается $x=0$ 16.183 $x=0.1$ 28.490 $x=0.2$ 138.928 $x=0.3$ 336.952
Ba^{2+}	0.135	$x=0;$ 0.05; 0.075; 0.10	Увеличивается $x=0$ 25±4 $x=0.05$ 36±3 $x=0.075$ 38±3 $x=0.1$ 42±4	Изменяется немонотонно $x=0$ 0.112 $x=0.05$ 0.063 $x=0.075$ 1.501 $x=0.1$ 1.024	Изменяется немонотонно $x=0$ 300 $x=0.075$ 275 $x=0.1$ 90

$r_6(\text{La}^{3+})=0.104$ нм

(*) Ионные радиусы по Гольдшмидту (r_6 соответствует КЧ = 6) [39].

В работе [73] установлено увеличение удельной намагниченности образцов при замещении катионов лантана ионами Ca^{2+} . Измерение магнитных характеристик образцов LaFeO_3 , допированных стронцием, показало повышение ферромагнитного характера материала при введении допанта (см. табл. 4.17, рис. 4.30). Незначительное отклонение величин $r(\text{Ca}^{2+})$ и $r(\text{Sr}^{2+})$ от $r(\text{La}^{3+})$ объясняет возможность формирования однофазных образцов до степени допирования $x = 0.3$.

Имеющиеся в литературе данные о влиянии цинка на размер нанокристаллов и магнитные свойства нанопорошков LaFeO_3 весьма противоречивы. В работах [70, 71] показана возможность замещения катионов La^{3+} катионами Zn^{2+} в ортоферрите лантана, синтезированном методом соосаждения. Уменьшение объема кристаллической решетки с увеличением концентрации допанта приводит к увеличению орторомбического искажения решетки перовскита LaFeO_3 , что вызывает увеличение намагниченности.

В работах [68, 69] приведены результаты синтеза нанопорошков $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ методом сгорания геля, описан механизм встраивания допанта и влияния на магнитную структуру материала. Введение Zn^{2+} вместо Fe^{3+} приводит к преобразованию $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$ и формированию кислородных вакансий в структуре

перовскита, что изменяет угол и длину связей Fe-O. Структурный анализ показал, что допирование цинком вызывает кислородную нестехиометрию в системе. Это может изменить валентное состояние Fe^{3+} и, следовательно, намагниченность [69].

Допирование феррита лантана цинком, независимо от способа получения и положения допанта в решетке перовскита (в положении La^{3+} или Fe^{3+}) приводит к формированию частиц со сложной магнитной структурой: антиферромагнитное ядро – ферромагнитная оболочка, о чем свидетельствует смещение петли гистерезиса в сторону отрицательной величины напряженности поля [68-71].

В связи с тем, что разница радиусов La^{3+} - Zn^{2+} значительно больше, чем у Fe^{3+} - Zn^{2+} (табл. 5.2), более вероятно замещение катионов железа на цинк. Это подтверждают результаты РФА (смещение пиков на дифрактограммах, увеличение параметров элементарной ячейки (см. рис. 4.9, табл. 4.5)), ПЭМ (см. рис. 4.11) и ЛРСМА (см. табл. 4.6), полученные в данной работе для нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, синтезированных совместным осаждением с последующим отжигом в муфельной печи. Замещение части ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} приводит к формированию материала со сложной магнитной структурой. Контролируя количество вводимого допанта, можно получать материалы с антиферромагнитными (для $x = 0; 0.075; 0.15$) или ферримагнитными ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) свойствами (см. табл. 4.8).

Синтез нанопорошков феррита лантана, допированного барием, методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при температуре 1000°C приводит к образованию частиц в узкой области гомогенности $x = 0.1$ (см. рис. 4.17), что обусловлено большой разницей ионных радиусов (см. табл. 5.2). Тем не менее, даже незначительное содержание допанта вызывает существенное увеличение магнитных характеристик, что свидетельствует о формировании магнитножесткого ферромагнетика (см. табл. 4.15).

Сравнение намагниченности и коэрцитивной силы образцов LaFeO_3 , допированного двухзарядными катионами для степени допирования $x = 0.1$ (см. табл. 5.3) в поле 640 кА/м , позволяет сделать следующий вывод: чем больше

ионный радиус вводимого допанта, тем сильнее ферромагнитный характер материала.

