

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



ПОПКОВ Вадим Игоревич

**ФОРМИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ**

02.00.21 – химия твердого тела

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Гусаров Виктор Владимирович
к.х.н., доц. Альмяшева Оксана Владимировна

Санкт-Петербург - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Аналитический обзор	11
1. Общая характеристика ферритов редкоземельных элементов (РЗЭ)	11
1.1 Ортоферриты РЗЭ (REFeO_3)	14
1.2 Ферриты-гранаты РЗЭ ($\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)	15
1.3 Ферриты РЗЭ со смешанной степенью окисления железа ($\text{REFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$)	18
2. Состав и строение ортоферрита иттрия	20
2.1 Ромбический ортоферрит иттрия ($o\text{-YFeO}_3$)	20
2.2 Гексагональный ортоферрит иттрия ($h\text{-YFeO}_3$)	23
2.3 Структурная устойчивость различных модификаций ортоферрита иттрия и их превращения	26
3. Методы получения и функциональные свойства ортоферрита иттрия	31
3.1 Гидротермальный синтез ортоферрита иттрия	31
3.2 Получение ортоферрита иттрия методами растворного горения	32
3.3 Магнитные и полупроводниковые свойства ортоферрита иттрия	34
Экспериментальная часть	40
4. Методы получения и исследования ортоферрита иттрия	40
4.1 Глицин-нитратный синтез	40
4.2 Гидротермальный синтез	43
4.3 Термическая обработка на воздухе	44
4.4 Методы исследования	45
Результаты и их обсуждение	52
5. Формирование нанокристаллов ортоферрита иттрия в различных условиях	52
5.1 Глицин-нитратный синтез	52
5.2 Термообработка продуктов глицин-нитратного горения	68
5.3 Гидротермальный синтез	85

5.4 Термообработка соосаженных гидроксидов	96
6. Магнитные свойства нанокристаллов YFeO_3	106
Заключение	117
Список литературы	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Ортоферриты редкоземельных элементов (РЗЭ) – широко известный класс химических соединений, которому отвечает общая формула REFeO_3 ($\text{RE} = \text{Ln}, \text{Y}$ или Sc). Большинство ортоферритов РЗЭ характеризуются перовскитоподобной структурой, которая во многом определяет физико-химические свойства указанного класса соединений, а также позволяет широко варьировать соотношение изоморфных компонентов в соединениях переменного состава на их основе. Первоначальный интерес к ортоферритам РЗЭ был преимущественно связан с их уникальными магнитными свойствами – ферромагнитным, ферримагнитным и антиферромагнитным упорядочением, процессами спиновой переориентации и обменного взаимодействия, подвижностью доменной структуры и т. д. Среди множества ортоферритов РЗЭ особо выделяется ортоферрит иттрия – YFeO_3 – многообразие практических важных свойств которого (мультиферроик, полупроводник, фотокатализатор в видимой области света и т.п.) дополняется экономической целесообразностью использования материалов на его основе, ввиду наибольшей распространенности элементарного Y среди всего ряда РЗЭ.

Несмотря на обилие научных работ, посвященных синтезу ортоферрита иттрия в различных формах (монокристаллы, поликристаллы, пленки и т.п.), особенностям его формирования в различных условиях, и исследованию проявляемых им свойств (магнитных, электрических, каталитических и т.д.), в настоящее время в рамках указанных направлений существует множество открытых вопросов как фундаментального, так и сугубо практического характера. Их решение тесно связано со все более нарастающей междисциплинарностью наук о материалах и появлению необходимости комплексного подхода к исследованию протекающих процессов в рамках выбранной системы. Исследуемые при этом особенности протекания процессов и наблюдаемых явлений могут быть использованы для создания основ физико-химического конструирования материалов не только нанокристаллических ферритов РЗЭ, но и для

прогнозирования поведения других схожих систем - кобальтитов, манганитов и других сложнооксидных соединений РЗЭ.

В рамках представленной работы предпринята попытка комплексного исследования процессов формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия в различных условиях с тем, чтобы определить общие закономерности формирования указанного соединения, что подробно отражено в целях и задачах работы. Полученные при этом результаты могут быть успешно использованы с некоторой корректировкой для прогнозирования поведения систем на базе ортоферритов других РЗЭ.

Степень разработанности темы исследования

На основании анализа литературных данных, проведенного в рамках данного исследования, установлено, что тематика и направление представленной работы являются новыми и ранее в научной литературе отражены не были.

Цель и задачи работы

Основная цель работы - определение закономерностей формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия в зависимости от условий его формирования и предыстории реагентов, а также закономерностей, связывающих размер кристаллов и морфологические особенности частиц с их магнитными свойствами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы основные задачи диссертационной работы:

- обоснование и выбор методов синтеза нанокристаллов YFeO_3 ;
- получение и физико-химическая характеристика нанокристаллов YFeO_3 ;
- исследование химических, фазовых и морфологических превращений, сопровождающих процессы формирования нанокристаллов YFeO_3 ;
- определение закономерностей формирования наночастиц YFeO_3 в зависимости от условий получения и предыстории реагентов;

- исследование магнитных свойств нанокристаллов YFeO_3 , полученных различными методами.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. установлено, что формирование нанокристаллов с ромбической структурой $o\text{-YFeO}_3$ в гидротермальных условиях ($T = 250\text{-}400^\circ\text{C}$, $p = 50$ МПа) происходит из рентгеноаморфных наногетерогенных агломератов в результате дегидратации иттрий- и железосодержащих компонентов и протекает без кристаллизации промежуточных фаз;

2. установлено, что при термической обработке соосажденных гидроксидов железа и иттрия формирование нанокристаллического $o\text{-YFeO}_3$ происходит при $T = 690^\circ\text{C}$ преимущественно из рентгеноаморфного предшественника путем его дегидратации, которая не сопровождается кристаллизацией промежуточных фаз;

3. установлено, что в условиях глицин-нитратного синтеза при глицин-нитратном соотношении ($G/N = 2.4\text{-}4.2$) формируются нанокристаллы с ромбической и гексагональной структурой - $o\text{-YFeO}_3$ и $h\text{-YFeO}_3$, с размерами 25-40 и 8-15 нм, соответственно, соотношение мольных долей и размеры которых определяются температурным режимом в волне горения, количеством образующихся газообразных продуктов реакции и наличием пространственных ограничений;

4. установлено, что при термической обработке рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения ($am\text{-YFeO}_3$) происходит образование нанокристаллов ромбического и гексагонального ортоферрита иттрия, которое протекает через последовательность фазовых превращений $am\text{-YFeO}_3 \rightarrow h\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$, последнее из которых происходит при достижении нанокристаллами $h\text{-YFeO}_3$ критического размера 15 ± 2 нм;

5. установлено, что при получении нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ из рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения в последних присутствует предзародышевые образования двух типов, которые в зависимости от

их структурных особенностей могут быстро переходить в $h\text{-YFeO}_3$ или медленно перекристаллизовываться в $o\text{-YFeO}_3$;

6. показано, что магнитное поведение нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ в значительной степени зависит от метода и условий их получения: с уменьшением размера кристаллитов снижаются связанные со спиновой переориентацией эффекты, в частности уменьшается значение величины остаточной намагниченности, а различие в морфологии частиц (пластинчатая и стержневидная) приводит к отличию в значениях коэрцитивной силы нанокристаллов с близкими значениями размеров кристаллитов практически вдвое.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе результаты по определению особенностей и механизмов формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия в различных условиях являются научной основой для разработки физико-химических подходов к конструированию наноструктурированных материалов на базе ферритов РЗЭ. Установленный механизм и условия формирования метастабильной гексагональной модификации ортоферрита иттрия открывает возможность к поиску и получению метастабильных модификаций перовскитоподобных соединений, в т.ч. ферритов РЗЭ. Такие вещества и материалы на их основе проявляют необычное поведение, несвойственное известным стабильным модификациям, что в перспективе может привести к получению и исследованию целого класса соединений и структур с ограниченной размерной устойчивостью, стабилизация которых откроет новые возможности практического применения материалов на их основе.

Методология и методы исследования

Благодаря использованию в исследовании современного комплекса физико-химических методов анализа, в том числе взаимодополняющих методов, полученные в данной работе результаты носят достоверный характер. Высокий уровень воспроизводимости экспериментальных данных и их сравнительно низкая

статистическая погрешность свидетельствуют о достаточно высокой точности экспериментальных результатов для уверенного формулирования на их основе обобщающих выводов. В дополнение к этому в некоторых случаях экспериментально наблюдаемые явления дополнительно подкрепляются теоретическими расчетами, проводимыми на основании современных физико-химических представлений.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм формирования нанокристаллов ромбического и гексагонального YFeO_3 в условиях глицин-нитратного горения при различных соотношениях глицина и нитратов в исходном растворе.

2. Закономерности формирования нанокристаллов ромбического и гексагонального YFeO_3 при термической обработке на воздухе рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения растворов со сверхстехиометрическим избытком глицина в исходной смеси.

3. Механизм формирования нанокристаллов ромбического YFeO_3 в условиях гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия.

4. Закономерности формирования нанокристаллов ромбического YFeO_3 при термической обработке на воздухе соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия.

5. Особенности магнитного поведения нанокристаллов ромбического YFeO_3 , полученных различными методами синтеза, от среднего размера нанокристаллитов и их морфологических особенностей.

Апробация работы

Основные результаты данной работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях международного и всероссийского уровня:

1. Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.);

2. Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.);
3. Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013 г.);
4. Международная конференция HighMatTech (Украина, Киев, 2013 г.);
5. Молодежная школа-конференция «Химия XXI века» (Екатеринбург, 2013 г.);
6. Научная конференция, посвященная 185-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, 2013 г.);
7. Международная школа-конференция по оптоэлектронике, фотонике, инжинирингу и наноструктурам (Санкт-Петербург, 2014 г.);
8. Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2014» (Санкт-Петербург, 2014 г.);
9. Всероссийский научный семинар «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014 г.);
10. Научная конференция, посвященная 186-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, 2014 г.);
11. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016 (Екатеринбург, 2016 г.);
12. XI научный семинар «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016 г.)

Публикации и личный вклад автора

По материалам, представленным в диссертационной работе было опубликовано 20 работ, из них 8 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ, и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

В рамках представленной работы автором были получены основные экспериментальные результаты, включающие получение и исследование образцов, обработку полученных данных, а также интерпретацию результатов исследования.

Выявленные автором в ходе работы основные закономерности представлены в виде положений, выносимых на защиту, а также выводов по проделанной работе.

Основное направление диссертационной работы было поддержано грантами Российского фонда фундаментальных исследования (РФФИ) № 13-03-12470-офи_м, 13-03-0088-а, 16-03-01056-а, 16-03-00532-а, 16-33-00345-мол_а, а также грантом Российского научного фонда № 16-13-10252.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1. Общая характеристика ферритов редкоземельных элементов (РЗЭ)

В настоящее время в научной литературе наблюдается рост количества научных публикаций, связанных с исследованиями ферритов редкоземельных элементов и материалов на их основе (рис. 1.1).

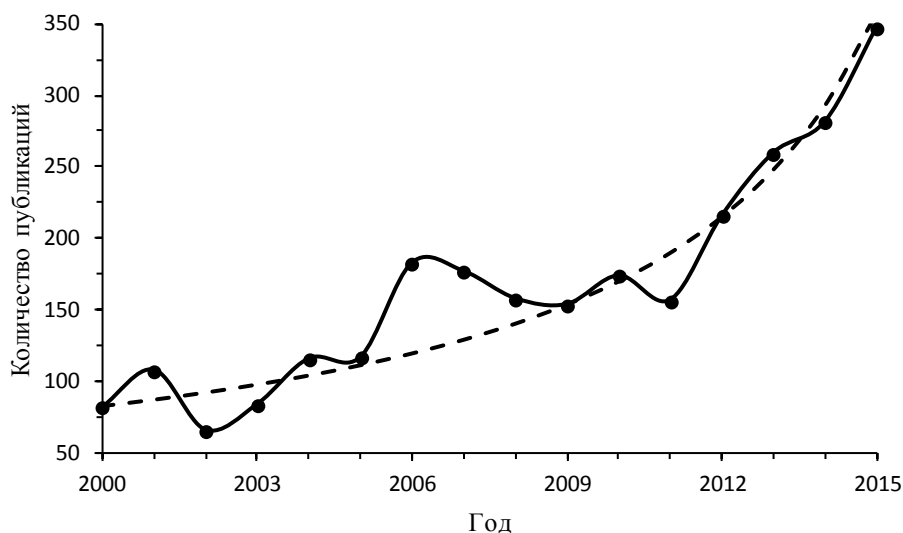


Рисунок 1.1 Результаты поиска в базе данных научных публикаций Science Direct [1] по запросу «rare earth ferrites» («редкоземельные ферриты»). Штриховой линией обозначена линия тренда.

Повышение интереса к данной тематике в последние годы связано с активным развитием области нанотехнологий [2–5] и обнаружением у наноструктурированных материалов на основе ферритов РЗЭ принципиально новых свойств, потенциально представляющих практическую значимость [6–8]. Учитывая многообразие ферритов РЗЭ, их функциональных свойств и областей применения, рассмотрение наноструктурированного ортоферрита иттрия в ряду ферритов РЗЭ представляется невозможным без рассмотрения общих закономерностей в ряду «состав – структура – свойства», присущих остальным ферритам РЗЭ.

Несмотря на большую практическую значимость соединений на основе систем $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ [9–18], исследованию фазовых равновесий в рамках данных систем посвящено относительно небольшое количество работ [19–23]. Во многих случаях представленная в литературе информация по данной тематике является фрагментарной, относится к узкой области фазовой диаграммы и зачастую противоречит результатам исследований других авторов, что во многом объясняется сложностями, возникающими при исследовании оксидных систем на основе компонентов, имеющих различные степени окисления (Fe_2O_3 , Ce_2O_3 , и т.п.) [20,24].

В настоящее время в качестве базовой диаграммы состояния системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ используют фазовую диаграмму, представленную в работе [25] (рис. 1.2). Согласно представленным на ней данным ортоферрит иттрия является термодинамически стабильным во всем температурном интервале существования твердой фазы системы с соотношением компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3 = 1:1$ вплоть до температуры его конгруэнтного плавления равной 1720°C . Феррит-гранат состава $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является вторым соединением в рамках данной системы и при соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3 = 5:3$ является устойчивым до температуры 1555°C , при которой он претерпевает инконгруэнтное плавление с образованием фазы ортоферрита иттрия и расплава, обогащенного по железосодержащему компоненту. В некоторых работах [26,27] сообщается о том, что фаза ортоферрита иттрия в данной системе является термодинамически неустойчивой и тем самым объясняют сложности, возникающие при получении указанного соединения традиционным твердофазным способом. Другие исследования [28,29], напротив, утверждают, что образование ортоферрита в данной системе является предпочтительным по сравнению с формированием феррита-граната иттрия в широком интервале соотношений компонентов. Наличие таких расхождений в результатах экспериментов различных авторов, по-видимому, объясняется наличием сложностей, возникающих в ходе синтеза ортоферрита иттрия и связанных с заметной дефектностью структуры получаемых образцов, а в некоторых случаях и реализацией в ней смешанных степеней окисления железа.

