

На правах рукописи



Бережная Мария Викторовна

**ВЛИЯНИЕ ЦИНКА И БАРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $YFeO_3$ и $LaFeO_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2019

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Миттова Ирина Яковлевна

Официальные
оппоненты: **Кауль Андрей Рафаилович**, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор

Тугова Екатерина Алексеевна, кандидат химических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, лаборатория новых неорганических материалов, научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»**

Защита состоится «22» мая 2019г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г.Воронеж, Университетская, д. 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «03» апреля 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Надежда Владимировна
Столповская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 p_a.

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 $47 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ 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 $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту, представлена характеристики научной новизны и практической значимости работы, приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** приведены литературные данные о структуре и свойствах наноразмерных ферритов иттрия, лантана, цинка и материалов на их основе. Рассмотрены современные способы получения нанокристаллических порошков допированных LaFeO_3 и YFeO_3 . Обоснован выбор объекта исследования. Показано, что замещение катионов Y^{3+} , La^{3+} или Fe^{3+} приводит к изменению магнитного характера материала. Выявлены недостатки имеющихся в литературе данных по синтезу и исследованию свойств нанопорошков феррита лантана, допированных цинком. Установлено, что условия формирования методом совместного осаждения допированного феррита иттрия и влияние цинка и бария на состав, структуру и магнитные свойства образцов не изучались. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования.

Во **второй главе** описаны основные методики синтеза и комплекс методов исследования нанопорошков на основе ортоферрита иттрия и лантана, а также тонких пленок YFeO_3 . Обоснован выбор способа формирования исследуемых объектов, указаны исходные вещества и описаны этапы синтеза. Рассмотрены свойства основных оксидов и гидроксидов иттрия, лантана, железа, цинка и бария.

В работе для получения нанокристаллических порошков использованы две разновидности золь-гель метода: совместное осаждение катионов в водном растворе и метод сгорания геля. На основе анализа литературных данных для синтеза нанопорошков ферритов иттрия и лантана, допированных цинком и барием, и ZnFe_2O_4 в качестве осадителя выбраны водные растворы NH_3 , KOH , NaHCO_3 и Na_2CO_3 и методом сгорания геля получена серия образцов феррита лантана с использованием поливинилового спирта. Конечный продукт (нанокристаллический порошок) получали отжигом при температуре от 600 до 1000°C в течение 1 и 2ч.

Для формирования тонких пленок феррита иттрия за основу брали методику золь-гель синтеза нанопорошков YFeO_3 , аналогичную выше описанной технологии получения образцов феррита иттрия, допированного цинком. Гель наносили методом центрифугирования со скоростью 2000-5000 об./мин. в течение 5-15 мин., используя центрифугу марки «Centrifuge type MPW-310». В качестве подложки выбран монокристаллический кремний как материал с высокой термической устойчивостью и наиболее разработанный модельный объект для определения методами эллипсометрии оптических характеристик и толщин сформированных на его поверхности тонких плёнок.

Комплексное исследование состава, структуры, размера и свойств синтезированных образцов осуществляли следующими методами: фазовый

состав – метод рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометры Empyrean, Thermo ARL X'tra, D8-Advance, RIGAKU SmartLab III); химический состав образцов – инфракрасная спектроскопия (ИКС, ИК-Фурье спектрометр Vertex 70 с приставкой ATR Platinum с идентификацией фаз по картотеке ASTM); температура фазообразования – комплексный термический анализ / термогравиметрический анализ (ТГА, TGA Q500 V20.13 Build 39 и Labsys Evo TG-DSC 1600°C); 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 частиц – просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ; Carl Zeiss LIBRA 120, JEM-1400), метод 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.