Анализ результатов исследования влияния катионов бария на свойства нанопорошков ортоферритов иттрия и лантана показывает аналогичное изменение магнитных характеристик при повышении содержания допирующего иона, что свидетельствует о формировании сходных магнитных подрешеток, независимо от замещаемого катиона.

Более низкая удельная намагниченность для образцов феррита иттрия, допированного катионами Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , по сравнению с $(1-x)LaFeO_{3-\delta}:x\Theta^{2+}$, свидетельствуют о значительном вкладе влияния двойного обменного взаимодействия на магнитные свойства материала. Величина намагниченности и коэрцитивной силы нанопорошков феррита лантана, допированного двухзарядными катионами, зависит от разницы ионных радиусов, т.е. от искажения кристаллической решетки. С ростом содержания допанта зависимость намагниченности от размера частиц не установлена. Следовательно, вышеописанная компенсация и структурный фактор, по-видимому, оказывают более сильное влияние на намагниченность, чем изменение размера частиц исследуемых ферритов иттрия и лантана. Описанные результаты могут быть использованы для получения композитных материалов [133, 134]. Кроме того, обнаруженные включения ферромагнитных фаз Fe_2O_3 , $BaFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ показывают перспективность синтезированных образцов для создания гранулированных структур [150, 151].

Таким образом, замещение катионов La^{3+} или Y^{3+} в ортоферритах двухзарядными ионами Zn^{2+} и Ba^{2+} вызывает искажение кристаллической решетки, изменение валентного состояния железа, что, в свою очередь, влияет на силу обменного взаимодействия и приводит к изменению физико-химических свойств, что расширяет области применения синтезированных материалов. Так, нанокристаллические порошки $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ и $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$, характеризующиеся слабым ферромагнетизмом, являются перспективными материалами для изготовления устройств, требующих быстрого

перенамагничивания образца с минимальными затратами энергии, например, при создании катушек трансформаторов, а, нанопорошки $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ могут быть использованы для решения проблемы увеличения плотности магнитной записи информации, т.к. являются магнитножесткими материалами.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что допирование нанокристаллических порошков феррита иттрия цинком методом совместного осаждения с последующей термообработкой вызывает немонокотное уменьшение размера кристаллитов от 60 ± 6 нм $x = 0$ до 50 ± 4 нм $x = 0.2$ (РФА), способствует увеличению удельной намагниченности от $0.242 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для $x = 0$ до $0.556 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для $x = 0.2$ (в поле 1250 кА/м). Наличие в образцах примеси ZnFe_2O_4 приводит к усилению ферромагнитного характера образцов.

2. Установлено, что разработанная методика синтеза нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ приводит к формированию частиц с размером от 30 ± 2 нм для $x = 0$ до 55 ± 5 для $x = 0.1$ (РФА), характеризующихся наличием магнитномягкой и магнитножесткой подрешеток в рамках одной химической фазы.

3. Показана возможность формирования золь-гель методом с центрифугированием наноразмерных пленок YFeO_3 на Si , которые являются магнитномягкими ферромагнетиками. Удельная намагниченность возрастает с увеличением толщины пленки в диапазоне $38\text{-}49$ нм от 37.5 до $47 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ в поле 1250 кА/м . Наличие в образцах примесных фаз оксидов железа повышает намагниченность и расширяет области применения сформированных гетероструктур.

4. Определено влияние осадителей на состав и размер частиц нанопорошка LaFeO_3 . Установлено, что водный раствор аммиака позволяет формировать нанокристаллы с размером от 58 ± 6 нм (РФА) до 90 ± 5 нм (ПЭМ). Применение поливинилового спирта приводит к увеличению скорости фазообразования, что способствует уменьшению $D_{\text{ср}}$ кристаллитов от 30 до 18 нм, увеличению намагниченности от 0.01232 до $1.18 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и коэрцитивной силы от 1.744 до 6.739 кА/м , соответственно, но не снижает агломерацию частиц.