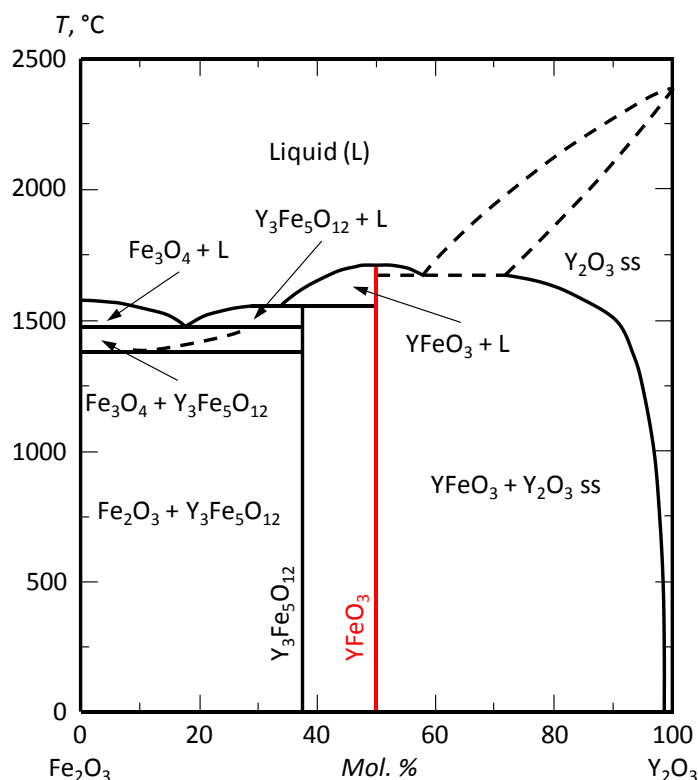


Рисунок 1.2. Диаграмма состояния системы Fe_2O_3 - Y_2O_3 (по данным работы [25]).

Также стоит отметить, что если работ, посвященных механизму и кинетике образования ферритов РЗЭ достаточно много [9,12,20,30–36], то число исследований ориентированных на изучение процессов формирования нанокристаллических ферритов РЗЭ существенно меньше [14,15,37–41].

Таким образом, к настоящему моменту известно, что в рамках рассматриваемой системы возможно формирование соединений, как правило, трех основных типов:

1. соединения типа REFeO_3 – ортоферриты РЗЭ [42];
2. соединения типа $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ – ферриты-гранаты РЗЭ [43];
3. соединения типа $\text{ReFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$ – ферриты РЗЭ со смешанной степенью окисления железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}) [44].

Изученность указанных типов соединений ферритов РЗЭ падает в ряду $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{REFeO}_3 \rightarrow \text{ReFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$ симбатно распространенности применения

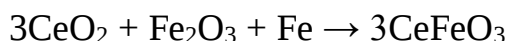
материалов на их основе в технике и технологии [45–47]. Рассмотрим подробнее каждый из указанных типов ферритов РЗЭ.

1.1 Ортоферриты РЗЭ (REFeO₃)

Согласно литературным данным, существование ортоферритов РЗЭ REFeO₃ показано для всех РЗЭ кроме Pm [48–50]. Несмотря на отсутствие экспериментальных данных о соединении PmFeO₃, существование последнего неоднократно предсказывалось и были теоретически оценены энтальпия решетки и ширина запрещенной зоны PmFeO₃ [51,52].

Основным методом получения ортоферритов РЗЭ при исследовании фазовых равновесий является метод твердофазного взаимодействия оксидов, которые смешиваются в соотношении RE₂O₃:Fe₂O₃=1:1 (исключение – системы Ce₂O₃-Fe₂O₃) и затем прокаливаются на воздухе при различных температурах и продолжительности изотермической выдержки [53,54]. По данным работы [49] формирование ортоферрита начинается в зависимости от природы редкоземельного элемента при температурах от 700°C (Sm) до 900°C (Ho) и полностью заканчивается при температуре в диапазоне 1300-1500°C.

В отличие от большинства ортоферритов РЗЭ образование CeFeO₃ на воздухе сопровождается формированием оксида церия (IV) [20,55,56] и происходит только при наличии в реакционной системе элементарного железа:



Наиболее стабильной структурной модификацией для большинства соединений типа REFeO₃ (за исключением ScFeO₃) является псевдокубическая перовскитоподобная модификация [57,58]. В зависимости от природы РЗЭ параметры *a* и *c* элементарной ячейки REFeO₃ плавно уменьшаются при переходе от La к Lu, а параметр *b* имеет максимум в ряду Dy – Tb – Gd (рис. 1.1.1).

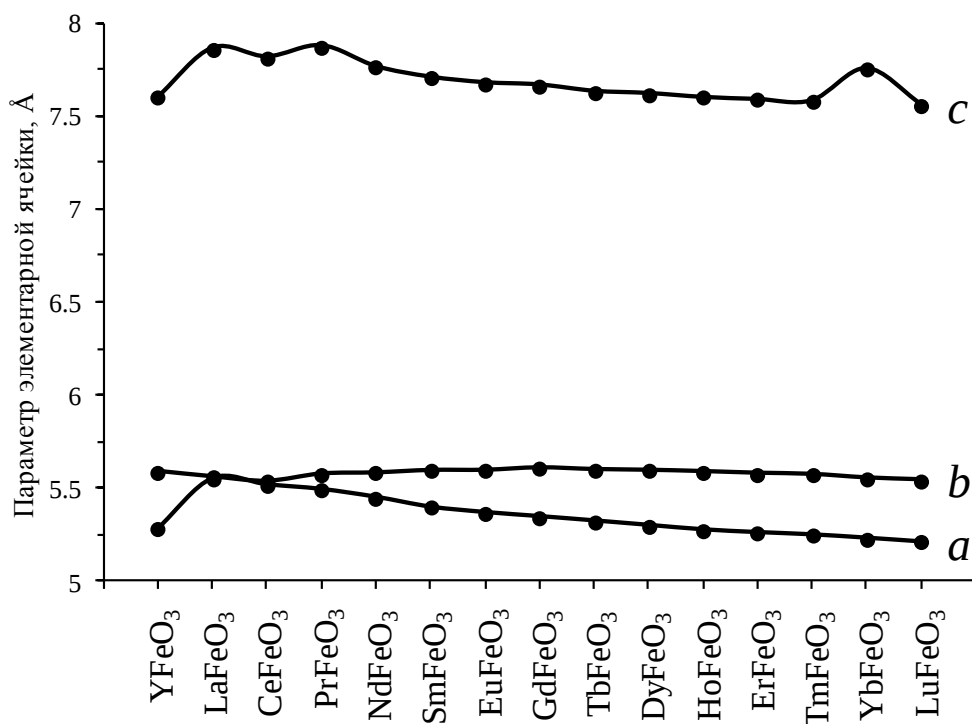


Рисунок 1.1.1 Параметры элементарной ячейки ортоферритов P3Э (по данным [49])

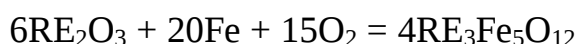
В отличие от остальных представителей ферритов P3Э ортоферрит скандия при обычных условиях существует со структурой биксбиита [59] и, как было показано в работе [60], переходит в перовскитоподобную модификацию лишь при значительном давлении и температуре – 15 ГПа и 800°C. При этом данный структурный переход является обратимым и полученная структурная модификация не может быть стабилизирована методом закалки.

При нагревании на воздухе ортоферриты P3Э конгруэнтно плавятся [25]. Температура плавления REFeO₃ меняется в зависимости от природы редкоземельного элемента и варьируется от 1675°C (TmFeO₃) до 1910°C (LaFeO₃) [61,62]. Процесс плавления, как правило, сопровождается потерей структурного кислорода, что приводит к формированию кислород-дефицитных ортоферритов REFeO_{3-x} [25,63].

1.2 Ферриты-гранаты P3Э (RE₃Fe₅O₁₂)

Ферриты-гранаты состава RE₃Fe₅O₁₂ образуются для P3Э от Sm до Lu, а также иттрия [64–66]. Основным методом получения ферритов-гранатов является

твёрдофазный синтез из простых оксидов, взятых в соотношении $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=3:5$, или из смеси оксида(ов) РЗЭ с избытком элементарного железа на воздухе [43,67]. В этом случае химическая реакция протекает по следующему уравнению:



При формировании ферритов-гранатов из простых оксидов общим является механизм их образования, включающий стадию образования ортоферрита соответствующего РЗЭ и его последующей реакцией с избытком оксида железа в смеси [28]:



В зависимости от природы редкоземельного элемента температура начала реакции образования ортоферрита варьируется в диапазоне $700\text{--}900^\circ\text{C}$ [20,68], в то время как последующее образование феррита-граната начинается при существенно более высоких температурах ($> 1100^\circ\text{C}$) [69–72]. В этом случае скорость синтеза $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ преимущественно лимитируется скоростью доставки оксида железа в реакционную зону [32]. Так, например, при твёрдофазном синтезе и спекании $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ установлено, что начало взаимодействия оксидов приходится на температуру около 600°C и вплоть до 800°C образуется исключительно ортоферрит иттрия [29]. При повышении температуры до $850\text{--}900^\circ\text{C}$ начинается процесс формирования $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Активное спекание образца наблюдается лишь при достижении температуры 1150°C . При температурах $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$ спекание протекает достаточно медленно и интенсифицируется при температуре выше 1300°C [73]. Открытая пористость $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ становится практически равной нулю только по достижении 1500°C [70].

Такой механизм образования ферритов-гранатов РЗЭ зачастую приводит к высокой фазовой неоднородности продуктов синтеза, необходимости долгих и высокотемпературных отжигов исходной шихты с проведением промежуточного измельчения продуктов термообработки [29,67,32]. Поэтому в настоящее время для получения функциональной керамики на основе $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ используются альтернативные методы синтеза указанных соединений, наиболее

распространенным из которых является метод совместного осаждения из раствора, содержащего катионы RE^{3+} и Fe^{3+} , в виде нерастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, оксалатов, и др.) с их последующей термической обработкой на воздухе [74–76].

Наибольшая фазовая чистота $RE_3Fe_5O_{12}$ при синтезе указанным способом наблюдается при осаждении гидроксидов соответствующих элементов [74,77]. При этом определяющую роль играют порядок и условия осаждения. Так в случае совместного осаждения гидроксидов реакция образования ферритов-гранатов РЗЭ протекает в узком температурном интервале, как правило, не превышающем 20-50°C и заканчивается образованием однофазного гомогенного продукта [75]. Позже было установлено, что в этом случае процесс образования $RE_3Fe_5O_{12}$ происходит непосредственно из промежуточного полимерного гидроксосоединения и не сопровождается кристаллизацией простых оксидов или ортоферрита [77,78,41].

Однако при использовании дробного осаждения и последующего механического смешения отдельно осажденных гидроксидов процесс формирования $RE_3Fe_5O_{12}$ сильно замедляется и протекает с образованием значительного количества примесных промежуточных фаз [79,80]. Аналогичная ситуация наблюдается при осаждении одного гидроксида на другой с последующей термической обработкой – фактический выход соответствующего феррита-граната существенно падает, а доля непрореагировавших оксидов и ортоферрита соответствующего РЗЭ увеличивается [81]. Таким образом, использование метода совместного соосаждения гидроксидов РЗЭ позволяет значительно снизить температуру синтеза ферритов-гранатов до 700-900°C в зависимости от природы РЗЭ и повышает фазовую чистоту получаемого продукта.

Основной структурой для ферритов-гранатов РЗЭ является кубическая структура, которая является аналогичной структуре минерала граната – $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ [64]. Соответствующая элементарная ячейка включает в себя 8 структурных единиц $RE_3Fe_5O_{12}$, а параметр элементарной ячейки изменяется в зависимости от редкоземельного элемента в его основе (рис. 1.2.1).

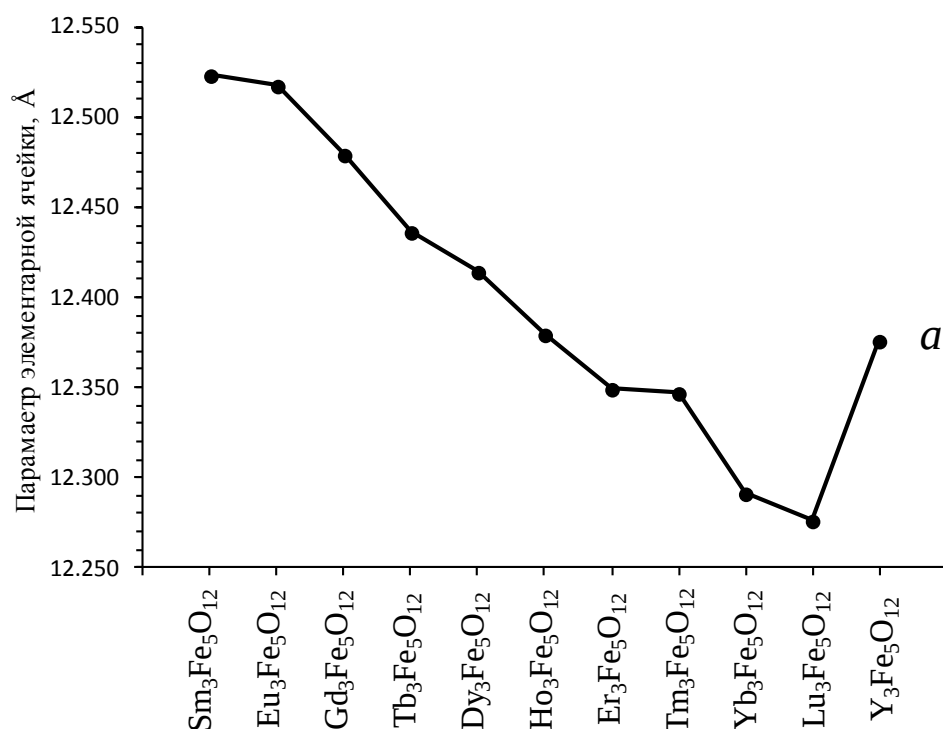


Рисунок 1.2.1 Параметры элементарной ячейки ферритов-гранатов РЗЭ [49].

Особый интерес к исследованию строения и процессам формирования ферритов-гранатов РЗЭ связан с их ферромагнитными свойствами, которые находят широкое практическое применение [47,66,70,82,83]. Общей характерной особенностью $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является очень близкие значения температуры Кюри, которая от $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ к $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ изменяется от 549К до 587К [84,85]. Наибольшая индукция насыщения наблюдается для феррита-граната лютетия (181.5 мТл) [86], иттрия (176.7 мТл) [75] и самария (167.5 мТл) [87].

Практически все ферриты-гранаты РЗЭ инконгруэнтно плавятся при температурах в диапазоне 1600-1800°C с образованием расплава и ортоферрита соответствующего РЗЭ [25,69,87,30].

1.3 Ферриты со смешанной степенью окисления железа ($\text{REFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$)

Гомологический ряд ферритов со смешанной степенью окисления ($\text{REFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$) включает в себя соединения типа REFe_2O_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) [88–90], $\text{RE}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Yb}, \text{Lu}$) [91], $\text{RE}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Yb}$) [92] и $\text{RE}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ ($\text{RE} = \text{Yb}$) [93]. Общим для всех указанных типов соединений является наличие в их

составе железа, находящегося сразу в двух степенях окисления – Fe^{3+} и Fe^{2+} . Основным методом получения данных соединений является твердофазный синтез по керамической технологии в инертной или восстановительной атмосфере, а также синтез при пониженном парциальном давлении кислорода [89,94].