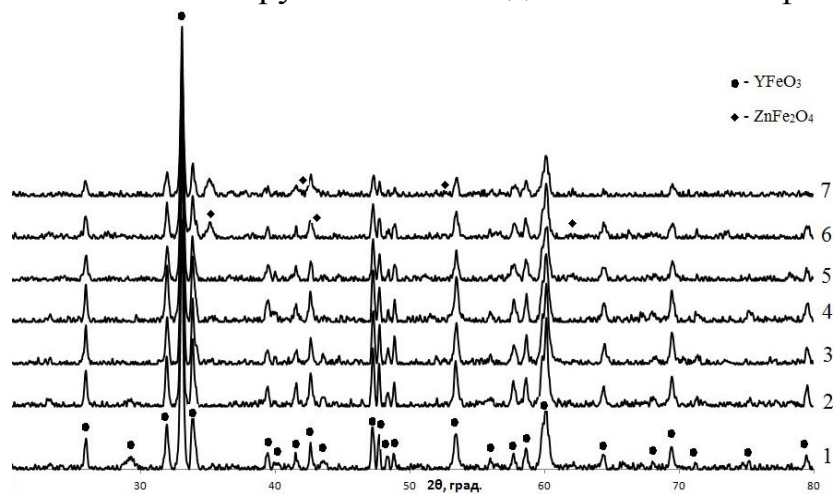
В третьей главе приведены и обсуждаются результаты синтеза и исследования нанокристаллических порошков ортоферрита иттрия, допированного цинком и барием, а также феррита цинка со структурой шпинели. Рассмотрены результаты формирования золь-гель методом с центрифугированием наноразмерных пленок $YFeO_3$ на поверхности Si, определены состав, толщина, морфология поверхности и магнитные свойства полученных объектов.

Структура и свойства нанопорошков $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$

По результатам рентгенофазового анализа установлено образование однофазных образцов при $x \leq 0.2$ (рис. 1). По мере возрастания содержания цинка ($x > 0.2$) область гомогенности нарушается и выделяется новая фаза $ZnFe_2O_4$.

Результаты элементного анализа подтверждают наличие цинка в составе проб.

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 750 °С, 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- $x=0.4$.



Расчет параметров элементарной ячейки методом Ритвельда, реализованном в программном комплексе UnitCellWin, показал незначительное уменьшение параметров b и c . Увеличение степени допирования до $x = 0.2$ должно было вызвать большее искажение решетки из-за существенной разницы

ионных радиусов допанта и иттрия. 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». Слабое диффузное рассеяние на малых углах свидетельствует о присутствии в исследованных материалах наряду с кристаллическими фазами небольшого количества вещества в рентгеноаморфном состоянии.

Полученные данные определения размера частиц по формуле Шеррера и методом ПЭМ показывают немонотонный характер зависимости $D_{\text{ср}}$ от содержания допанта (табл. 1).

Таблица 1. 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 60 мин.

Метод определения	$D_{\text{ср}}$, нм				
	0	0.05	0.1	0.15	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

Тенденция к уменьшению средних размеров кристаллитов с увеличением содержания допанта определяется блокированием роста зерен феррита иттрия при его термообработке образовавшейся на поверхности наночастиц аморфной оболочкой, обогащенной цинксодержащим компонентом.

Результаты измерения магнитных свойств синтезированных образцов феррита иттрия, допированного Zn^{2+} позволяют сделать следующие выводы. С увеличением содержания цинка в образцах на основе феррита иттрия их удельная намагниченность в поле 1250 кА/м (при $T=300\text{K}$) возрастает от 0.242 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ для $x=0$ до 0.556 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ для $x=0.2$ (рис. 2). Охлаждение исследуемых проб до 100K приводит к уменьшению J для недопированного образца (такое поведение характерно для скомпенсированных антиферромагнетиков) и увеличению удельной намагниченности для допированных цинксодержащим компонентом образцов.

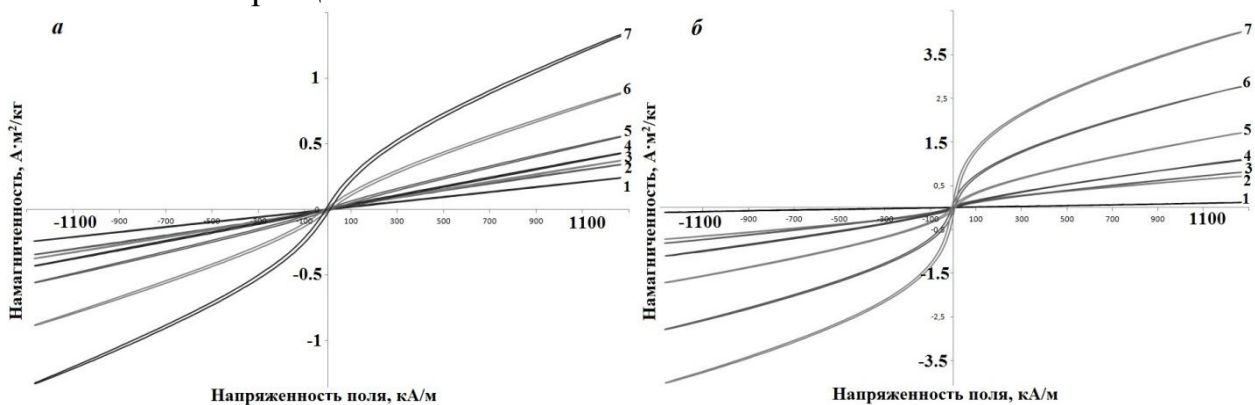


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ (отжиг при 750°C , 60 мин.) при 300K (а) и 100K (б): 1- $x=0$, 2- $x=0.05$, 3- $x=0.1$, 4- $x=0.15$, 5- $x=0.2$, 6- $x=0.3$, 7- $x=0.4$.