5. Установлено, что допирование феррита лантана цинком предложенным методом приводит к замещению ионов Fe^{3+} катионами допанта, при этом в системе $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ формируется сложная магнитная структура.

6. Установлено, что замещение катионов La^{3+} ионами Ba^{2+} в решетке феррита лантана обуславливает формирование однофазных образцов в узкой области гомогенности ($x_{\text{max}} = 0.1$). Синтезированные образцы $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ являются магнитножесткими ферромагнетиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO_3 and LaFeO_3 catalysts / M. Markova-Velichkova, [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 231. – P. 236-244.
2. Kefeni K. K. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device / K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, B. B. Mamba // *Materials Science and Engineering: B*. – 2017. – Vol. 215. – P. 37-55.
3. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474-500.
4. Попков В. И. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков / В. И. Попков, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, № 10. – С. 1416-1420.
5. Yuan X. Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of YFeO_3 ceramics / X. Yuan, Y. Sun, M. Xu // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 196. – P. 362-366.
6. 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.
7. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO_3 and their visible-light photocatalytic activities / Y. Zhang, [et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 81. – P. 1-4.
8. Das I. Dielectric relaxation of $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Er}, x=0, 0.5$) / I. Das, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 571. – P. 56-62.
9. Wong-Ng W. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fourteen Ceramic Phases / W. Wong-Ng, [et al.] // *Powder Diffraction Journal* – 1988. – Vol. 3, № 2. – P. 113-121.

10. Downie L. J. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites $MFeO_3$ ($M=Y, Yb, In$) / L. J. Downie, [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 190, № 3. – P. 52-60.
11. Zhang R. L. Dielectric behavior of hexagonal and orthorhombic $YFeO_3$ prepared by modified sol-gel method / R. L. Zhang, [et al.] // *Journal Electroceramics*. – 2014. – Vol. 32. – P. 187-191.
12. White R. L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rareearth orthoferrites / R. L. White // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – Vol. 40, №3. – P.1061-1069.
13. Durbin G. W. Direct observation of field-induced spin reorientation in $YFeO_3$ by the Mossbauer effect / G. W. Durbin, C. E. Johnson, M. F. Thomas // *Journal Physics. C: Solid State Physics*. – 1975. – Vol. 8. – P. 3051-3057.
14. Eibschütz M. Mossbauer studies of Fe^{57} in orthoferrites / M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Trevez. // *Physical review*. – 1967. – Vol. 156, № 2. – P. 562-577.
15. Gorodetsky G. The critical behavior of a weak ferromagnet / G. Gorodetsky, S. Shtrikman, D. Trevez // *Solid State Communications*. – 1966. – Vol. 4. – P. 147-151.
16. Залесский А. В. ЯМР Fe в монокристаллах ортоферрита иттрия / А. В. Залесский // *Письма в ЖЭТФ*. – 1970. – Т.12, №.10. – С.468-471.
17. Башкиров Ш. Ш. Магнитная микроструктура ферритов / Ш. Ш. Башкиров, В. Б. Либерман, В. И. Синявский – Изд-во Казанского ун-та. – 1978. – 182 с.
18. Shang M. The multiferroic perovskite $YFeO_3$ / M. Shang, [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 062903.1-4.
19. Kolb E. D. The Hydrothermal Growth of Rare Earth Orthoferrites / E. D. Kolb // *Journal of Applied Physics* – 1968. – Vol. 39, № 2. – P. 1362-1364.
20. Cheng Z. X. Magnetocapacitance effect in nonmultiferroic $YFeO_3$ single crystal / Z. X. Cheng, [et al.] // *Journal of Applied Physics* – 2012. – Vol. 111, № 3. – P. 34103.1-5.