Кристаллизация указанных выше соединений происходит преимущественно в гексагональной сингонии, наиболее распространенные пространственные группы - $R\bar{6}_3/mmc$ и $R\bar{6}_3cm$ [95,96]. При обычной температуре ферриты со смешанной степенью окисления проявляют ярко выраженные ферромагнитные свойства с температурой Кюри около 0°C , увеличивающейся при увеличении числа n в $\text{ReFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$ [97,98].

В литературе информация о составе, структуре и функциональных свойствах ферритов со смешанной степенью окисления и материалов на их основе немногочисленна и носит фрагментарный характер, что связано со сложностями получения и исследования указанных соединений.

2. Состав и строение ортоферрита иттрия

В настоящее время в научной литературе присутствует информация о существовании ортоферрита иттрия в двух структурных модификациях – перовскитоподобной ромбической ($o\text{-YFeO}_3$) и неперовскитоподобной гексагональной ($h\text{-YFeO}_3$), последняя из которых является метастабильной и необратимо переходит в ромбическую модификацию при повышенных температурах [99,100].

2.1 Ромбический ортоферрит иттрия ($o\text{-YFeO}_3$)

В большинстве случаев ортоферрит иттрия кристаллизуется в перовскитоподобной ромбической модификации [32,30]. Впервые структура $o\text{-YFeO}_3$ была подробно исследована с помощью рентгеновской дифрактометрии соответствующего монокристалла в работе [57], чему предшествовало определение структуры изоморфного ему соединения $o\text{-GdFeO}_3$ [101]. Несмотря на то, что первоначально структура $o\text{-YFeO}_3$ была отнесена к пространственной группе $Pbnm$, в литературе также есть описание структуры ортоферрита иттрия через пространственную группу $Pbn21$ [102]. В настоящее время установлено, что наиболее близкое совпадение экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования структуры $o\text{-YFeO}_3$ наблюдается для пространственной группы $Pnma$, которая считается основной для ромбического ортоферрита иттрия [103]. Суммарная информация о структурных особенностях $o\text{-YFeO}_3$ представлена в табл. 2.1.1.

Таблица 2.1.1 Структура ромбического ортоферрита иттрия

Пространственная группа	<i>a</i> Å	<i>b</i> Å	<i>c</i> Å	Исходные данные	Год, лит. источник
<i>Pbnm</i>	5.302	5.589	7.622	Рентгеновская дифрактометрия монокристалла	1956 [57]
	5.2819	5.5957	7.6046	Рентгеновская дифрактометрия монокристалла	1965 [102]
	5.279	5.587	7.599	Нейтронная дифракция	1978 [104]
	5.2717	5.5946	7.6053	Рентгеновская дифрактометрия порошка	1988 [105]
<i>Pbn21</i>	5.2819	5.5957	7.6046	Рентгеновская дифрактометрия монокристалла	1965 [102]
<i>Pnma</i>	5.5877	7.5951	5.2743	Синхротронное излучение (монокристалл)	1995 [106]
	5.594	7.601	5.281	Рентгеновская дифрактометрия монокристалла	1995 [106]
	5.588	7.600	5.278	Рентгеновская дифрактометрия порошка	2013 [107]
<i>Pnma*</i>	5.5941	7.6035	5.2802	Рентгеновская дифрактометрия порошка	2011 [108]

* - представлены данные для $\alpha\text{-Y}_{0.986}\text{FeO}_3$

Для всех описанных пространственных групп $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

На рис. 2.1.1 представлена ромбическая элементарная ячейка перовскитоподобного ортоферрита иттрия.

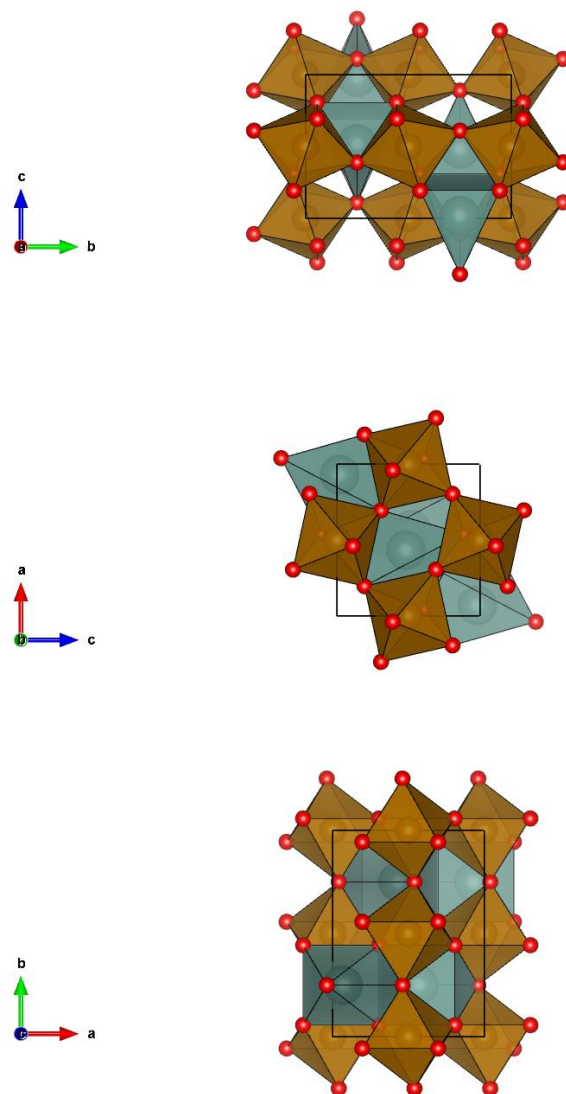


Рисунок 2.1.1 Элементарная ячейка ромбического ортоферрита иттрия (пространственная группа $Pnma$)

Структурные особенности $o\text{-YFeO}_3$ удобно рассматривать в сравнении со структурой минерала перовскита CaTiO_3 от наименования которого произошло название соответствующего структурного типа [109]. Данной структуре отвечает общая формула ABO_3 , причем катионы А и В могут быть различно заряжены (как например в перовските – Ca^{2+} и Ti^{4+}), однако катион А должен быть значительно

больше катиона В [58]. В этом случае катион В располагается в октаэдрическом кислородном окружении, а катион А формирует вокруг этих октаэдров правильную кубическую подрешетку. Однако часто структура перовскитоподобных соединений оказывается несколько искаженной по отношению к структуре CaTiO_3 [60,110,111]. Так, в случае YFeO_3 (рис. 2.1.1) наблюдается незначительный поворот кислородных октаэдров по отношению к кубической подрешетке катионов Y^{3+} . При этом катионы Fe^{3+} по-прежнему находятся в октаэдрическом кислородном окружении (координационное число - 6), а катион Y^{3+} располагается в усложненной тригональной призме катионов O^{2-} (координационное число – 6), в которой по сравнению с обычной призмой две боковые плоскости искажены по диагонали, а третья представляет собой правильный квадрат (рис. 2.1) [112]. В зависимости от направления поворота кислородных октаэдров структуре $o\text{-YFeO}_3$ может соответствовать пространственные группы $Pnma$ или $Pbnm$ [113]. Таким образом размер элементарной ячейки искаженной перовскитоподобной структуры оказывается примерно в два раза больше, чем размер кубической элементарной ячейки, а число формульных увеличивается до 4. В общем случае характер искажения перовскитоподобной структуры меняется в зависимости от заряда катионов и соотношения их размеров, который принято учитывать с помощью так называемых фактора толерантности и октаэдрического фактора [58,114]. Более подробно их влияние на устойчивость перовскитоподобной структуры будет рассмотрено в разделе структурных превращений ортоферрита иттрия.

2.2 Гексагональный ортоферрит иттрия ($h\text{-YFeO}_3$)

Помимо ромбической структурной модификации ортоферрит иттрия может кристаллизоваться в метастабильной гексагональной форме, относительно устойчивое существование которой для YFeO_3 становится возможным благодаря существенно меньшему ионному радиусу Y^{3+} по сравнению с ионными радиусами катионов других редкоземельных элементов [115]. Несмотря на то, что первое упоминание о получении гексагональной модификации YFeO_3 приводится в работе японских исследователей [116] уже четверть века назад, до сих пор не

существует достоверной информации о ее структурных особенностях. Авторы работы лишь отмечают сходство наблюдаемых рентгенодифракционных рефлексов с таковыми у аналогичного соединения $h\text{-YAlO}_3$. В значительно более поздней работе [117] авторы предполагают, что гексагональный ортоферрит иттрия по аналогии с ферритами других РЗЭ может кристаллизоваться в виде структур, отвечающих пространственным группам $R\bar{6}_3/mmc$ и $R\bar{6}_3cm$, фазовым переходом между которыми объясняется необычное диэлектрическое поведение образцов на их основе. В работе [115] методом мессбауэровской спектроскопии исследованы порошки на основе гексагонального YFeO_3 и определены характерные изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления $R\bar{6}_3/mmc$ и $R\bar{6}_3cm$ модификаций ортоферрита, однако отнесение мессбауэровских спектральных компонентов к указанным фазам является произвольным. В ряде работ также сообщается о получении гексагонального YFeO_3 в виде микро- и нанопорошков различными методами [27,118–120], однако структурные особенности полученного ортоферрита иттрия в них не исследовались, а идентификация структуры и состава вещества основывалось на проведении аналогий с результатами более ранних работ. Таким образом, в настоящее время существует неопределенность, связанная с точным определением структуры $h\text{-YFeO}_3$, которая в значительной степени вызвана сложностями получения однофазного гексагонального ортоферрита с необходимой для структурной рентгеновской дифракции высокой степенью кристалличности [118,119].

В качестве основной пространственной группы при рассмотрении структуры $h\text{-YFeO}_3$ взята группа $R\bar{6}_3/mmc$, поскольку она наиболее часто встречается в работах при описании гексагональной модификации ортоферрита иттрия. Соответствующая ей элементарная ячейка неперовскитоподобного $h\text{-YFeO}_3$ представлена на рис. 2.2.1.

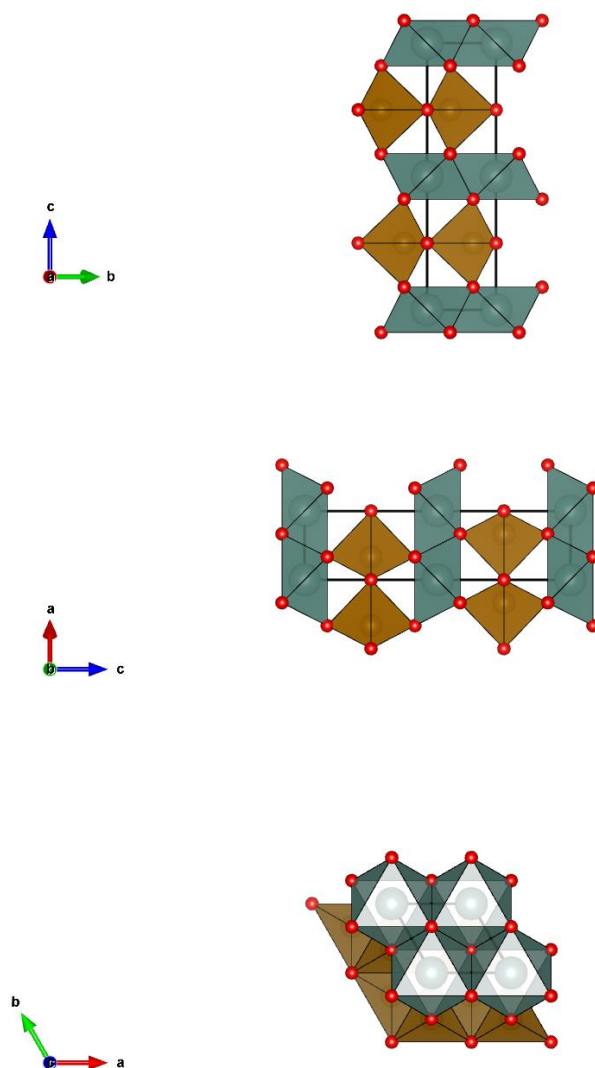


Рисунок 2.2.1 Элементарная ячейка гексагонального ортоферрита иттрия (пространственная группа $P6_3/mmc$)

Данная элементарная ячейка состоит из чередующихся слоев тригональных пирамид FeO_5 и плоскостей атомов иттрия Y . При этом каждый атом иттрия Y располагается в центре октаэдра из плотноупакованных атомов кислорода, причем сверху и снизу по оси c находятся еще два дополнительных атома кислорода O , расстояние до которых от иттрия существенно больше [99]. Таким образом метастабильный характер данной структуры YFeO_3 связан с нахождением катиона Fe^{3+} в несвойственном ему окружении – в центре тригональной бипирамиды с соответствующей ей координационным числом равным 5 [121]. В подавляющем

большинстве соединений катион железа (III) находится в октаэдрическом и реже в тетраэдрическом окружении, имея термодинамическое предпочтение в кислородном окружении именно к октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической [122–125]. Координационное число иттрия в данной структуре при учете только ближайшего кислородного окружения равно 6. Несмотря на метастабильный характер данной структурной модификации ортоферрита иттрия в работе [126] с помощью специально разработанной техники удалось оценить температуру плавления h -YFeO₃. Как и характерно для метастабильных фаз, ее температура плавления оказалась существенно ниже температуры плавления стабильной ромбической модификации o -YFeO₃ [30] (см. схему на рис. 2.2.2).

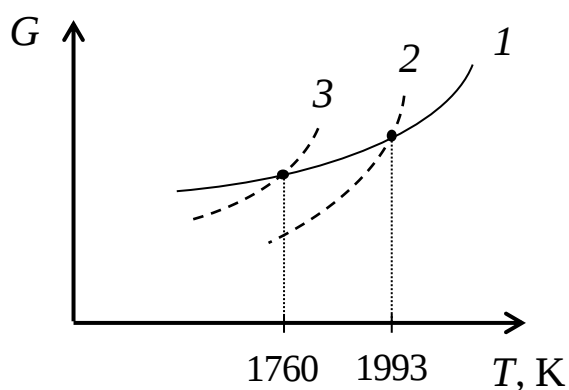


Рисунок 2.2.2 Схема изменения энергии Гиббса ортоферрита иттрия в твердом и жидком состояниях в зависимости от температуры. Обозначения: 1 – расплав YFeO₃, 2 – o -YFeO₃, 3 – h -YFeO₃; 1760 и 1993 К – температуры плавления h -YFeO₃ и o -YFeO₃, соответственно.

2.3 Структурная устойчивость различных модификаций ортоферрита иттрия и их превращения

Как было показано выше, известные к настоящему времени гексагональная и ромбическая модификации ортоферрита иттрия имеют существенные отличия, касающиеся их кристаллической структуры. Эти различия во многом определяют функциональные свойства как чистого ортоферрита иттрия, так и материалов на его основе [103,117,127]. Однако природа существования указанных модификаций,

условия и характер их взаимных превращений в имеющейся научной литературе практически не рассматривались и носят крайне фрагментарный характер.

Известно, что относительная устойчивость перовскитоподобных соединений типа ABO_3 зависит среди прочего от соотношения ионных радиусов ионов А и В, условий и метода синтеза, температуры и давления в реакционной среде, а также других факторов [128–131]. Поскольку соединения такого рода очень разнообразны по химическому составу, то для рассмотрения их устойчивости и степени искажения по отношению к идеальному перовскиту ($CaTiO_3$) Гольдшмидт предложил использовать так называемый «фактор толерантности» (t), который определяется исходя из значений ионных радиусов составляющих перовскит ионов:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

где r_A , r_B , r_O – ионные радиусы А, В и О соответственно [132]. Геометрически для идеального перовскита длина связи А-О относится к длине связи В-О как $\sqrt{2}:1$. Таким образом, если принять длину связи как сумму двух ионных радиусов, то значение t для этого случая будет равняться 1. Однако экспериментально было обнаружено, что для большинства перовскитоподобных соединений значение фактора толерантности варьируется в диапазоне 0.8-0.9, а сильно искаженная перовскитоподобная структура может существовать и в гораздо более широком интервале значений t [129,133].