Таким образом, полевые зависимости намагниченности нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, характерны для ферромагнетиков, в то время как недопированный YFeO_3 проявляет свойства скомпенсированного антиферромагнетика (для предложенного метода синтеза). Магнитного

насыщения в поле 1250 кА/м образцы не достигают. Введение цинксодержащего допанта увеличивает не только намагниченность, но и магнитную восприимчивость образцов. Увеличение намагниченности полученных ферритов, скорее всего, обусловлено искажением кристаллической решетки и появлением ионов Fe^{4+} при введении двухзарядного допанта. Наличие в образцах шпинельной фазы феррита цинка вызывает рост удельной намагниченности до $1.327 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для $x=0.4$ ($T=300\text{К}$).

Синтез, структура и свойства нанопорошков ZnFe_2O_4

Феррит цинка со структурой шпинели при комнатной температуре проявляет свойства парамагнетика, только при понижении температуры до 9.5К обнаруживается антиферромагнитное упорядочение материала. Однако, свойства нанопорошков зависят как от размера частиц, так и от предыстории реагентов. В целях минимизации различий в методике синтеза феррита цинка и исследованных образцов 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. На основе результатов термогравиметрии конечный продукт (нанопорошок) получали отжигом при температурах 600, 700 и 800°C в течение 2 ч.

Дифрактограммы образцов ZnFe_2O_4 , показывают, что синтезированные нанопорошки представляют собой однофазные продукты со структурой шпинели ZnFe_2O_4 . По результатам расчета размера частиц по формуле Шеррера и по данным ПЭМ установлено увеличение среднего диаметра кристаллитов при повышении $t_{\text{отж}}$, что сопровождается уменьшением магнитных характеристик (табл. 2).

Таблица 2. Магнитные свойства нанопорошков ZnFe_2O_4

Температура отжига, °С	ОКР, нм	Остаточная намагниченность при $H = 0$ (M_r), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	Намагниченность при максимальном поле (M), $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	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

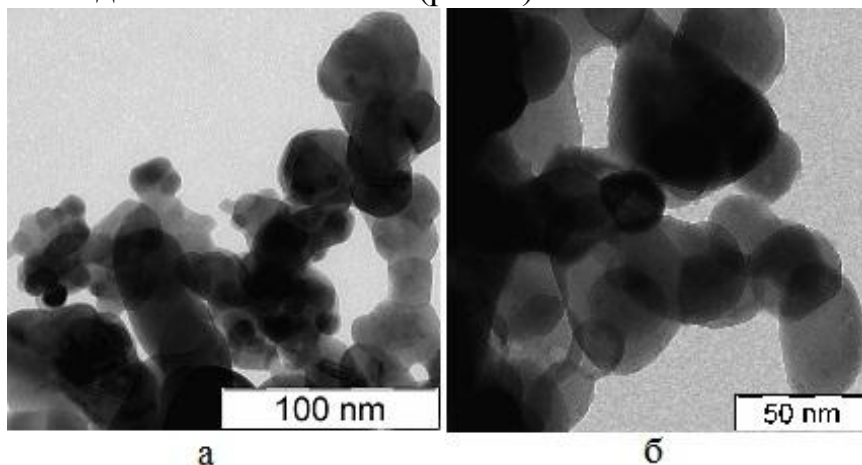
Образцы ZnFe_2O_4 , полученные методом соосаждения, характеризуются низкими величинами остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, узкой петлей гистерезиса и не достигают магнитного насыщения в поле 1200 кА/м. Таким образом, синтезированные нанокристаллические порошки являются магнитномягкими ферромагнетиками 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.

Состав, структура и свойства нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$

По результатам дифрактометрии синтезированных образцов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$ установлена максимальная степень допирования $x = 0.1$. Введение катионов Ba^{2+} в решетку феррита иттрия приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов от 30 ± 2 для $x = 0$ до 55 ± 5

нм для $x = 0.1$. Это обусловлено большим ионным радиусом вводимого допанта ($r(Y^{3+})=0.09$ нм, $r(Ba^{2+})=0.135$ нм). Результаты ПЭМ отражают образование округлых частиц с размерами в диапазоне 10-80 нм (рис. 3).