21. Racu A. V. Direct low temperature hydrothermal synthesis of YFeO_3 microcrystals / A. V. Racu, [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 140, № 1. – P. 107-110.
22. Duan L. Influence of reaction conditions on the phase composition, particle size and magnetic properties of YFeO_3 microcrystals synthesized by hydrothermal method / L. Duan, [et al.] // *Journal of Synthetic Crystals*. – 2015. – Vol. 44, № 8. – P. 2144-2149.
23. Попков В. И. Formation mechanism of YFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal condition / V. I. Popkov, O. V. Almjasheva // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2014. – Vol. 5, № 5. – P. 703-708.
24. Tang P. Hydrothermal processing-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and its visible-light photocatalytic activity / P. Tang, H. Sun, H. Chen, F. Cao // *Current Nanoscience*. – 2012. – Vol. 8. – P. 64-67.
25. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Учебное пособие. Пер. с англ. : Научное издание / Б. Фахльман – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2011. – 464 с.
26. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
27. Maiti R. Synthesis of nanocrystalline 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. Попков В. И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO_3 в условиях глицин-нитратного горения / В. И. Попков, О. В. Альмяшева // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, № 2. – С. 185-189.
29. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and investigations on its weak ferromagnetic behavior / S. Mathur, [et al.] // *Chemistry of Materials* – 2004. – Vol. 16, № 10. – P. 1906-1913.
30. Нгуен А. Т. Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц ортоферрита иттрия, полученного из водных растворов / А. Т. Нгуен, И. Я.

Миттова, О. В. Альмяшева // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С.1915-1918.

31. Попков В. И. 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.

32. Динь В. Т. Влияние содержания лантана и температуры отжига на размер и магнитные свойства нанокристаллов $Y_{1-x}La_xFeO_3$, полученных золь – гель методом / В. Т. Динь, В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 590-595.

33. Shen H. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of $YFeO_3$ nanocrystal / H. Shen, J. Xu, M. Jin, G. Jiang // Ceramics International. – 2012. Vol. 38. – P. 1473-1477.

34. Ma Y. Microstructures and multiferroic properties of $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering / Y. Ma, Y. J. Wu, Y. Q. Lin, X. M. Chen // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2010. – Vol.21, №8. – P. 838–843.

35. Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$ / А. Т. Нгуен, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, №2. – С. 166-171.

36. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического $Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) / В. Т. Динь, [и др.] // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1251-1256.

37. Нгуен А. Т. Синтез, структура и свойства нанопорошков $La(Y)_{1-x}Sr(Ca)_xFeO_3$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3$) : дис. ... канд.хим.наук / Ань Тьен Нгуен. – Воронеж, 2009. – 153 с.

38. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ / О. С. Полежаева, [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 154-159.

39. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости / С. С. Бацанов. – М. : Диалог – МГУ, 2000. – 292с.
40. Калинин А. Н. Применение BiFeO_3 и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах НЕМТ / А. Н. Калинин, Е. М. Кожбахтеев, А. Е. Поляков, В. М. Скориков // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 10. – С. 1113-1125.
41. Mittova I. Ya. Effect of the mild method of formation $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$ structures using V_2O_5 gel on the process of their oxidation and composition of nanosized oxide films / I. Ya. Mittova, E. V. Tomina, B. V. Sladkoptev // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Vol. 5, № 2. – P. 307-314.
42. Effect of modification of an InP surface by $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{PbO})$ and $(\text{NiO} + \text{PbO})$ oxide mixtures of different compositions on the thermal oxidation process and the characteristics of the formed oxide films / I. Ya. Mittova, [et al.] // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 57, № 12. – P.1691-1696.
43. Шеин И. Р. Зонная структура, магнитные и упругие свойства перовскитов SrFeO_3 и LaFeO_3 / И. Р. Шеин, К. И. Шеин, В. Л. Кожевников, А. Л. Ивановский // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 11. – С. 1998-2003.
44. Jain P. Investigation of structural, magnetic and electrical properties of pure LaFeO_3 synthesized through solution combustion technique / P. Jain, S. Srivastava // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – Vol. 10, № 1. – P. 141-147.
45. Fujii T. Superparamagnetic behaviour and induced ferrimagnetism of LaFeO_3 nanoparticles prepared by a hot-soap technique / T. Fujii, I. Matsusue, J. Takada // Advanced Aspects of Spectroscopy. – Chapter XX. – P. 373-390.
46. Studies on electrical and dielectric properties of LaFeO_3 / S. M. Khetre, [et al.] // Advances in Applied Science Research. – 2011. – Vol. 2, № 4. – P. 503-511.
47. Khetre S. M. Synthesis and characterization of nanocrystalline LaFeO_3 by combustion route / S. M. Khetre, H. V. Jadhav, S. R. Bhamane // Rasayan Journal Chemistry. – 2010. – Vol. 3, № 1. – P. 82-86.