Позже предложенный Гольдшмидтом фактор толерантности был активно применен в качестве критерия образования соединений с перовскитоподобной структурой и устойчивости данной структуры, что было показано в частности для оксидных соединений в ряде работ [51,57,134–136]. К настоящему моменту известно, что большинство перовскитоподобных соединений имеют значение фактора толерантности в диапазоне 0.75-1.00. Однако ряд соединений, укладывающихся в указанный диапазон значений t , при обычных условиях не образуют стабильную перовскитоподобную структуру [137], что свидетельствует

о том, что фактор толерантности в указанном диапазоне является необходимым критерием, но не всегда достаточным для соединений типа ABO_3 .

В последние годы в дополнение к фактору толерантности предложено также рассматривать так называемый «октаэдрический фактор» (o) [114], который учитывает соотношение ионного радиуса катиона В к ионному радиусу аниона О и рассчитывается по формуле:

$$o = \frac{r_B}{r_O}$$

Таким образом, в устойчивости перовскитоподобной структуры учитываются особенности строения кислородных полиэдров, формирующихся вокруг катиона В. Значения октаэдрического фактора, при которых наблюдается образование перовскитоподобных соединений, как правило, варьируется в диапазоне 0.41-0.75 при условии соблюдения соответствующих значений фактора толерантности. В работе [114] также было показано, что для оксидных систем на октаэдрический фактор практически не влияет зарядовое состояние составляющих соединение катионов и рассмотрение этого фактора может быть с успехом применено для анализа стабильности соединений с перовскитоподобной структурой и в качестве дополнительного критерия при рассмотрении строения новых соединений типа ABO_3 .

Положение ортоферрита иттрия среди большого многообразия оксидных соединений с перовскитоподобной структурой наглядно иллюстрирует так называемая структурная карта (рис. 2.3.1), в основе которой лежат соотношения фактора толерантности (горизонтальная ось) и октаэдрического фактора (вертикальная ось) для различных оксидных соединений.

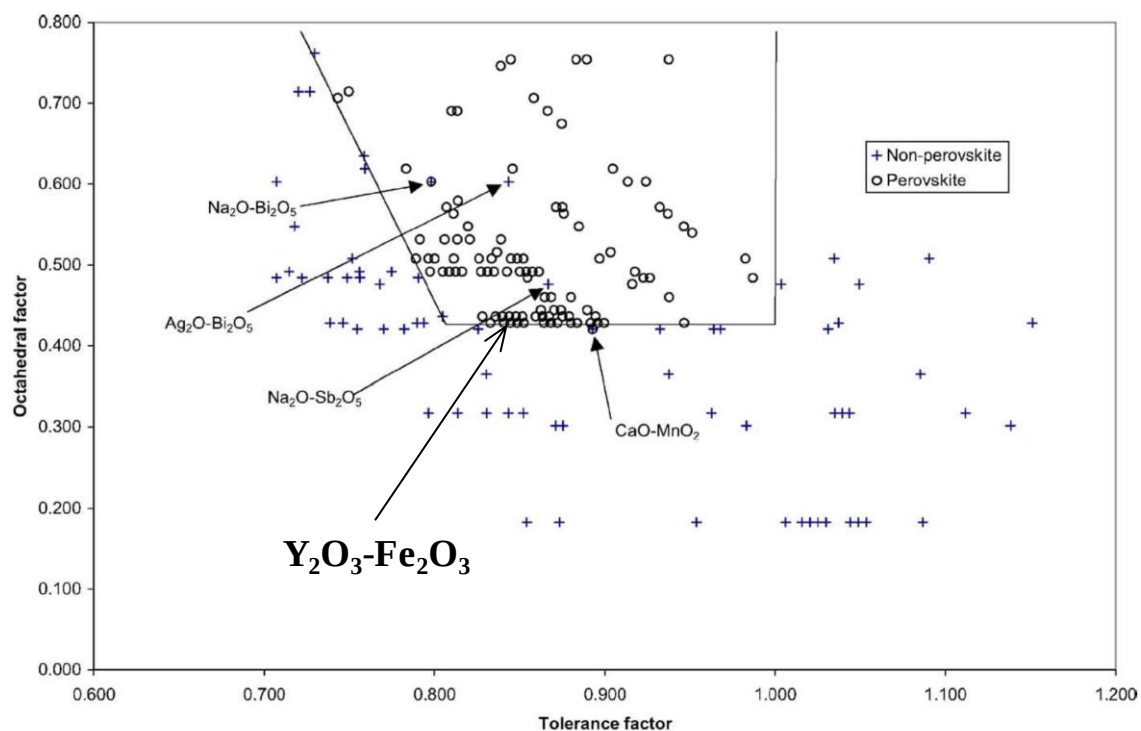


Рисунок 2.3.1 Структурная карта перовскитоподобных соединений по данным работы [114]. Tolerance factor – фактор толерантности, octahedral factor – октаэдрический фактор; o – стабильна перовскитоподобная структура, + – стабильна неперовскитоподобная структура.

Из данных рис. 2.3.1 следует, что ортоферрит иттрия со структурой перовскита на структурной карте находится в промежуточной зоне между областями устойчивости перовскитоподобной и неперовскитоподобных фаз соединений. По-видимому, именно ввиду особого промежуточного положения ортоферрита иттрия для этого соединения возможно формирование как термодинамически устойчивой ромбической модификации, так и метастабильной гексагональной. Однако присутствующих в настоящее время в литературе данных недостаточно для объяснения причин формирования метастабильной фазы $h\text{-YFeO}_3$, и полностью отсутствует информация об областях ее устойчивости и структурной эволюции, что представляет значительный интерес.

Таким образом, к настоящему моменту в литературе крайне фрагментарно представлена информация о причинах формирования и относительной устойчивости ортоферрита иттрия с гексагональной структурой и о его

взаимосвязи со стабильной ромбической модификацией ортоферрита иттрия. В случае формирования кристаллических простых оксидов (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и др.) возможность образования метастабильных структурных модификаций и их стабилизации, как известно, определяется как условиями и методом их получения, так и размерными параметрами формирующейся фазы, наличием пространственных ограничений в системе и особенностями строения соответствующего предшественника [138–143]. Однако для ортоферрита иттрия роль указанных факторов на формирование ромбической или гексагональной модификации к настоящему моменту не установлена и исследование этих вопросов является важной актуальной научной задачей.

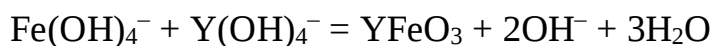
3. Основные методы получения и функциональные свойства ортоферрита иттрия

3.1 Гидротермальный синтез ортоферрита иттрия

В настоящее время метод гидротермального синтеза используется для получения ромбических ортоферритов большинства редкоземельных элементов – LaFeO_3 [144,145], PrFeO_3 [146], NdFeO_3 [147], SmFeO_3 [148], GdFeO_3 [15] и другие [50,149–151], в том числе и YFeO_3 [103,152–154]. В зависимости от химического состава прекурсоров, их предыстории, pH гидротермальной среды и условий гидротермальной обработки возможно формирование ортоферрита иттрия в форме монокристаллов [87,155–157], микрокристаллических [103,153,154,158] и нанокристаллических порошков [152,154,158]. Количество работ, посвященных формированию ортоферрита иттрия в гидротермальных условиях, к настоящему моменту невелико, а объем представленного в них материала недостаточен для получения полного представления о механизме формирования данного соединения. Однако на основании представленных в литературе данных можно сформулировать следующие закономерности, характерные для процесса гидротермального синтеза YFeO_3 :

- увеличение температуры изотермической выдержки и ее продолжительности приводит к повышению фазовой чистоты продукта синтеза (YFeO_3), а также к формированию частиц с более совершенной микроструктурой (огранка и форма частиц) и сравнительно узким распределением по размерам, что достигается за счет процессов перекристаллизации;
- увеличение pH раствора, в котором проводится гидротермальный синтез, за счет добавления минерализатора (как правило NaOH или KOH) приводит к значительному ускорению процесса формирования YFeO_3 и получению частиц ортоферрита иттрия с большими размерами и более широким распределением по размерам по сравнению с синтезом в нейтральной водной среде;

- последовательность превращений, протекающих в ходе гидротермальной обработки смеси гидроксидов железа (III) и иттрия в присутствии минерализатора, может быть описана следующими химическими реакциями:



Таким образом, к настоящему моменту в литературе практически отсутствуют работы с анализом процессов формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия в гидротермальных условиях. В единственной работе [152], посвященной этой тематике, получение наноразмерного ортоферрита иттрия было осуществлено в две стадии – сначала гидротермально обрабатывался раствор, содержащий нитраты железа (III) и иттрия, поливиниловый спирт и мочевины, а затем полученный продукт термообработывался на воздухе при различных температурах. То есть в этом случае гидротермальная обработка использовалась в качестве способа создания определенной физико-химической предыстории композиции для ее последующей термической обработки на воздухе. Поэтому одностадийное получение нанокристаллов ортоферрита иттрия в гидротермальных условиях и определение физико-химических особенностей их формирования является актуальной и практически важной задачей.

3.2 Получение ортоферрита иттрия методами растворного горения

Метод получения высокодисперсных материалов преимущественно оксидного состава в условиях растворного горения был разработан в середине 1980-х годов и получил в англоязычной литературе название «solution combustion synthesis» или коротко «SCS». Первыми работами в этом направлении принято считать результаты группы индийских ученых по получению высокодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем низкотемпературного термического разложения гидразинкарбоксилатных соединений железа (III) состава $\text{N}_2\text{H}_5\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3$ [159,160]. Наличие в соединениях такого типа элементов-восстановителей (H, C) и элемента-окислителя (O), которые располагаются друг относительно друга на

расстоянии в несколько ангстрем приводит к появлению возможности начала окислительно-восстановительной реакции при невысоких температурах (125-250°C), которая затем протекает в самоподдерживающемся режиме. В результате данного процесса происходит формирование высокодисперсного оксида соответствующего металла (например, железа – Fe_2O_3), чему способствует выделение большого количества газообразных продуктов реакции, препятствующих процессу спекания частиц. Таким образом, было реализовано достаточно простое и быстрое получение нанокристаллических оксидных материалов в одностадийном процессе и со сравнительно низкими энергетическими затратами на нагрев реакционной смеси. С помощью аналогичных процессов, основанных на разложении алкоксидов железа и иттрия при умеренных температурах на воздухе, были получены нанокристаллы ортоферрита иттрия и ряда других редкоземельных элементов [26,116,161,162], однако, это направление получения редкоземельных ортоферритов не получило в дальнейшем большого распространения.

Во многом это связано с ограниченным количеством известных алкоксидных соединений этих элементов, получение которых является отдельной сложной задачей. Поэтому впоследствии метод был упрощен и было предложено использовать смесь реагентов-окислителей (в основном нитраты металлов, нитрат аммония и азотная кислота) и реагентов-восстановителей (мочевина, глицин, сахароза и т.п.), которые растворялись в соответствующей жидкости (вода, этанол, формальдегид и др.) [163–167]. Полученный таким образом раствор содержал окислитель и восстановитель, смешанные на молекулярном уровне. При последующем нагреве реакционной смеси происходило испарение основной части растворителя с последующим самовоспламенением, сгоранием гелеобразного остатка и образованием высокодисперсного оксида. Несмотря на возросшие затраты энергии по сравнению с изначально предложенным методом, такой подход позволил использовать более простые реагенты и существенно расширить спектр получаемых соединений, в том числе и сложнооксидных, а также открыл возможность для более гибкого изменения условий протекания процесса путем

варьирования окислительно-восстановительного состава реакционного раствора [168–171].

Благодаря вышеописанным преимуществам метод растворного горения в настоящее время активно развивается, о чем свидетельствует ежегодное увеличение количества научных публикаций по данной теме согласно базе данных Web of Science [171]. С использованием метода растворного горения удается получать простые и сложные оксиды [166,172–181], твердые растворы на их основе [182–187], а также композиционные материалы различного состава и строения [188–193]. Особый интерес представляет получение методом растворного горения нанокристаллических оксидных материалов. Полученные таким образом вещества используются в качестве перспективных материалов для современной энергетики, в области гетерогенного катализа, в полупроводниковых и оптических устройствах, а также в качестве исходных веществ при получении нанокерамики различного назначения [163,165,169,194–197].

Получение ортоферрита иттрия в условиях растворного горения в литературе описано фрагментарно. К настоящему моменту присутствует информация о возможности получения YFeO_3 в форме нанокристаллов [27,119,198], нанокерамики на их основе [117,199,200], а также тонких пленок ортоферрита иттрия [83,201,202]. В указанных условиях возможно формирование как стабильной ромбической модификации YFeO_3 , так и метастабильной гексагональной [27,117,119,199], однако причины и условия формирования той или иной модификации не установлены.

3.3 Магнитные и полупроводниковые свойства ортоферрита иттрия

Магнето-оптическая активность в ближней ИК-области, низкая магнетизация насыщения, контролируемая коэрцитивная сила и высокая температура Кюри – лишь некоторые из свойств ортоферрита иттрия, которые обуславливают его активное применение в качестве основы магнитных и магнето-оптических материалов, переключателей и сенсоров в современных электронных устройствах [9,12,27,66,84,203–206].

В настоящее время известно, что различные модификации ортоферрита иттрия проявляют абсолютно различные магнитные свойства. Так, ромбический ортоферрит иттрия $o\text{-YFeO}_3$ обладает антиферромагнетизмом и слабым ферромагнетизмом, в то время как гексагональный ортоферрит иттрия $h\text{-YFeO}_3$ – парамагнетик [119]. По этой причине дальнейшее рассмотрение магнитных свойств YFeO_3 будет рассмотрено только для ромбической модификации ортоферрита иттрия.

Ромбический ортоферрит иттрия сочетает в себе два вида магнитного упорядочения – ферромагнитный и антиферромагнитный [112,207]. Реализация в $o\text{-YFeO}_3$ этих видов магнитного упорядочения следует из его искаженной перовскитоподобной структуры. Каждый октаэдр FeO_6 в $o\text{-YFeO}_3$ состоит из иона Fe^{3+} и шести ионов O^{2-} . Таким образом между октаэдрами FeO_6 становится возможным существование суперобменного взаимодействия через связку Fe-O-Fe, что обуславливает антиферромагнетизм ромбического ортоферрита иттрия. Слабый ферромагнетизм в $o\text{-YFeO}_3$ вызван небольшим нарушением антипараллельности магнитных моментов Fe^{3+} , происходящим по антисимметричному обменному механизму Дзялошинского-Мория [208]. При этом согласно данным работы [26] угол отклонения магнитных моментов Fe^{3+} ионов составляет всего около 8.5 мрад. Также следует отметить, что слабое ферромагнитное упорядочение в ромбическом ортоферрите иттрия наиболее ярко выражено при температурах, которые существенно ниже температуры Нееля, т.е. температуры при которой происходит переход от антиферромагнитного упорядочения к парамагнитному разупорядочению магнитной структуры $o\text{-YFeO}_3$. Значение температуры Нееля для ромбического ортоферрита иттрия несколько меняется в зависимости от исследования и варьируется от 349 до 382°C [103,158,209–211].