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



Исследование магнитных характеристик в поле 640 кА/м при комнатной температуре показало формирование

нанопорошков, характеризующихся сложной магнитной структурой: существованием двух магнитных подрешеток с магнитномягкими и магнитножесткими свойствами, в рамках одной химической фазы (табл. 3).

Таблица 3. Магнитные характеристики однофазных образцов $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$ (осадитель – водный раствор карбоната натрия, отжиг при $750^\circ C$, 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 , $A \cdot m^2 / кг$	0.1	0.4	4
H_c , кА/м	4.7	254.7	79.6

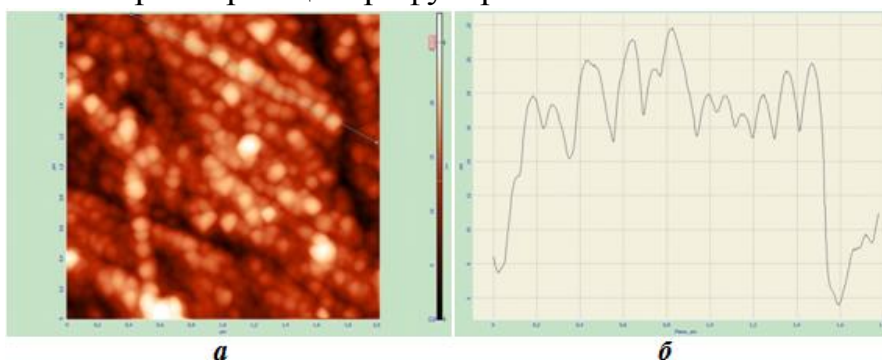
Допированные барием образцы феррита иттрия, полученные предложенным методом, являются магнитножесткими ферромагнетиками, в отличие от магнитномягкого ферромагнетика $YFeO_3$, что расширяет области применения исследуемых ферритов.

Синтез, морфология, состав и свойства пленок $YFeO_3$

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 величинах, измеренных на лазерном и спектральном эллипсометрах, не превышает 2-3 нм, что подтверждает применимость модели Коши и возможность использования лазерной экспресс-диагностики синтезируемых пленок.

По результатам РФА и ИК спектроскопии в состав пленок входят $YFeO_3$, Y_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии показывает уменьшение перепада высот рельефа и размера зерен при увеличении параметров центрифугирования.

Рис. 4. АСМ-изображение (а) и профиль поверхности (б) образца №6 $YFeO_3/Si$ ($\tau=15$ мин., $v=5000$ об./мин.), синтезированного золь-гель методом с центрифугированием



Для синтезированных образцов, учитывая результаты спектральной эллипсометрии, с уменьшением толщины плёнок YFeO_3 от 87 до 68 нм наблюдается уменьшение удельной намагниченности в поле 1250 кА/м от $47 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ до $37.5 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при комнатной температуре. Магнитного насыщения в приложенном поле исследуемые образцы не достигают. Высокая намагниченность исследованных материалов обусловлена структурой пленок, а также присутствием примесей оксидов железа.

В четвертой главе приводятся результаты определения оптимальных (с точки зрения состава и размера частиц) условий синтеза золь-гель методом нанокристаллических порошков ортоферрита лантана. Обсуждены результаты синтеза и исследования влияния допантов (Zn^{2+} , Ba^{2+}) на состав, структуру, размер и магнитные свойства образцов LaFeO_3 .

Особенности формирования нанопорошков LaFeO_3

Установлено, что оптимальным осадителем является водный раствор аммиака, т.к. синтезированные образцы характеризуются однофазностью (рис. 5) и наименьшим средним размером частиц 58 ± 6 нм (по РФА), а из результатов ПЭМ следует, что диаметр этих кристаллов составляет 90 ± 5 нм.