48. Sorescu M. Initial stage growth mechanism of LaFeO₃ perovskite through magnetomechanical ball-milling of lanthanum and iron oxides / M. Sorescu, T. Xu, A. Hannan // American Journal of Materials Science. – 2011. Vol. 1, № 1. – P. 57-66.
49. Synthesis of large surface area LaFeO₃ nanoparticles by SBA-16 template method as high active visible photocatalysts / H. Su, [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2010. – Vol. 12. – P. 967–974.
50. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO₃) / S. Acharya, [et al.] // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – P. 415-418.
51. Berry F. J. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy study of LaFe_{1-x}Co_xO₃ (x=0 and 0.5) formed by mechanical milling / F. J. Berry, X. Ren, J. R. Gancedo, J. F. Marco // Hyperfine Interactions. – 2004. – Vol. 156, № 1. – P. 335-340.
52. Zhang Q. Effect of Fe₂O₃ crystallite size on its mechanochemical reaction with La₂O₃ to form LaFeO₃ / Q. Zhang, F. Saito // The Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 36, №9. – P. 2287-2290.
53. Структурные особенности формирования гетеровалентных твердых растворов La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} (0≤x≤0.7) / А. Н. Надеев, [и др.] // Журнал структурной химии. – 2010. – Т.51, №5. – С. 927-933.
54. Nguyen T. T. Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO₃ prepared by different methods / T. T. Nguyen, L. M. Dang // Advances in Materials Science and Engineering. – 2012. – Article ID 380306. – P.1-6.
55. Köferstein R. Magnetic and optical investigations on LaFeO₃ 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.
56. Bachina A. Peculiarities of LaFeO₃ nanocrystals formation via glycine-nitrate combustion / A. Bachina, V. A. Ivanov, V. I. Popkov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2017. Vol. 8, № 5. – P. 647-653.
57. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана / А. Т. Нгуен, [и др.] // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 992-998.

58. Structural characteristics and dielectric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_3$ and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ synthesized via metal organic complexes / W. Harona, [et al.] // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 34. – P. 791-800.
59. Ge X. Preparation and gas-sensitive properties of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ semiconducting materials / X. Ge, Y. Liu, X. Liu // *Sensors and Actuators B* – 2001. – Vol. 79. P. 171-174.
60. Вечерский С. И. Область существования и электрические свойства твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$ / С. И. Вечерский, Н. Н. Баталов, Н. О. Есина, Г. Ш. Шехтман // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т.46. № 8. – С.1433-1440.
61. Lin Q. The structure and magnetic properties of magnesium-substituted LaFeO_3 perovskite negative electrode material by citrate sol-gel / Q. Lin, [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2018. – XXX. – P. 1-1 0.
62. Cao E. Influence of Na doping on the magnetic properties of LaFeO_3 powders and dielectric properties of LaFeO_3 ceramics prepared by citric sol-gel method / E. Cao, [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, N 10. – P. 7922-7928.
63. Jagadeeshwaran C. Structure, optical and magnetic behavior of LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ by combustion method / C. Jagadeeshwaran, A. P. B. Selvadurai, V. Pazhanivelu, R. Murugaraj // (IJIRSE) *International Journal of Innovative Research in Science & Engineering*. ISSN (Online) 2347-3207
64. Lin Q. The influence of Ca substitution on LaFeO_3 nanoparticles in terms of structural and magnetic properties / Q. Lin, [et al.] // *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. – 2018. – Vol. 16. N 1S. – P. 17-25.
65. Yao Q. Crystal structure and magnetic behavior of the $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$ compound / Q. Yao, [et al.] // *Journal of rare earths*. – 2016. – Vol. 34, N 4. – P. 396-400.
66. Janbutrach Y. Ferromagnetism and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ nanopowders / Y. Janbutrach, S. Hunpratu, E. Swatsitang // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. Vol. 9, N 498. – P. 1-7.