В дополнение к антиферромагнитному и слабому ферромагнитному упорядочению в ромбическом ортоферрите иттрия реализуется одноосная магнитокристаллическая анизотропия в направлении, перпендикулярном вектору антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория [212].

Такая специфическая магнитная структура o-YFeO_3 обуславливает его особые магнитные свойства, возникающие из-за сосуществования малых и больших анизотропных полей, связанных с магнето-кристаллическим взаимодействием и взаимодействием Дзялошинского-Мория, соответственно. По этой причине системы на основе ромбического ортоферрита иттрия проявляют необычные кривые намагничивания как функции приложенного поля и температуры [213–215]. В частности, петли гистерезиса, измеренные при внешних полях ниже значения поля необратимости (~ 80 кОе) могут иметь форму, характерную как для низких, так и для высоких приложенных полей, что связано с наличием в o-YFeO_3 малых и больших анизотропных полей, соответственно. Такое поведение систем на базе ромбического ортоферрита иттрия во многих случаях связано с наличием в составе исследуемого образца нежелательных примесных жестких и мягких магнитных фаз, что может происходить из-за многочисленных экспериментальных трудностей, сопровождающих получение кристаллов o-YFeO_3 . Однако в работе [26] при анализе магнитных свойств однофазного нанокристаллического ортоферрита иттрия было установлено аналогичное описанному выше поведение исследуемого образца на петлях магнитного гистерезиса, полученных при внешних полях до 70 кОе, что в данном случае не может быть объяснено простой фазовой неоднородностью системы. Было показано, что реализация магнитомягкого и магнитожесткого поведения связано с комбинацией и конкурированием магнитокристаллического взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского-Мория и, таким образом, наблюдаемое магнитное поведение является уникальным свойством данного индивидуального вещества.

Результаты теоретического исследования магнитного поведения поликристаллического ортоферрита иттрия в работе [212] подтвердили, что наблюдаемые в экспериментальных работах высокие коэрцитивные поля и поля необратимости, а также специфические формы петель гистерезиса являются собственными свойствами ромбического ортоферрита и могут быть полностью объяснены, исходя из особенностей его магнитной структуры. В этой же работе была теоретически рассмотрена и подтверждена возможность реализации

следующих четырех типов магнитного взаимодействия – изотропного магнитного взаимодействия, взаимодействия магнитных моментов ионов Fe^{3+} с приложенным внешним полем, антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория и анизотропного обменного взаимодействия. Кроме того, были рассчитаны величины соответствующих полей: обменное поле $H_E = 5.6 \cdot 10^3$ кОе, поле Дзялошинского-Мория $H_D = 1.5 \cdot 10^2$ кОе и поле анизотропии $H_A = 0.5$ кОе.

Магнитная восприимчивость ромбического ортоферрита иттрия в значительной степени варьируется в зависимости от условий и метода его синтеза в диапазоне значений $(1.30-2.27) \cdot 10^{-5}$ едм $\cdot$ г $^{-1} \cdot$ Ое $^{-1}$ [26,27,212]. А значения коэрцитивной силы o-YFeO_3 особенно сильно зависит от условий получения и характеристик кристаллов ортоферрита иттрия (размера кристаллитов, их морфологии, дефектности, ориентации и степени агрегированности и ряда других параметров) и может достигать нескольких сотен кОе [216]. Такие особенности магнитного поведения кристаллов o-YFeO_3 представляют особый научный и практический интерес, поскольку позволяют проводить контролируемое изменение магнитных характеристик образцов на основе ромбического ортоферрита иттрия.

Помимо магнитных свойств ортоферрита иттрия в последнее время большое внимание исследователей привлекают его полупроводниковые свойства, обуславливающие высокую фотокаталитическую активность данного соединения, проявляющуюся при облучении кристаллов YFeO_3 видимым светом [217,218]. Возможность ортоферритов РЗЭ выступать в качестве основы эффективных фотокаталитических материалов обусловлено их полупроводниковой природой и шириной запрещенной зоны, находящейся в зависимости от природы РЗЭ в интервале от 2.3 до 2.7 эВ, что соответствует поглощению в видимой области солнечного спектра ($\lambda = 450-550$ нм) [56,218–221]. Поскольку на видимую область спектра приходится около 45-46% энергии солнечного излучения, то поиск, получение и исследование веществ и материалов фотокаталитически активных в этой области излучения представляется не только важной теоретической работой, но и практически значимой для широкого круга процессов, таких как конверсия СО

и CO_2 в органическое топливо [222,223], фотокаталитическое разложение воды [224,225], очистка воды от органических загрязнителей [197] и некоторых других процессов [226,227].

Ортоферрит иттрия является одним из наиболее перспективных фотокаталитических веществ среди ортоферритов РЗЭ прежде всего благодаря своей крайне высокой фотокаталитической активности в процессах окисления водных растворов органических веществ и самой высокой распространенности иттрия в природе среди всех РЗЭ, что обуславливает экономическую целесообразность использования ортоферрита на его основе. В настоящее время наиболее изученной является ромбическая модификация ортоферрита иттрия, фотокаталитическая активность которой исследована преимущественно в процессах окисления водных растворов различных органических красителей - родамина Б [198,228,36,229], метиленового синего [119,152,198,230], оранже II [231–233], метилоранжа [118,234,235]. Однако также рассматривается возможность использования фотокаталитических материалов на основе ортоферрита иттрия в процессе окисления газообразного фенола [236], разложения воды с целью получения водорода [223,237], а также конверсии CO_2 в органическое топливо [223]. Фотокаталитическая активность гексагональной модификации ортоферрита иттрия крайне малоизучена, что связано со сложностью получения однофазного $h\text{-YFeO}_3$, однако, исследователями отмечается его более высокая фотокаталитическая активность по сравнению с ромбическим ортоферритом [118,119,229], что может быть связано с существенно меньшей удельной поверхностью $o\text{-YFeO}_3$.

Таким образом, широкие возможности для активного применения материалов на основе нанокристаллов ортоферрита иттрия как ромбической, так и гексагональной модификаций к настоящему моменту ограничиваются отсутствием четких представлений как о условиях их формирования, так и о характере связи функциональных свойств материалов на основе YFeO_3 с параметрами их кристаллической структуры, средними размерами нанокристаллов, их морфологией и распределением кристаллитов по размерам. Поэтому исследование

данных связей в рамках представленной системы является актуальным и важным не только с научной, но и с практической стороны, поскольку это позволит впоследствии осуществлять направленный синтез материалов на основе нанокристаллов ортоферрита иттрия с заданными функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4. Методы получения и исследования ортоферрита иттрия

4.1 Глицин-нитратный синтез

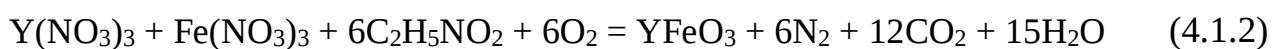
В качестве одного из перспективных методов направленного синтеза наноструктурированных оксидных материалов в последнее время все чаще рассматривают метод, основанный на процессах формирования наночастиц в волне горения и, в частности, глицин-нитратный синтез. Среди особенностей этого метода следует отметить сравнительно высокую температуру в зоне реакции, которая кратковременно в некоторых случаях может достигать значений выше 1500°C и позволяет получать наноразмерные оксидные частицы как с аморфной, так и с кристаллической структурой. В тоже время высокая скорость протекания процесса, сопровождающегося обильным выделением газообразных веществ, что препятствует спеканию и перекристаллизации и тем самым обеспечивает высокую дисперсность продукта.

В основе данного метода лежит окислительно-восстановительная реакция между глицином, который в данном случае выступает в роли органического топлива, и нитрат-группами солей металлов, являющимися окислителем. Глицин склонен к образованию бидентатных комплексов с катионами различных металлов и поэтому помимо выполнения функции восстановителя проявляет себя как комплексообразователь. Это с одной стороны приводит к стабилизации растворов солей при повышенных температурах, а с другой способствует протеканию процесса горения компонентов различной химической природы в едином температурном интервале с образованием сложнооксидных наночастиц.

Окислительно-восстановительная реакция получения ортоферрита иттрия, которой описываются суммарные химические превращения, может быть записана следующим образом:



В некоторых случаях в уравнение химической реакции в качестве окислителя включают кислород воздуха, что приводит к следующему результату:



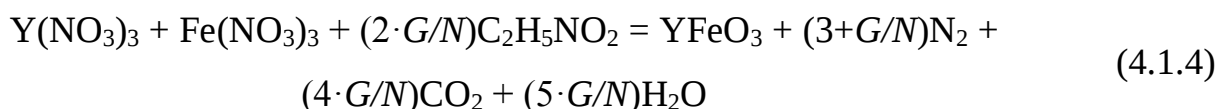
Однако в связи с отсутствием возможности точного определения количества кислорода, участвующего в процессе горения принято это взаимодействие не учитывать и использовать первое уравнение. Кроме того, представленные окислительно-восстановительные реакции в действительности не отражают всех превращений, протекающих в процессе горения, но позволяют выбрать начальную точку для серии экспериментов.

Одним из важнейших условий глицин-нитратного синтеза, которое определяющим образом сказывается на направлении, механизме и продуктах реакции горения является соотношение восстановителя и окислителя в реакционной смеси, т. е. глицина и нитрат ионов. В зависимости от этого соотношения в широком диапазоне изменяются температура и количество газообразных продуктов в зоне реакции, что в свою очередь определяет состав продуктов взаимодействия. Соотношения окислителя и восстановителя в случае глицин-нитратного горения принято обозначать G/N и рассчитывать, как отношение количества молей глицина к суммарному количеству молей нитратов металлов в реакционной смеси [119]. Т. е. для случая бескислородного стехиометрического горения (уравнение реакции (4.1.1)) $G/N = 10/(3+3) = 1.67$. Принимая во внимание тот факт, что окислительно-восстановительное взаимодействие сводится к окислению глицина нитрат-ионами, по мнению автора разумнее использовать отношение количества молей глицина к суммарному количеству молей нитрат-ионов в реакционной среде. Однако для удобства сравнения полученных в данной работе результатов с результатами других авторов и в связи с тем, что нитраты металлов в данном случае имеют одинаковую степень окисления, т.е. содержат одинаковое количество нитрат-ионов, являющихся окислителями, в дальнейшем условимся использовать общепринятый способ расчета соотношения G/N.

В зависимости от выбранного соотношения глицина и нитратов в исходной смеси изменяется количество выделяющихся в результате глицин-нитратного горения газов, которое при приведении на 1 моль образующегося ортоферрита иттрия ($N_{газ.}$) может быть оценено по формуле:

$$N_{газ.} = 3 + 10 \cdot G/N \quad (4.1.3)$$

исходя из предположения о формировании в качестве газообразных продуктов N_2 , CO_2 и H_2O в соответствии с реакцией:



Однако полученные значения стоит рассматривать как оценочные, поскольку приведенная формула не учитывает возможность формирования как продуктов неполного сгорания глицина в случае его избытка, так и молекулярного кислорода, являющегося продуктом разложения нитратов при их избытке в исходной смеси по отношению к стехиометрическому количеству.

Подробное описание получения оксидных наночастиц методом глицин-нитратного горения дано в работе [238]. В данной работе получение композиций на основе $YFeO_3$ производилось следующим образом. В небольшом количестве дистиллированной воды (~ 100 мл) растворялось необходимое количество глицина, исходя из соотношения G/N , варьируемого от 0.85 до 4.2. К этому раствору добавлялись в стехиометрическом соотношении нитраты железа (III) и иттрия. Затем раствор перемешивался до полного растворения всех компонентов, в результате чего он приобретал насыщенный буро-красный цвет. Цвет раствора объясняется образованием комплекса железа (III) и глицина, о чем упоминалось ранее в работе [239]. После этого полученный раствор нагревался до кипения в стальной посуде или химическом стакане и выдерживался до практически полного испарения воды из раствора. Затем реакционная смесь самовоспламенялась и сгорала с образованием коричневого рыхлого продукта. Температура в процессе горения (с некоторой инерционностью) фиксировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в область зоны реакции. Затем полученный

продукт анализировался с использованием комплекса физико-химических методов анализа.

4.2 Гидротермальный синтез

Метод гидротермального синтеза нанокристаллических веществ обладает набором преимуществ, которые выгодно отличают его от других методов. Среди них - сравнительно низкая температура протекания синтеза, узкое распределение получаемых наночастиц по размерам и слабая степень их агрегации [139,142,143,240–244]. Эти и ряд других причин позволяют рассматривать метод гидротермального синтеза в качестве перспективного метода для получения новых функциональных материалов с уникальным фазовым, дисперсным и морфологическим составами.

В основе гидротермального синтеза лежит способность большинства нерастворимых при обычных условиях веществ частично растворяться в воде при повышенных температуре и давлении. В силу окислительного характера такой среды этот метод в большей степени подходит для получения оксидных наночастиц. Наличие большого числа варьируемых параметров синтеза обеспечивает возможность получения уникальных наноструктурированных веществ и позволяет производить комплексное исследование особенностей их формирования.

В данной работе гидротермальной обработке подвергались образцы, полученные осаждением гидроксидов железа (III) и иттрия из растворов их солей щелочью. Варьировались порядок осаждения, pH осаждения, химическая природа исходной соли и ее концентрация в начальном растворе. Осажденные гидроксиды отмывались от катионов солей, образующихся в результате осаждения и затем высушивались при 50°C. Полученные порошки гидротермально обрабатывались. Обработка полученных композиций проводилась в специальных автоклавах при температуре изотермической выдержки от 200 до 450°C, давлении 50 МПа и времени изотермической выдержки от 30 мин до 6 часов. Продукт

гидротермальной обработки высушивался в сушильном шкафу при 100°C и затем анализировался.

4.3 Термическая обработка на воздухе

Как было показано ранее [29], формирование чистой фазы ортоферрита иттрия при классическом твердофазном синтезе из оксидов железа (III) и иттрия затруднительно, поскольку в образцах, как правило всегда наблюдается присутствие нежелательных примесных фаз, таких как железоиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$. В связи с этим в качестве альтернативного метода получения чистого $YFeO_3$, в том числе нанокристаллического, используется метод термической обработки композиций различного химического состава и предыстории.

Термообработка соосажденных гидроксидов

В качестве исходной композиции, подвергавшейся термической обработке на воздухе использовались совместно осажденные гидроксиды железа (III) и иттрия. Для этого 1М раствор нитратов соответствующих металлов по каплям прибавлялся в 1М раствор гидроксида аммония при постоянном перемешивании до достижения раствором $pH = 10$. Выпадающий при этом осадок бурого цвета затем отфильтровывался от маточного раствора и многократно отмывался до полного удаления катионов аммония и нитрат-анионов. Полнота удаления контролировалась качественной реакцией на нитрат-ионы с дифениламином. Отмытый осадок затем высушивался на воздухе при температуре 50°C. Термообработка полученной композиции осуществлялась в муфельной печи при температуре от 100 до 900°C в течение времени изотермической выдержки от 1 минуты до 2 часов. Полученные после термической обработки соосажденных гидроксидов образцы анализировались комплексом физико-химических методов.

Термообработка продуктов глицин-нитратного горения

Особенностью глицин-нитратного метода синтеза является то, что в результате процесса горения возможно формирование композиций с рентгеноаморфной структурой. В этом случае можно рассматривать процесс глицин-нитратного взаимодействия как создание химической и структурной предыстории продукта горения. Особый интерес в этой связи представляет термическая обработка рентгеноаморфного вещества с целью получения ортоферрита иттрия.