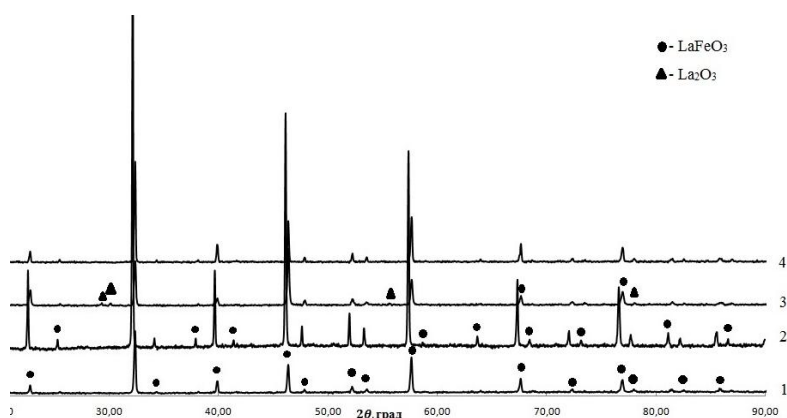


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков LaFeO_3 , синтезированных методом соосаждения, с использованием различных осадителей после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин. 1- $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2- Na_2CO_3 ; 3- NaHCO_3 ; 4- KOH .

Для уменьшения агломерации использовали поливиниловый спирт (ПВС) в качестве поверхностно-активного вещества. Основываясь на результатах термического анализа, LaFeO_3 получали отжигом при 600°C , 700°C и 800°C в течение 1 ч. По результатам РФА синтезированные образцы представляют собой однофазный продукт с орторомбической структурой. При увеличении $t_{\text{отж}}$ от 600°C до 800°C средний диаметр кристаллитов увеличивается от 18 нм до 30 нм, магнитные характеристики уменьшаются. Однако использование ПВС не уменьшает агломерацию частиц. В связи с этим, синтез образцов на основе феррита лантана осуществляли методом совместного осаждения.

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

Синтезированы нанопорошки феррита лантана, допированного цинком. Сложность формирования таких систем обусловлена большой разницей ионных радиусов лантана и вводимого допанта. Однако, несмотря на узкую область гомогенности ($x_{\text{max}}=0.2$), получены однофазные образцы (рис. 6), содержащие ионы цинка в решетке, что подтверждают результаты элементного анализа. Увеличение степени допирования до $x = 0.3$ и 0.4 приводит к образованию примесной фазы Fe_2O_3 (РФА).

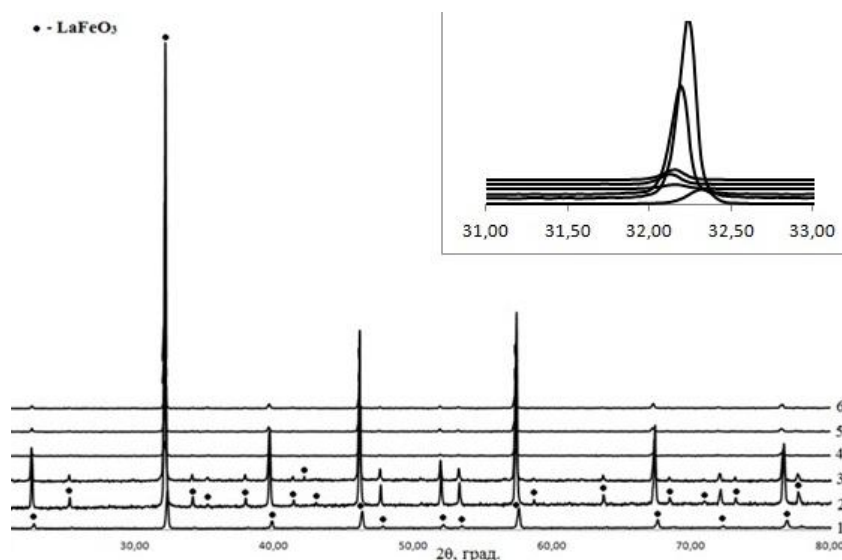


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0.05$; 3 – $x=0.075$; 4 – $x=0.1$; 5 – $x=0.15$; 6 – $x=0.2$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин

По мере увеличения количества вводимого допанта средний размер кристаллитов немонотонно увеличивается от 58 для $x = 0$ до 123 нм для $x = 0.2$ (РФА). Результаты электронной микроскопии показывают присутствие в образцах игольчатых кристаллов оксида цинка ZnO , наличие которого по РФА не установлено.

В связи с тем, что разница радиусов $\text{La}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ значительно больше, чем у $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$, более вероятно замещение катионов железа на цинк. Это подтверждают результаты РФА (смещение пиков на дифрактограммах (рис. 6), увеличение параметров элементарной ячейки), ПЭМ и ЛРСМА. Замещение части ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} приводит к формированию материала со сложной магнитной структурой 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 (рис. 7).