67. Influence of Cr substitution on structural, magnetic and electrical conductivity spectra of LaFeO_3 / A. P. B. Selvadurai, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – P. 1-31.
68. Bhat I. Structural and Dielectric Properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) / I. Bhat, S. Husain, W. Khan // *AIP Conference Proceedings*. – 2013. – Vol. 1512. – P. 968-969.
69. Bhat I. Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of LaFeO_3 synthesized through sol–gel auto-combustion process / I. Bhat, S. Husain, W. Khan, S. I. Patil // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48. – P. 4506-4512.
70. Mukhopadhyay K. Multiferroic behavior, enhanced magnetization and exchange bias effect of Zn substituted nanocrystalline LaFeO_3 ($\text{La}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$, $x=0.10$, and 0.30) / K. Mukhopadhyay, A. S. Mahapatra, P. K. Chakrabarti // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. Vol. 329. – P. 133-141.
71. Mukhopadhyay K. Enhanced magneto-electric property and exchange bias effect of Zn substituted LaFeO_3 ($\text{La}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{FeO}_3$) / K. Mukhopadhyay, A. S. Mahapatra, P. K. Chakrabarti // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 159. – P. 9-11.
72. Structure and electrical properties of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ for gas sensing application / L. Sun, [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 125. – P. 305-308.
73. Нгуен А. Т. 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, В. О. Миттова, И. Я. Миттова, В. Т. Динь // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 56-60.
74. Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлев. – Ленинград : Химия, 1970. – 192 с.
75. Sutka A. Sol–gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials / A. Sutka, G. Mezinskis // *Frontiers of Materials Science*. – 2012. – Vol. 6. № 2. – P. 128-141.
76. Chavan S. M. Structural and optical properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrite thin films / S. M. Chavan, M. K. Babrekar, S. S. More, K. M. Jadhav // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 507, № 1. – P. 21-25.

77. Jeyadevan B. Structure analysis of coprecipitated ZnFe_2O_4 by extended x-ray-absorption fine structure / B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76, № 10. – P. 6325-6327.
78. Карпова С. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 / С. С. Карпова, В. А. Мошников, С. В. Мякин // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47, № 3. – С. 369-372.
79. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М. : Химия, 1978. – 360 с.
80. Морозов М. И. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа(III) / М. И. Морозов, Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // *Журнал общей химии*. – 2003. – Т. 73, № 11. – С. 1772-1776.
81. Гусаров В. В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции / В. В. Гусаров // *Журнал общей химии*. – 1997. – Т. 67, № 12. – С. 1959-1964.
82. Brec R. Soft chemistry routes to new materials: chimie douce / R. Brec, J. Rouxel, M. Tournoux // *Proceedings of the international symposium held in Nantes, France, September 6–10, 1993, Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Pubs, 1994*.
83. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites / Z. Zhou, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 583. – P. 21–31.
84. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO_3 thin films with different grain size distribution / Sh. Sharma [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 401. – P. 180-187.
85. Фалькевич Э. С. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич. – Москва: Металлургия, 1992. – 408 с.
86. Воробьев Л. Е. Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах / Л. Е. Воробьев, Л. Е. Голуб. – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТУ, 2000г. – 156 с.
87. Brinker C. J. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer – Boston: Academic Press, 1990. – 908 p.

88. Dung N. X. Synthesis of LaCrO_3 at low temperature by the PVA gel combustion method / N. X. Dung // Asian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 23, № 5. – P. 2061-2063.
89. Комлев А. А. Получение нанопорошков на основе нестехиометрической магний-алюминиевой шпинели методом глицин-нитратного горения / А. А. Комлев, Е. Ф. Вилежанинов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 9. – С. 1373-1380.
90. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская – М. : Атомиздат, 1979. – 192 с.
91. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин [и др.]. – М. : Химия, 2000. – 480 с.
92. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2-х книгах. Кн.1 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе. – М. : Химия, 2001. – 472с.
93. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – 837 с.
94. Летюк Л. М. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. – Л. : Химия, 1983. – 256 с.
95. Formation mechanism of nano-crystalline $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with bixbyite structure and their magnetic properties / T. Danno, [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 200. – P. 082003.1-4.
96. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. – Изд. 4-е. – М. : Высшая школа, 2007. – 526 с.
97. Толочко О. В. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О. В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Мохаммад Ариф Ким // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, №18. – С. 30-36.
98. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва : Альянс. – 2007. – 447 с.
99. Bate G. Recording Materials / G. Bate. – Chapter 7, In: Ferromagnetic Materials, V. 2 / Ed. By E.P. Wohlfarth. North-Holland. Co. – 1980. – P. 381-507.