Термическая обработка композиций, полученных при различных соотношениях G/N производилась в муфельной печи при температуре от 100 до 900°C в течение времени изотермической выдержки от 1 минуты до 2 часов. В результате обработки был получен ряд образцов, которые затем анализировались.

4.4 Методы исследования

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновская дифрактометрия основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоскостей, образованных электронами атомов, расположенных в кристаллической решетке вещества. Это приводит к возникновению дифракционных отражений, каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

Рентгеновская дифрактометрия как метод анализа кристаллических веществ и, в частности, поликристаллических (порошковая рентгеновская дифрактометрия), занимает важнейшее место в ряду физико-химических методов анализа твердого вещества. Высокая информативность этого метода обусловлена возможностью получения информации о фазовом составе вещества, его структуре, дефектности, наличии микронапряжений, дисперсности и морфологии кристаллитов, степени аморфизации вещества и т. д. Для изучения фазообразования в системах различного химического состава, в том числе в системах на основе ферритов РЗЭ, особую роль играет высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, которая позволяет получать информацию о

фазовых и структурных превращениях в системе при повышенных температурах *in-situ* в реальном состоянии.

В данной работе рентгеновская дифрактометрия образцов производилась с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5046 \text{ \AA}$), оснащаемой при необходимости высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК-1200N. Подготовка материала для съемки дифрактограмм осуществлялась путем его измельчения до пудрообразного состояния в ступке с последующей набивкой измерительной кюветы растертым порошком. Съемка производилась в интервале углов Брегга (2θ) от 10° до 80° , временем съемки в точке от 0.5 до 10 с, и шагом сканирования 0.02 - 0.04° .

Высокотемпературная дифрактометрия образцов производилась с использованием предварительно спрессованных таблеток из анализируемого вещества, в которые добавлялся крупнокристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (не более 30 % масс.) в качестве внутреннего эталона. Температура изотермической выдержки образцов варьировалась от 100 до 1000°C с шагом 50 - 100°C , временем изотермической выдержки 15 минут и временем съемки дифрактограммы ~ 5 -7 минут.

Качественный фазовый состав исследуемых образцов анализировался путем сравнения максимумов рентгеновской дифракции на полученной экспериментальной дифрактограмме вещества с данными эталонных карточек неорганических веществ базы JCPDS [245]. Количественный фазовый состав образцов определялся с помощью метода Ритвельда [246], заложенного в программный комплекс PDWin [247]. Средний размер областей когерентного рассеивания (кристаллитов) оценивался на основании уширения линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера [248], а так же с использованием программного комплекса MAUD [249]. Распределение кристаллитов по размерам определялось путем полнопрофильного анализа результатов рентгеновской дифрактометрии образцов с использованием программного комплекса PM2K [250].

ИК Фурье-спектроскопия

В основе метода ИК спектроскопии лежит взаимодействие колебательно-вращательной структуры вещества с излучением, охватывающем длинноволновую область спектра (>730 нм за красной границей видимого света). По инфракрасным спектрам можно судить о строении органических и неорганических веществ (в т.ч. и сложнооксидных). Так, положение и количество полос поглощения вещества позволяют получать информацию о его природе, т. е. проводить качественный анализ. А анализируя интенсивность полос поглощения, принадлежащих различным компонентам вещества, возможно производить количественный анализ.

В данной работе для получения ИК спектров вещества использовался ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1202. ИК спектры веществ анализировались в диапазоне волновых чисел от 450 до 4000 см^{-1} с шагом сканирования 1 см^{-1} . Режим съемки спектра – пропускание.

Пробоподготовка образцов заключалась в приготовлении таблеток из прозрачного для инфракрасного диапазона излучения KBr с небольшим количеством анализируемого вещества (соотношение бромида калия к анализируемому веществу $300:1$ по массе). Бромид калия предварительно прокаливался в течение 2 часов при 120°C для удаления сорбированной влаги.

Полученные ИК спектры анализировались с использованием программного комплекса ASpec – FSPEC, которым комплектуется используемый спектрометр.

Сканирующая электронная спектроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Для получения информации о микроструктуре полученных веществ, а также об их элементном составе использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-570, оснащенный микрозондовой приставкой Bruker Quantax 200. Микрофотографии образцов снимались в режиме детектирования вторичных электронов («режим рельефа»). Элементный состав образцов анализировался по нескольким участкам площади образца и затем усреднялся. При этом спектральная

характеристика образца сравнивалась с эталонными спектрами калибровочных веществ, которыми комплектуется прибор.

В зависимости от порядкового номера элемента в периодической таблице Менделеева предел обнаружения элементов варьируется от 0.1 масс. % для тяжелых элементов, до 0.3 масс. % для легких. Погрешность измерения массовой доли элемента в образце в общем случае может быть оценена в 1-3 масс. % [251].

Просвечивающая электронная микроскопия

Определение морфологии и характеристических размеров нанокристаллов YFeO_3 проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL TEM100CX. Пробоподготовка порошковых образцов проводилась путем ультразвуковой диспергации их небольшого количества в водной среде в течении 15 минут и последующем нанесением капли полученной эмульсии на тонкую прозрачную органическую пленку.

Комплексный синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ образцов представляет собой совокупность термогравиметрического, калориметрического и дифференциального термического анализов. Термогравиметрия (ТГ) — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца, как функции температуры или времени. В ходе калориметрического анализа (ДСК) измеряется количество теплоты, выделяемой (или поглощаемой) телом в ходе нагрева или охлаждения. Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. Совокупность этих методов анализов позволяет проводить определение массовой доли адсорбированных, термически нестабильных и окисляемых веществ, характеристики фазовых переходов, тепловые эффекты и ряд других.

В данной работе для проведения синхронного термического анализа образцов использовался дифференциально-сканирующий калориметр STA 449 F3

(Netzsch). Анализ проводился в режиме дифференциальная сканирующая калориметрия – термическая гравиметрия (ДСК/ТГ) в диапазоне от 25°C до 900°C со скоростью нагрева образца 10°/мин. Начало химического превращения/фазового перехода фиксировалось по «onset» точке на зависимости ДСК-сигнала от температуры. В случае растянутых по температурной шкале процессов их температура оценивалась по экстремуму теплового эффекта, который по физическому смыслу представляет собой температуру протекания процесса с максимальной скоростью.

Гелиевая пикнометрия

Метод гелиевой пикнометрии, используемый для определения пикнометрической плотности веществ, основан на определении изменения давления в измерительной камере при замещении части ее пространства твердофазным образцом. При этом должен выполняться закон Архимеда и объем газа, вытесненный образцом, должен равняться объему самого образца. При тщательной подготовке образца к съемке, включающей в себя удаление сорбированной влаги и его тщательное перетирание в ступке до исчезновения закрытой пористости, в результате анализа возможно получение информации о пикнометрической (истинной) плотности исследуемого образца.

В качестве вытесняемого газа в данном методе применяется гелий, поскольку он обладает малым размером и, следовательно, может проникать в тонкую пористую структуру вещества, а кроме того он инертен к анализируемому веществу и практически не сорбируется на его поверхности. Совокупность этих свойств позволяет получать значения пикнометрической плотности веществ с погрешностью не превышающей 0.1-0.5 %. Непосредственное определение плотности вещества производится путем деления точно измеренной массы анализируемой навески на ее объем, полученный в ходе пикнометрического измерения.

Измерение пикнометрической плотности образцов проводилось на гелиевом пикнометре Micromeritics AccuPyc 1330.

Адсорбционный анализ удельной поверхности

Удельная поверхность материала, особенно наноструктурированного, является важнейшей его характеристикой и определяет ряд других его свойств, таких как, например, каталитическая активность и эффективность, а также ряд других. Измерения суммарной удельной поверхности и, кроме того, поверхности мезопор, объема и распределения микропор, основаны на анализе начальных участков изотерм адсорбции и в большинстве случаев базируются на методе БЭТ, т.е. измерении участков изотермы адсорбции в области до начала капиллярной конденсации (для N_2 при 77K обычно измеряется область P/P_0 $0.05 \div 0.35$) и расчете из полученных данных по уравнению БЭТ величины адсорбции, соответствующей заполненному моно-слою. Полученные таким образом данные в большинстве случаев хорошо согласуются с результатами измерения удельной поверхности веществ другими методами.

Определение удельной поверхности веществ в данной работе производилось методом сорбции азота при температуре жидкого азота на приборе Micromeritics ASAP 2020. Пробоподготовка образца предусмотрена конструкцией прибора и представляет собой его прогревание в течение часа при температуре 150-250°C под вакуумом, что позволяет исключить из образца сорбированную влагу, существенно влияющую на результаты измерения. Подготовленные таким образом образцы затем исследуются на основном блоке прибора при температуре жидкого азота. После получения данных о начальном участке изотермы адсорбции по ним производится расчет величины удельной поверхности вещества с использованием программного комплекса производителя оборудования.

Мёссбауэровская спектроскопия

Метод мессбауэровской спектроскопии (ядерного гамма-резонанса) основан на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, обычно испускаемого радиоактивным источником [252]. В абсорбционной мессбауэровской спектроскопии образец просвечивается гамма-квантами, излучаемыми

возбуждённым железом-57 (^{57}Fe). За поглотителем располагается детектор, с помощью которого измеряется коэффициент поглощения γ -квантов образцом. Возбуждённые ядра в источнике создаются при распаде соответствующего радиоактивного изотопа, т.е. в данном случае кобальтом-57 (^{57}Co), превращающимся в возбуждённое состояние железа-57.

В данной работе мессбауэровские спектры образцов исследовались на приборе СМБ-2201 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота (77K). Величины изомерного сдвига и квадрупольного расщепления оценивались относительно спектра α -Fe. Разложение мессбауэровских спектров на составляющие производился, исходя из лоренцевского спектрального распределения импульсов с использованием алгоритма Левенберга - Марквардта [253].

Определение магнитной восприимчивости

Магнитные характеристики вещества исследовались с использованием вибрационного магнитометра VSM – 5T Cryogenic Ltd. В основе принципа его действия стоит определение электродвижущей силы, наводимой колеблющемся с большой частотой образцом в постоянном магнитном поле. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры измерялись в режиме нагрева после охлаждения образца в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling, ZFC) и в поле 400 Э (Field Cooling, FC). Наблюдаемые петли гистерезиса были получены при $T=8\text{K}$ и $T=300\text{K}$ с интервалом значений напряженности магнитного поля от 3000 Э до -3000 Э и скоростью развертки по напряженности поля 500 Э/мин.

Термодинамический анализ

Теплофизические расчеты реакций проводилось с использованием программного комплекса и самосогласованной базы данных термодинамических свойств IVTANTHERMO [254].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5. Формирование нанокристаллов YFeO_3 в различных условиях

5.1 Глицин-нитратный синтез

Формирование ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного синтеза, как было показано в работах [119,198], происходит в режиме самораспространяющегося горения чему способствует высокий тепловой эффект реакции. В качестве основных факторов, влияющих на состав и свойства продуктов глицин-нитратного горения, в данной работе рассматривались температура в зоне реакции и количество выделяющихся при этом газообразных веществ.

Рассматриваемый в работе диапазон соотношений G/N может быть разделен по окислительно-восстановительному характеру в соответствии с реакцией 4.1.1 на область избытка окислителя, в данном случае $0.6 \leq G/N < 1.8$, стехиометрическую область $G/N \approx 1.8$ и область избытка восстановителя, в данном случае $1.8 < G/N \leq 4.2$. При этом рассчитанное на основании выражения (4.1.3) количество образующихся в результате горения газов линейно зависит от G/N во всем рассмотренном интервале соотношений глицина и нитратов (рисунок 5.1.1). Экспериментальное определение зависимости количества образующихся газов от состава исходной смеси сопряжено с многочисленными трудностями, однако можно прогнозировать ее отклонение от линейности в связи со следующими эффектами. В области избытка окислителя отклонение может быть связано с неполным разложением нитратов железа (III) и иттрия, а в области избытка восстановителя - с неполным окислением глицина, что приводит к формированию промежуточных форм продуктов горения исходной смеси (CO , C , NO_2 , NO , N_2O) [255]. Стоит отметить, что в случае избытка глицина возможно протекание процесса в режиме так называемого «смешанного горения», когда окисление глицина происходит как за счет нитратов (уравнение 4.1.1), так и кислорода воздуха (уравнение 4.1.2). Однако последний вариант реализуется, по-видимому, в

меньшей степени, поскольку доступ кислорода к реакционной смеси, как правило, пространственно ограничен [171].

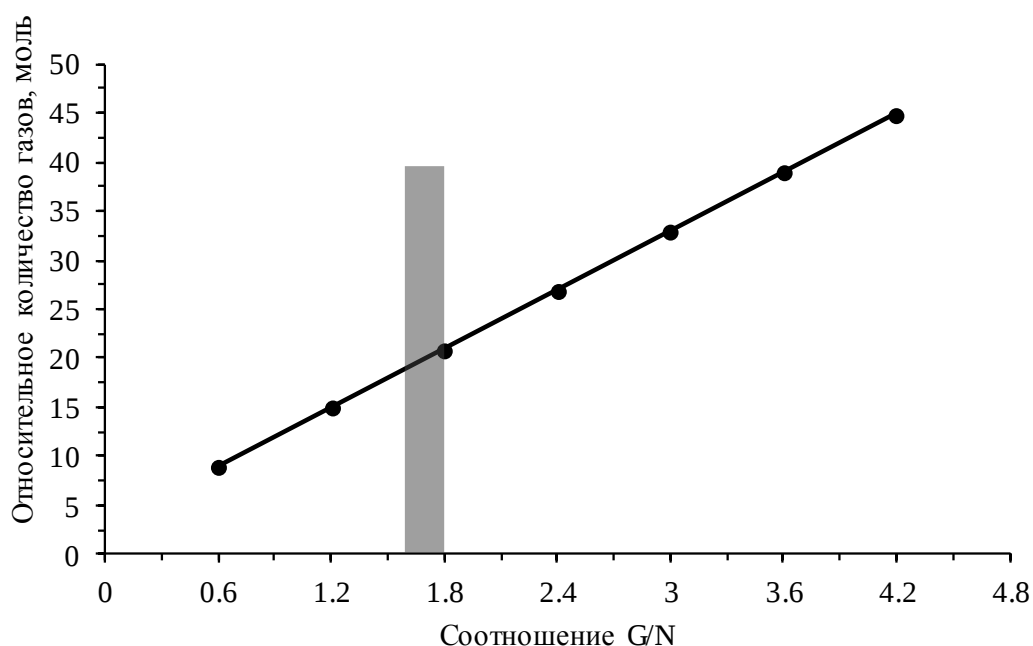


Рисунок 5.1.1 Относительное количество выделяющихся газов. Серым цветом выделена область соотношений G/N близких к стехиометрическому

Для рассмотрения влияния температурного фактора были получены экспериментальные и расчетные значения температур горения для систем с различным соотношением G/N (рисунок 5.1.2), полученные прямым измерением с помощью хромель-алюмелевой термопары и термодинамическим расчетом в условиях адиабатического приближения [254,256], соответственно.