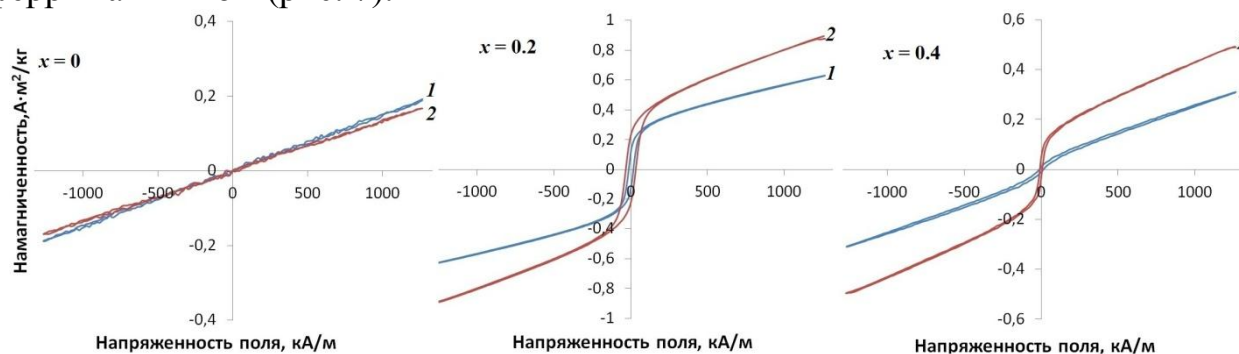


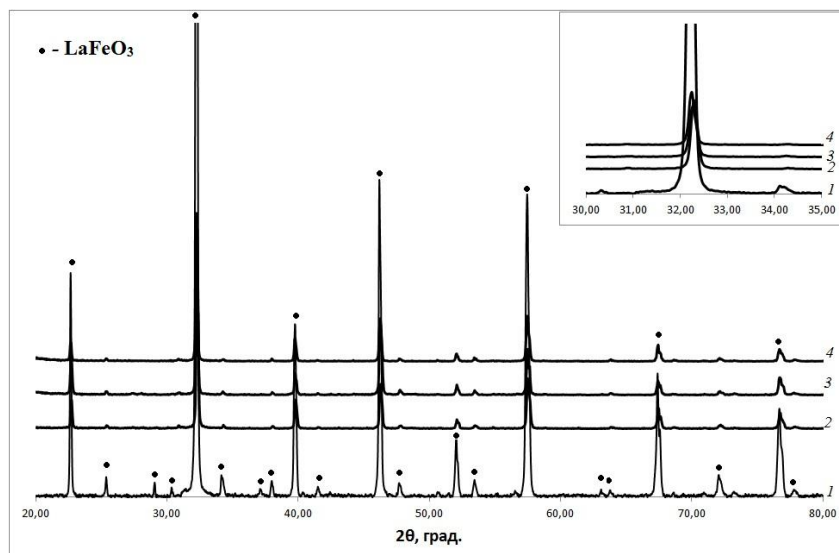
Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности образцов состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, измеренные при $T 300\text{K}$ (1) и 100K (2)

Увеличение намагниченности для $x = 0.3$ и 0.4 обусловлено присутствием в образцах примеси Fe_2O_3 , что делает их перспективными для создания гранулированных структур.

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

Синтез образцов феррита лантана, допированного барием, методом соосаждения с последующим отжигом при 950°C позволяет получать однофазные образцы с $x = 0.05$. Повышение температуры до 1000°C приводит к увеличению области гомогенности. Максимальная степень допирования в предложенных условиях составляет $x = 0.1$ (рис. 8). Увеличение содержания допанта до $x \geq 0.15$ приводит к выделению примесных фаз La_2O_3 , BaFe_2O_4 , Fe_2O_3 .

Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0.05$; 3 – $x=0.075$, 4 – $x=0.1$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.



Замещение ионов La^{3+} катионами Ba^{2+} приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и $D_{\text{ср}}$ частиц от 25 ($x = 0$) до 42 нм ($x = 0.1$), т.к. $\Delta r = 29.8\%$. По результатам электронной микроскопии установлено наличие в пробах как небольших частиц с диаметром 10-20 нм, так и достаточно крупных агломератов с $D_{\text{ср}}$ от 100 до 200 нм.

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 его охлаждении наблюдается понижение удельной намагниченности и коэрцитивной силы (рис. 9). На температурной зависимости намагниченности отмечается фазовый переход антиферромагнетик – ферримагнетик. Нанопорошок феррита лантана, синтезированный осаждением водным раствором аммиака и отжигом при 950°C в течение 1 ч., при комнатной температуре характеризуются узкой петлей гистерезиса (см. рис. 7), что подтверждает влияние условий синтеза на магнитные свойства материала.