100. Степанов Г. В. Технология ультрадисперсных магнитных оксидов железа. Получение γ -оксида железа / Г. В. Степанов, В. В. Попов, Е. Ф. Левина, А. И. Горбунов // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 10. – С. 10-16.
101. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2-х книгах. Кн.2 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе. – М. : Химия, 2001. – 583с.
102. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.1-103.
103. Ellmer K. ZnO and Its Applications / K. Ellmer, A. Klein – Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, edited by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Springer Series in Materials Science, Berlin : Springer-Verlag, 2008. – Vol. 104. – P. 1-33.
104. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives / K. Ellmer. – Handbook of transparent conductors, edited by D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine. – New York : Springer, 2010. – P. 193-263.
105. Yamashita T. The relationships between microstructure and crystal structure in zincite solid solutions / T. Yamashita, R. Hansson, P. C. Hayes // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol.41. – P. 5559-5568.
106. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии : учебное пособие для вузов по специальности «Химия» / Л. М. Ковба. - Москва : Изд-во МГУ, 1991. – 254с.
107. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
108. Diffraction Data. Catalog v. 2.4 // International Centre for Diffraction Data. Available at: <http://www.icdd.com/translation/rus/pdf2.htm>
109. Колесник И. В. Инфракрасная спектроскопия / И. В. Колесник, Н. А. Саполетова. – Москва : МГУ, 2011. – 88 с.
110. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия / А. Смит. – Москва : Мир, 1982. – 328 с.

111. Новые применения Фурье-спектрометров / Горбунов Г. Г. [и др.] // Оптический журнал. – 2001. – Т.68, №8. – С. 81-82.
112. NIST Chemistry WebBook // National Institute of Standards and Technology. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
113. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – М. : Мир, 1978. – 527 с.
114. Ильин А. П. Диагностика нанопорошков и наноматериалов: учеб. пособие/ А. П. Ильин, А. В. Коршунов, Д. О. Перевезенцева, Л. О. Толбанова. – Томск : изд-во Томского Политех. Ун-та, 2008. – 249 с.
115. Алемасова А. С. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / А. С. Алемасова, А. Н. Рокурн, И. А. Шевчук. – Севастополь : Вебер, 2003. – 327 с.
116. Иевлев В. М. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов. Учеб. пособие. / В. М. Иевлев, С. Б. Кушев.– Воронеж : Воронеж.гос.техн.ун-т, 2003. – 163 с.
117. Иевлев В. М. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: Учеб. пособие / В. М. Иевлев, А. Т. Косилов, Ю. К. Ковнеристый, А. И. Лебедев. – Воронеж : ВГТУ, 2001. – 446 с.
118. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / под ред. С. Л. Баженова. Перевод с англ. – М. : ТЕХНОСФЕРА, 2004. – 384 с.
119. Курлов А. С. Определение размера частиц, микронапряжения и степени неомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифракции / А. С. Курлов, А. И. Гусева // Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33, №3. – С. 383-391.
120. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination / A. Patterson // Physical Review – 1939. – Vol. 56. – P. 978-982.
121. Швец В. А. Эллипсометрия. Учебно-методическое пособие к лабораторным работам / В. А. Швец, Е. В. Спесивцев. – Новосибирск : издательство НГУ, 2013. – 36 с.