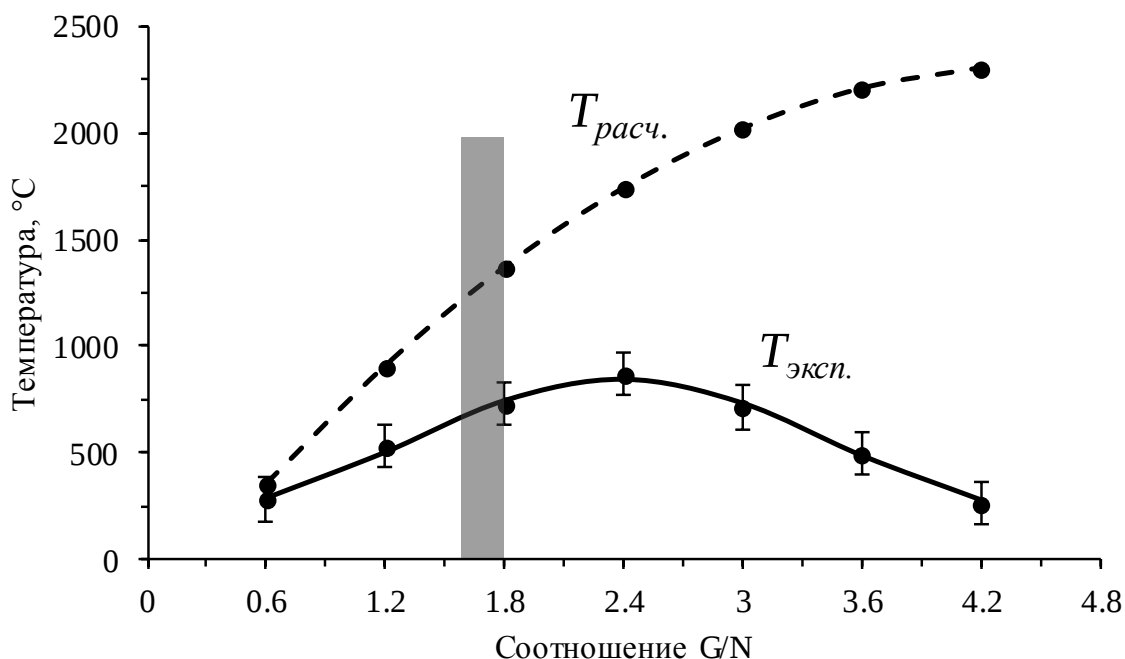


Рисунок 5.1.2 Экспериментальная и расчетная температура горения. Серым цветом выделена область соотношений G/N близких к стехиометрическому

Сопоставления экспериментальных и расчетных данных указывает на их отличие как по абсолютным значениям температур, так и по характеру изменения зависимости от G/N. Значительное отличие абсолютных значений температур горения связано, по-видимому, с сильным отклонением процесса от адиабатного, что заключается в больших потерях тепла в окружающую среду, увеличивающихся с увеличением количества выделяющихся газов, которые в данном случае переносят тепло из зоны реакции в окружающую среду [169]. С повышением температуры увеличиваются и потери тепла за счет излучения, особенно при T выше 600-800°C [257]. Однако сопоставление зависимости газовой выделенности в ходе реакции с соотношением расчетно- и экспериментально-измеренных значений температур в зоне реакции свидетельствует о значительной роли газовой выделенности в процессах формирования продуктов горения. Помимо этого, существенный вклад в различие между значениями экспериментальной и расчетной температуры горения вносит метод измерения температуры с использованием термопары, которая обладает инерционностью, что также приводит к занижению

экспериментального значения температуры в зоне реакции [167]. Отличный от расчетного характер изменения экспериментальной зависимости температуры от G/N в свою очередь может быть связан с изменением суммарного теплового эффекта реакции горения при реализации процесса частичного окисления глицина или неполного разложения нитратов в рассматриваемой системе. Следует отметить, что возможности определения температуры в зоне глицин-нитратного горения рассматривались в ряде работ, но однозначного решения этой проблемы до настоящего времени не найдено [171,238,256,258,259].

Важным следствием из полученных зависимостей является то, что реальная температура в зоне глицин-нитратного горения и количество выделяющихся при горении газообразных продуктов напрямую зависят от соотношения G/N и могут быть контролируемо изменены путем варьирования указанного соотношения. Контролируемые условия проведения глицин-нитратного горения (температура в зоне реакции и количество образующихся при этом газов) открывают возможность для проведения направленного синтеза оксидных материалов, однако для получения таких материалов с заданными характеристиками необходимо установить характер влияния параметров синтеза на процессы формирования оксидных веществ, в данном случае формирования ортоферрита иттрия.

Стоит отметить, что уже на стадии анализа исходных параметров синтеза проявляется сложный и взаимосвязанный характер физико-химических процессов, протекающих в ходе глицин-нитратного горения. Учитывая важную роль, которую при этом играет тепловой баланс в системе, при проведении глицин-нитратного синтеза такие факторы как геометрия и материал реактора, способ и характер нагрева, объем исходного раствора были зафиксированы с целью уменьшения вклада, связанного с изменением теплового баланса, на направление и результат протекающего процесса горения.

Согласно результатам элементного анализа (см. таблицу 5.1.1), полученные при различном соотношении G/N продукты глицин-нитратного горения в пределах погрешности использованного метода элементного анализа (см. раздел 4.4) соответствуют элементному соотношению Fe:Y равному 50:50.

Таблица 5.1.1 Элементный состав продуктов глицин-нитратного синтеза

№	G/N	Состав в пересчете на Fe:Y, ат. %	
		по анализу	по синтезу
1	0.6	51:49	50:50
2	1.2	50:50	
3	1.8	52:48	
4	2.4	51:49	
5	3.0	50:50	
6	3.6	51:49	
7	4.2	51:49	

Полученные образцы были проанализированы с помощью метода рентгеновской дифрактометрии, результаты анализа приведены на рисунке 5.1.3.

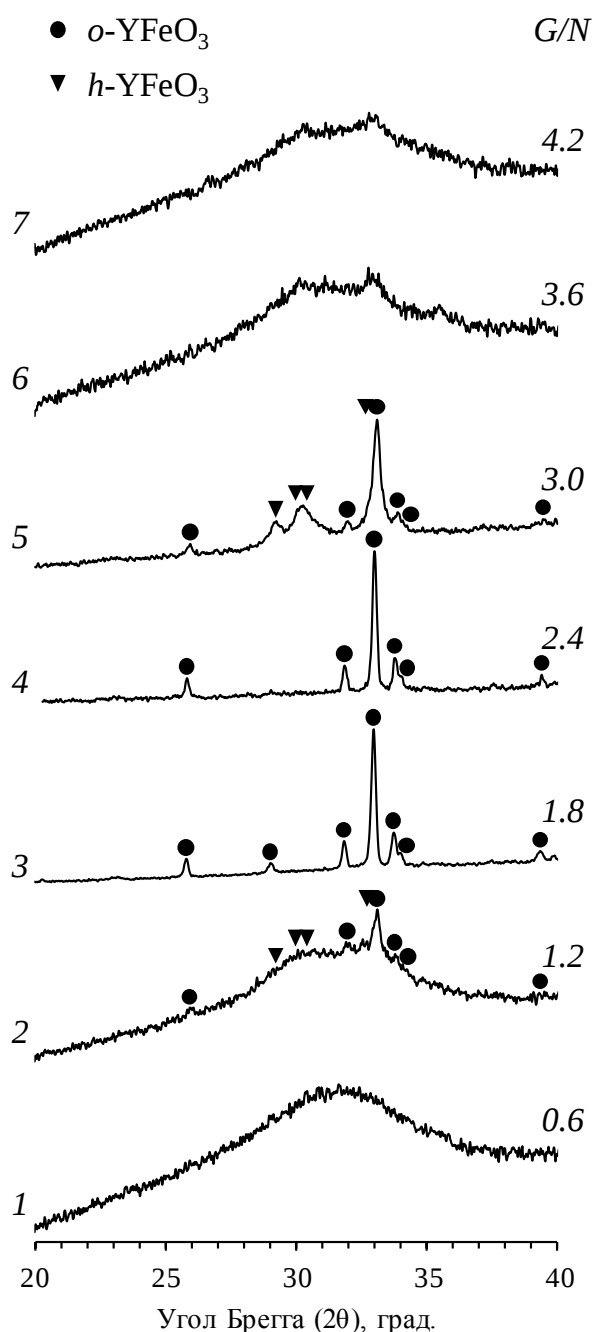


Рисунок 5.1.3 Рентгеновские дифрактограммы продуктов глицин-нитратного горения

Данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о неоднородном фазовом составе полученных композиций, включающих в себя аморфную фазу (аморфные гало на дифрактограммах 1, 2, 6, 7 – рисунок 5.1.3), метастабильную гексагональную (*h*-YFeO₃) и стабильную ромбическую (*o*-YFeO₃) модификации ортоферрита иттрия. Соотношение этих фаз изменяется в зависимости от

количества глицина и нитратов в исходном растворе. Стоит отметить, что образцы с высокой степенью кристалличности формируются при соотношениях $G/N = 1.8 - 3.0$, что коррелирует с характером зависимости температуры в зоне реакции, определенной экспериментально (рисунок 5.1.2).

На основании данных рентгеновской дифрактометрии полученных образцов с использованием метода Ритвельда был определен их фазовый состав в зависимости от соотношения G/N (рисунок 5.1.4).

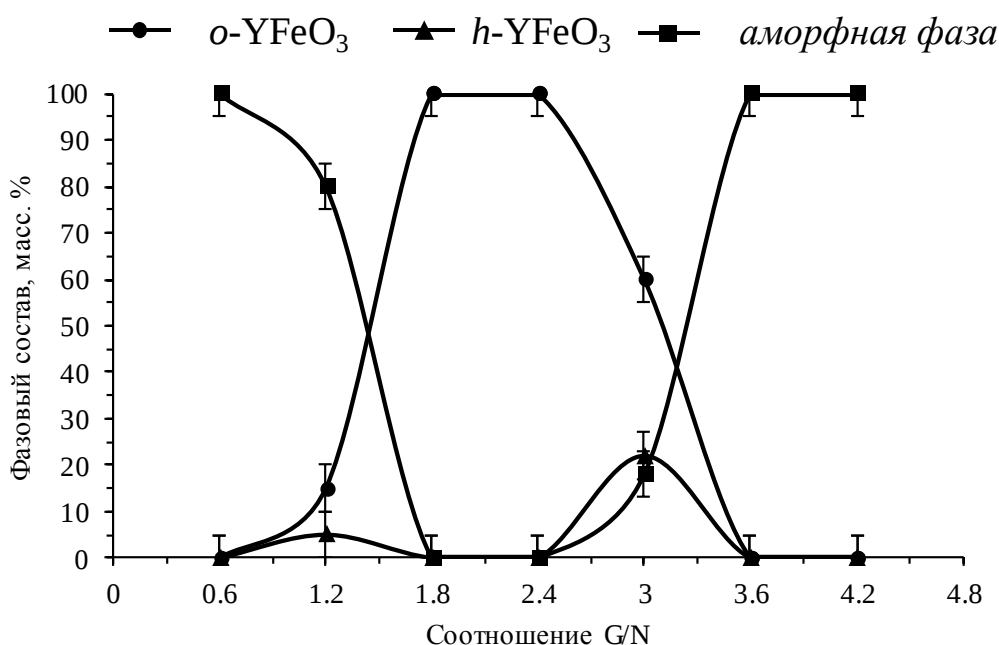


Рисунок 5.1.4 Зависимость фазового состава продуктов глицин-нитратного горения от глицин-нитратного соотношения G/N

Сопоставление данных о фазовом составе композиций (рисунок 5.1.2) и экспериментально определенной температуре в зоне реакции (рисунок 5.1.4) позволяет сделать вывод об определяющем влиянии температурного фактора на фазообразование в системе. Так при наиболее высоких температурах горения продукты глицин-нитратного синтеза обогащены стабильной ромбической модификацией $YFeO_3$. При меньших значениях температуры в зоне реакции как при избытке окислителя, так и при избытке восстановителя наблюдается формирование метастабильной гексагональной модификации $YFeO_3$. При еще меньшем значении температуры в зоне реакции кристаллизация описанных выше

фаз становится невозможной и продукты горения являются рентгеноаморфными в зависимости от окислительно-восстановительного состава исходной смеси ($G/N = 0.6, 3.6, 4.2$). Описанный результат можно проиллюстрировать схемой, изображенной на рис. 5.1.4.

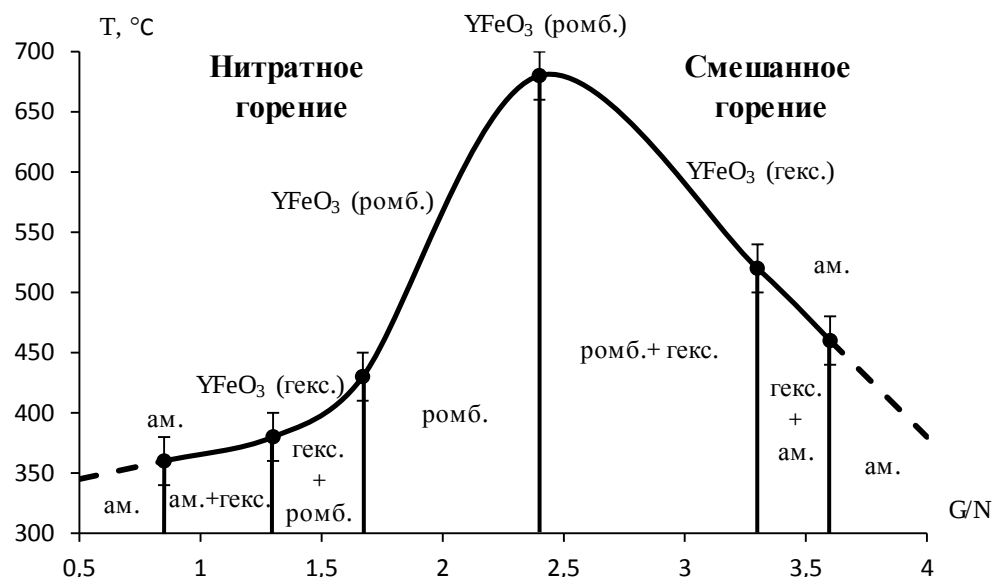


Рис. 5.1.4 Зависимость фазового состава продуктов глицин-нитратного синтеза от температуры в зоне реакции (T)

На основании полученных результатов можно заключить, что представляет интерес более детальное изучение формирования ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного горения в диапазоне G/N от 2.4 до 4.2, т.е. в области избытка восстановителя. Эта область характеризуется формированием наибольшего количества метастабильной гексагональной модификации $YFeO_3$, что позволяет исследовать причины и особенности его образования. Кроме того, в литературных источниках, как следует из анализа литературы (см. раздел 2.2) отсутствует какая-либо информация о формировании нанокристаллов ортоферрита иттрия в указанном диапазоне значений G/N .

Полученные в этом интервале значений G/N нанокристаллы ромбического и гексагонального ортоферрита иттрия согласно анализу уширения линий рентгеновской дифракции, обладают средними размерами кристаллитов в

интервалах от 25 до 40 нм и от 8 до 15 нм соответственно. Средние размеры кристаллитов этих фаз увеличиваются со снижением соотношения G/N, т.е., как следует из анализа данных на рисунке 5.1.2, с увеличением температуры в зоне реакции. Совместное существование указанных модификаций YFeO_3 с сильно различающимися размерами кристаллитов может быть связано с наличием критического размера кристаллита гексагонального ортоферрита иттрия, выше которого существование YFeO_3 возможно только в виде стабильной ромбической модификации.