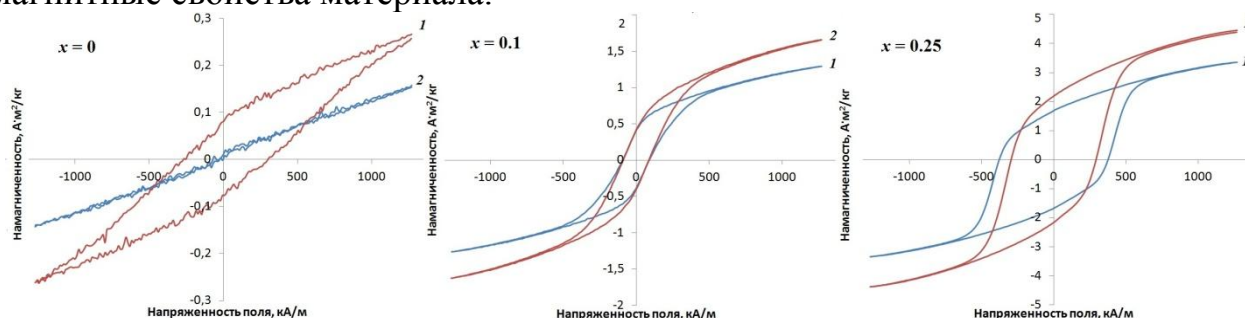


Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности образцов состава $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$, измеренные при T 300К (1) и 100К (2)

Нанопорошки $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ характеризуются широким набором магнитных характеристик, в зависимости от содержания допанта (рис.9). Введение катионов бария в решетку феррита лантана приводит к формированию материала с двумя магнитными подрешетками. Сложность интерпретации магнитных свойств образцов обусловлена разбросом частиц по размерам и взаимодействиями между кристаллитами.

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

В пятой главе представлен анализ влияния двухзарядных катионов на состав, размер частиц и магнитные свойства нанопорошков ферритов иттрия и лантана. Приведено сравнение полученных результатов допирования цинком и барием с литературными данными. Показано изменение магнитных характеристик нанокристаллических порошков YFeO_3 и LaFeO_3 при замещении катионов Y^{3+} и La^{3+} близкими по физико-химической природе ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Установлено, что с ростом радиуса вводимого допанта возрастают намагниченность и коэрцитивная сила нанопорошков. Допирование феррита иттрия цинком происходит по более сложному механизму – с образованием частиц со структурой «кристаллическое ядро – аморфная оболочка». Изменение магнитных свойств нанокристаллических порошков LaFeO_3 , допированных цинком, обусловлено встраиванием Zn^{2+} в положение Fe^{3+} , что вызывает образование магнитных подрешеток с антипараллельными магнитными моментами.

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 38-49 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 $1.18 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ 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.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Золь-гель синтез и магнитные свойства нанокристаллов феррита лантана / А. Т. Нгуен, И. Я. Миттова, **М. В. Кнурова (Бережная)**, и др. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, №7. – С. 1063-1066.
2. Synthesis and the study of magnetic characteristics of nano $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ by coprecipitation method / А. Т. Nguyen, **М. V. Knurova (Berezhnaya)**, Т. М. Nguyen, et al. // Nanosystem: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – Vol. 5, № 5. – P. 672-702.
3. The characterization of nanosized ZnFe_2O_4 material prepared by coprecipitation / А. Т. Nguyen, Ph. H. Nh. Phan, I. Ya. Mittova, **М. V. Knurova (Berezhnaya)**, V. O. Mittova // Nanosystem: physics, chemistry, mathematics. – 2016. – Vol. 7, № 3. – P. 459-463.
4. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$, синтезированных золь-гель методом / **М. В. Кнурова (Бережная)**, И. Я. Миттова, Н. С. Перов, и др. // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 275–282.
5. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом / **М. В. Бережная**, И. Я. Миттова, Н. С. Перов, и др. // Журнал неорганической химии. 2018. – Т. 63, №6. – С. 742-747.
6. Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ / **М. В. Бережная**, О. В. Альмяшева, В. О. Миттова, и др. // Журнал общей химии. – 2018. – Т.88, № 4. – С. 539-544.
7. Synthesis and properties of nanoscale films of the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on silicon / I. A. Milyaeva, N. S. Perov, V. V. Bessalova, **М. V. Berezhnaya**, et al. // Nanosystem: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – Vol. 9, № 3. – P. 417-423.
8. Способ получения нанокристаллического магнитного порошка допированного ортоферрита иттрия / Д. О. Солодухин, **М. В. Кнурова**

(Бережная), В. О. Миттова, и др. // Патент на изобретение РФ 2574558 опубл. 10.02.2016 Бюл. №4.