122. Кольцов С. И. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ / С. И. Кольцов, В. К. Громов, Р. Р. Рачковский. – Л., 1983. – 248 с.
123. Громов В. К. Введение в эллипсометрию / В. К. Громов. – Л., 1986. – 192 с.
124. Скалецкая И. Е. Введение в прикладную эллипсометрию (Часть 3. «Эллипсометрия проходящего света») / И. Е. Скалецкая [и др.]. – Санкт-Петербург : НИУИТМО, 2014. – 104 с.
125. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В. А. Швец [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №3. – С. 72-83.
126. Спесивцев Е. В. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в институте физики полупроводников СО РАН / Е. В. Спесивцев, С. В. Рыхлицкий, В. А. Швец // Автометрия. – 2011. – Т.47, №5. – С. 5-12.
127. Плескова С. Н. Атомно-силовая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях / С. Н. Плескова. – Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. – 184 с.
128. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин – Москва: Машиностроение. – 2003. – 112 с.
129. Перов Н. С. Исследование магнитных свойств микро- и нанонеоднородных систем: дис. ... д-ра. ф.-м. н. / Николай Сергеевич Перов – Москва, 2009. – 248 с.
130. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ Академкнига, 2006. – 309 с.
131. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
132. Резницкий Л. А. Химическая связь и превращения оксидов / Л. А. Резницкий. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 168 с.

133. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 / О. В. Альмяшева [и др.] // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 5. – С. 711-716.

134. Tugova E. A. Structure peculiarities of nanocrystalline solid solutions in $GdAlO_3$ — $GdFeO_3$ system / E. A. Tugova, V. V. Gusarov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2013. – Vol. 4, № 3. – P. 352-356.

135. Альмяшева О. В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, Б. А. Федоров, А. В. Смирнов, В. В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1, №1. – С. 26-37.

136. Хёрд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К. М. Хёрд // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 142, № 2. – С. 331-355. (H u r d C. M. Varieties of Magnetic Order in Solids // Gontemp. Phys. – 1982. – V. 23, N 5. – P. 469-493.— Перевод А. С. Пахомова)

137. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.

138. Yamauchi T. Mössbauer spectroscopic studies of perovskite-type oxides $Ln_{1-x}A_xVO_3$ synthesized by sol-gel method / T. Yamauchi, M. Katada // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 255, №2. – P. 299-303.

139. Орлов А. Ф., Перов Н. С., Балагуров Л. А. Гигантские моменты в оксидных ферромагнитных полупроводниках / Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т.86, № 5-6. – С. 405-411.

140. Введенский В. Л. Сверхчувствительная магнитометрия и биомагнетизм / В. Л. Введенский, В. И. Ожогин. – Москва : Наука, 1986. – 200 с.

141. Белов К. П. Магнитострикционные явления и их технические приложения/ К. П. Белов. – М. : Наука, 1987. – 160 с.

142. Аль Рифаи С. А. Морфологические и оптические особенности нанотетраподов ZnO / С. А. Аль Рифаи, Б. А. Кульницкий, С. В. Рябцев, Э. П. Домашевская // Конденсированные среды. – 2013. – Т. 15, № 3. – с. 317-321.

143. Бураков В. С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар, М. И. Неделько // Журнал технической физики. – 2011. – Т.81, №2. – С. 89-97.

144. Effect of high pressures and high temperatures on structural and magnetic characteristics of nanostructured solid solutions $Zn_{1-x}Fe_xO$ / T. V. Dyachkova, [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Vol. 5. № 4. – P. 564-573.

145. Гражданкина Н. П. Магнитные фазовые переходы I рода / Н. П. Гражданкина // Успехи физических наук. – 1968. – Т. 96, № 2. – С. 291-325.

146. ГОСТ 19693-74 Материалы магнитные. Термины и определения. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 4 с.

147. Белов К. П. Переходы спиновой переориентации в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 119, № 3. – С. 447-486.

148. Тугова Е. А. Магнитные свойства сложных оксидов $Gd_2SrM_2O_7$ ($M = Fe, Al$) / Е. А.Тугова, Н. П. Бобрышева, А. А. Селютин, В. В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 1764-1765.

149. Magnetic properties of $YFeO_3$ nanocrystals obtained by different soft-chemical methods / V. I. Popkov, [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28, № 10. – P. 7163-7170.

150. Маренкин С. Ф. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик / С. Ф. Маренкин, А. Д. Изотов, И. В. Федорченко, В. М. Новоторцев // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 343-348.

151. Gupta A. K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications / A. K. Gupta, M. Gupta // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 3995-4021.