9. Формирование нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ золь-гель методом / **М. В. Кнурова (Бережная), И. Я. Миттова, С. Ю. Демидова, и др.** // V Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО 2013, Звенигород, 23-27 сент. 2013 г.: сборник материалов. – Звенигород, 2013. – С. 98-99.

10. Роль двухзарядных заместителей в изменении магнитных свойств нанокристаллических ферритов $Y_{1-x}M_xFeO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Zn$) / Д. О. Солодухин, И. Я. Миттова, В. О. Миттова, **М. В. Кнурова (Бережная), А. Т. Нгуен** // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник тезисов. Т.1 / Под ред. В. В. Козика, Г. М. Мокроусова. – Томск: Изд. Дом ТГУ, 2013. – С. 85-86.

11. Синтез золь-гель методом и магнитные свойства нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ / **М. В. Кнурова (Бережная), А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, и др.** // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (г. Улан-Удэ, 15–17 мая 2014г.) / науч. ред. Е. Г. Хайкина. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2014. – С. 63-64.

12. Определение предельной степени допирования цинком и размера нанокристаллов $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ / **М. В. Кнурова (Бережная), А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, И. Я. Миттова** // Тезисы докладов третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (8 – 12 сентября 2014г., г. Суздаль). Иваново: ОАО Изд-во «Иваново», 2014. – С. 137.

13. Синтез нанопорошков $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ методом соосаждения в водном растворе / **М. В. Кнурова (Бережная), Е. Л. Вирютина, А. Т. Нгуен, и др.** // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». 29 июня – 5 июля 2015г., г. Улан-Удэ. Ч. 2. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 60.

14. Магнитные свойства наночастиц феррита лантана (иттрия), допированного цинком / **М. В. Кнурова (Бережная), Н. С. Перов, В. В. Самсонова, и др.** // Тезисы докладов X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (26 - 30 октября 2015 г., г. Иваново). Иваново: «Ивановский издательский дом», 2015. – С.150-151.

15. Золь-гель синтез нанопорошков $La_{(1-x)}Ba_{(x)}FeO_3$ / Л. В. Дружинина, **М. В. Бережная, В. О. Миттова, И. Я. Миттова** // Тезисы докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). (30 октября-4 ноября 2017 г., г. Иваново.) Иваново: «Ивановский издательский дом», 2017. – С. 173-174.

16. Морфология поверхности тонких плёнок $YFeO_3$ на Si, сформированных золь-гель методом / И. А. Миляева, **М. В. Бережная, В. О. Миттова, И. Я.**

Миттова // Тезисы докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). (30 октября-4 ноября 2017 г., г. Иваново.) Иваново: «Ивановский издательский дом», 2017. – С. 185.

17. Состав, структура и свойства нанокристаллов $(1-x)Y(La)FeO_3 : xZn^{2+}(Ba^{2+})$, синтезированных методом соосаждения / **М. В. Бережная**, В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием. 21-27 мая 2018г. / под ред. В.В. Гусарова – СПб., 2018: типография «НОВБЫТХИМ» - С. 168.

18. Состав нанопорошков феррита лантана, допированного барием, синтезированных методом соосаждения / **М. В. Бережная**, Л. В. Дружинина, В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15 июля, 2018г., г. Улан-Удэ. Ч. 2. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 24-25.

19. Формирование тонких плёнок на основе $YFeO_3$ золь-гель методом: состав и морфология поверхности / И. А. Миляева, **М. В. Бережная**, В. О. Миттова, И. Я. Миттова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15 июля, 2018г., г. Улан-Удэ. Ч. 2. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 89-90.

20. Синтез и свойства нанокристаллов на основе ортоферритов иттрия и лантана / **М. В. Бережная**, В. О. Миттова, Л. В. Дружинина, Е. Л. Вирютина // Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных в области получения композитных материалов нового поколения: материалы национального молодежного научного симпозиума 25-27 сентября 2018г. / сопредседатель программного комитета Л. И. Бельчинская ; М-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2018. – с. 19-22.

21. Магнитные свойства нанокристаллов $(1-x)LaFeO_3:xBa^{2+}$ / **М. В. Бережная** // Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2018. - с.35-36.