Важную информацию об особенностях формирования ортоферрита иттрия в условиях глицин нитратного горения дают результаты гелиевой пикнометрии образцов. Полученные значения пикнометрической плотности и закрытой пористости образцов, рассчитанной на основе данных о фазовом составе образцов и рентгенографической плотности кристаллических фаз (5.12 и 5.71 г/см³ для гексагональной и ромбической модификаций YFeO_3 , соответственно), как функция от величины G/N, приведены на рисунке 5.1.5 (а). Для сопоставления полученных данных с экспериментально измеренной температурой в зоне реакции и количеством выделяющихся при этом газообразных продуктов на рисунке 5.1.5 (б) приведены соответствующие зависимости от соотношения G/N.

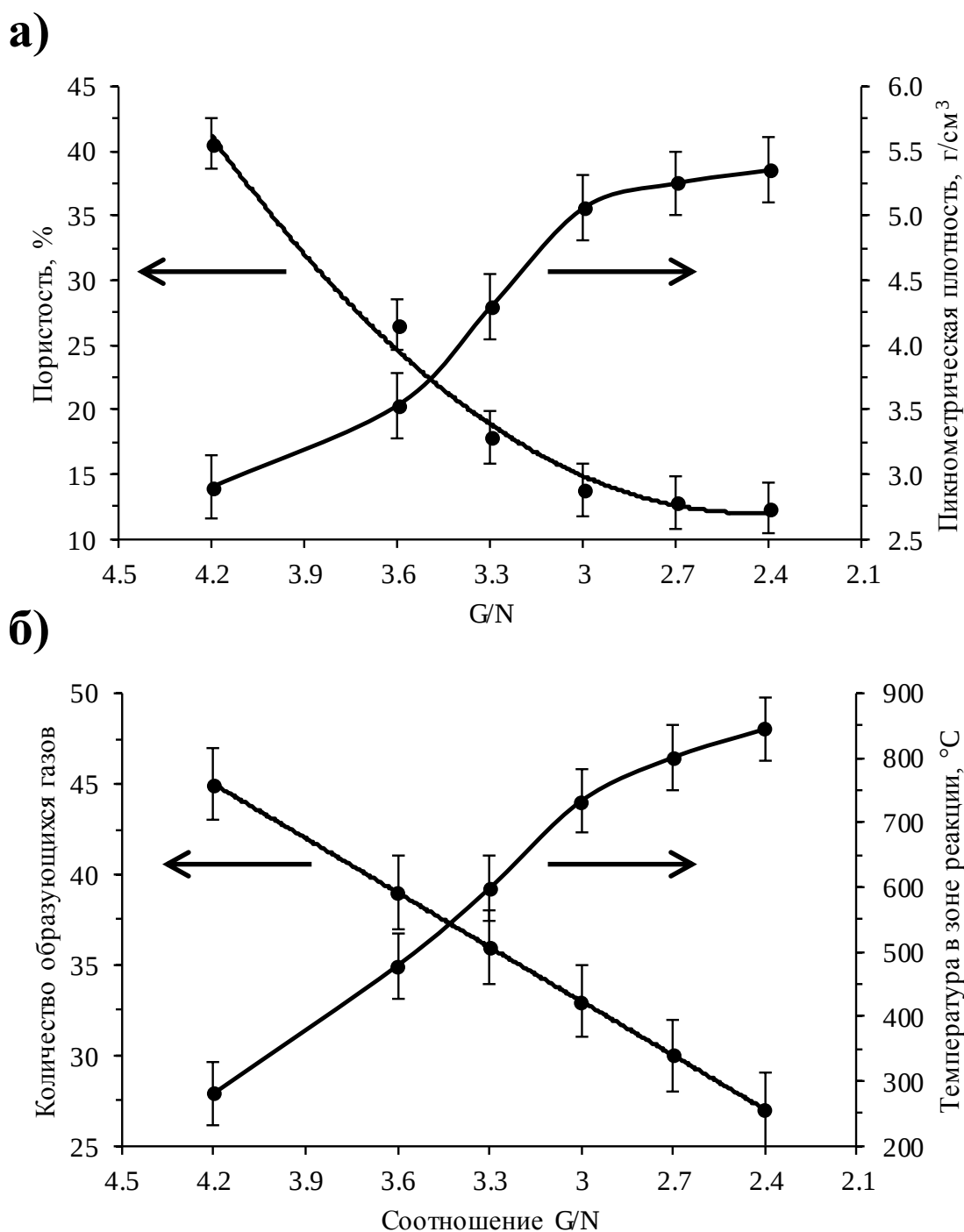


Рисунок 5.1.5 Пикнометрическая плотность и закрытая пористость образцов в зависимости от G/N (а) в сопоставлении с температурой горения и количеством выделяющихся газов (б)

Полученные данные свидетельствуют о наличии корреляции между экспериментально измеренной температурой горения и плотностью композиций, получаемых в результате этого процесса. Установленная корреляция объясняется

зависимостью фазового состава композиций от температуры горения, что с учетом соотношения $\rho(am\text{-YFeO}_3) < \rho(h\text{-YFeO}_3) < \rho(o\text{-YFeO}_3)$ (данные по плотностям фаз YFeO_3 приведены в табл. 5.1.2) приводит к росту плотности композиций при увеличении температуры в зоне реакции.

Таблица 5.1.2 Плотности фаз на основе YFeO_3

Фаза	Плотность, г/см ³		
	Рентгеновская	Пикнометрическая	Данные литературы
$am\text{-YFeO}_3$	-	$4.6 \pm 0.2^*$	-
$h\text{-YFeO}_3$	5.12*	-	-
$o\text{-YFeO}_3$	5.72*	-	5.7 [102], 5.71 [107], 5.72 [106]

Примечание: * - результаты данной работы.

Помимо этого, была установлена корреляция закрытой пористости полученных образцов с количеством образующихся в процессе горения газов. Эта корреляция в данном случае может быть связана с переходом процесса горения из режима самораспространяющегося горения в режим объемного горения при увеличении соотношения G/N. Смена режима горения приводит к протеканию процесса преимущественно в объеме реагирующих веществ при увеличении общего количества образующихся газообразных продуктов реакции. Это приводит к увеличению закрытой пористости продуктов глицин-нитратного горения, что следует из определенного характера ее зависимости от G/N (рисунок 5.1.5).

Для нахождения плотности аморфной фазы по полученным данным о закрытой пористости образцов была рассмотрена система уравнений

$$\left(\frac{W_1^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_1^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_1^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth} \right) \cdot (1 - P_1) = \rho_1^{picn.}$$

$$\left(\frac{W_2^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_2^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_2^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth} \right) \cdot (1 - P_2) = \rho_2^{picn.}$$

$$\left(\frac{W_3^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_3^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_3^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth} \right) \cdot (1 - P_3) = \rho_3^{picn.}$$

$$\left(\frac{W_4^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_4^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_4^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth}\right) \cdot (1 - P_4) = \rho_4^{picn.}$$

$$\left(\frac{W_5^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_5^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_5^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth}\right) \cdot (1 - P_5) = \rho_5^{picn.}$$

$$\left(\frac{W_6^{am}}{100} \cdot \rho^{am} + \frac{W_6^{hex}}{100} \cdot \rho^{hex} + \frac{W_6^{orth}}{100} \cdot \rho^{orth}\right) \cdot (1 - P_6) = \rho_6^{picn.}$$

(где W_i^j – мольная доля j -ой фазы при i -ом соотношении G/N; P_i – закрытая пористость образца, полученного при i -ом соотношении G/N; $\rho_i^{picn.}$ – пикнометрическая плотность образца, полученного при i -ом соотношении G/N) с наложением дополнительных условий:

$$0 < \rho^{am} < 5; 0 < P_1 < 1; 0 < P_2 < 1;$$

$$0 < P_3 < 1; 0 < P_4 < 1; 0 < P_5 < 1.$$

В результате решения этой системы уравнений была определена плотность аморфной фазы, которая оказалась равной 4.601 ± 0.213 г/см³. Данные о плотности фаз на основе YFeO₃ сведены в табл. 5.1.2.

Важной характеристикой нанокристаллических материалов является удельная поверхность, которая во многих случаях обуславливает их функциональные свойства. Величина удельной поверхности непосредственно связана с дисперсным, фазовым и химическим составом веществ, что позволяет из сопоставления этих данных получать дополнительную информацию, например, об их морфологическом состоянии. С этой целью полученные в результате глицин-нитратного синтеза композиции были исследованы с помощью адсорбционного анализа. Сопоставление этих данных с результатами количественного рентгенофазового анализа композиций представлено на рисунке 5.1.6.

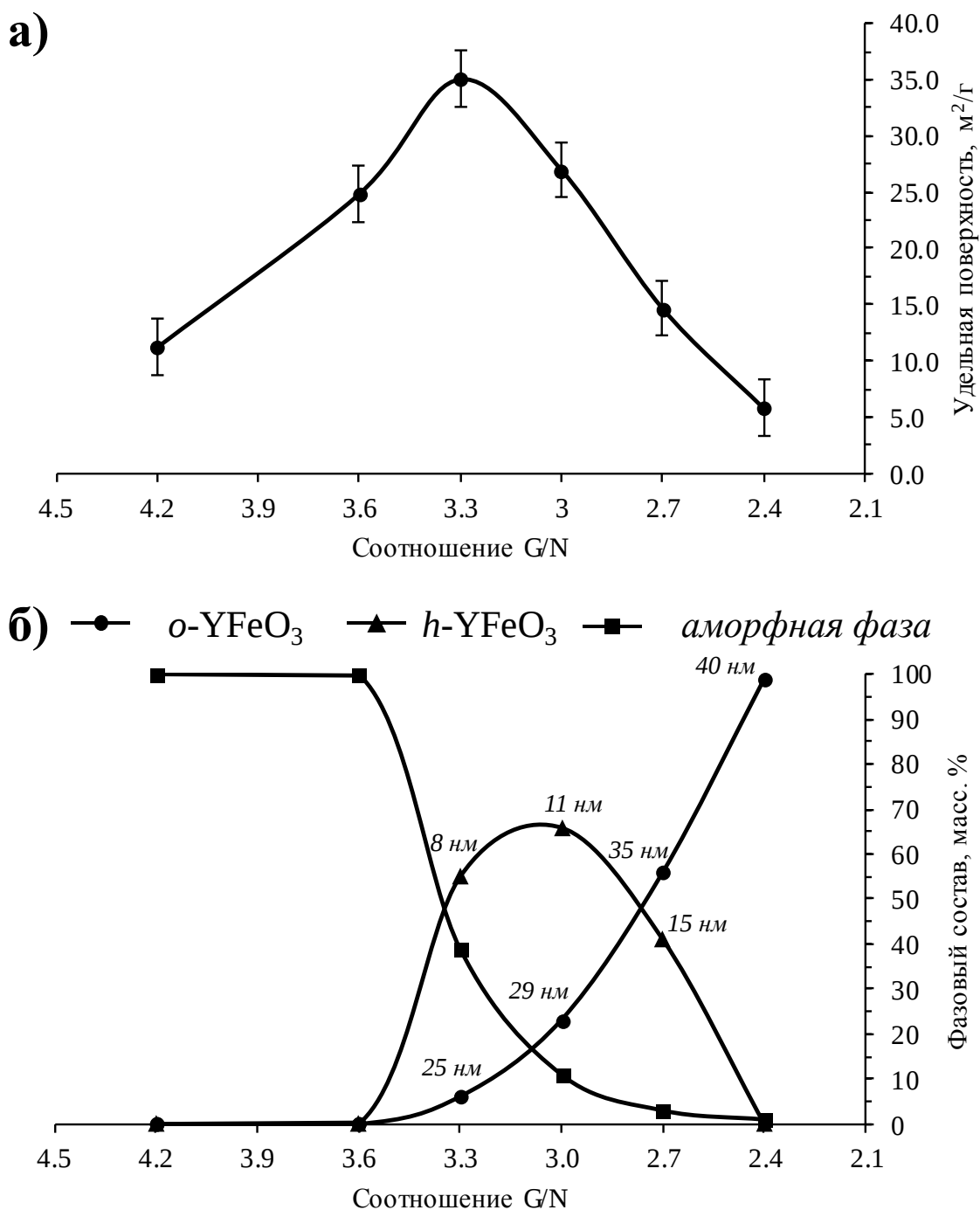


Рисунок 5.1.6 Удельная поверхность композиций в зависимости от соотношения G/N в сопоставлении с их фазовым составом

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наибольший вклад в формирование высокоразвитой поверхности композиций вносит гексагональная модификация YFeO_3 , обладающая в исследованном диапазоне G/N наименьшим средним размером кристаллитов, не превышающим 15 ± 2 нм. Увеличение массовой

доли ромбической модификации YFeO_3 напротив снижает значение удельной поверхности и для практически чистой фазы ($G/N = 2.4$) составляет лишь $\sim 6 \text{ м}^2/\text{г}$ в сравнении, например, с образцом ($G/N = 3.0$), характеризующимся наибольшей массовой долей $h\text{-YFeO}_3$ – $35 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнительно низкое значение удельной поверхности рентгеноаморфной композиции ($G/N = 4.2$) – $11 \text{ м}^2/\text{г}$ может быть объяснено сделанным ранее предположением о заполнении части пор продуктами неполного глицин-нитратного горения. Таким образом показана корреляция удельной поверхности формирующихся в условиях глицин-нитратного горения образцов с их фазовым составом.

Для изучения формирования морфологических особенностей композиций на основе нанокристаллического ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного горения образцы исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии с максимальным содержанием аморфной фазы ($G/N = 4.2$), гексагональной ($G/N = 3.3$) и ромбической модификаций ($G/N = 2.4$) YFeO_3 . Полученные результаты приведены на рисунке 5.1.8 (а, б, в) соответственно.

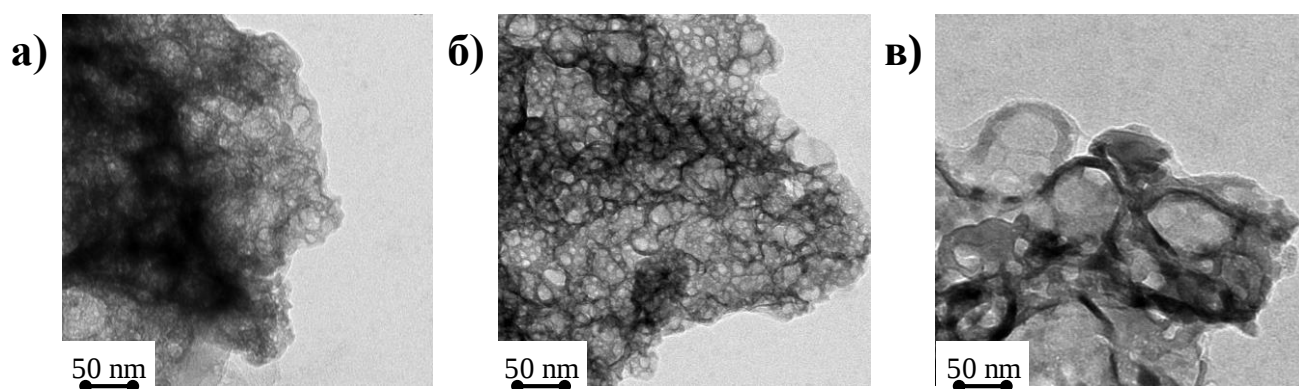


Рисунок 5.1.8 Микрофотографии продуктов глицин-нитратного синтеза при G/N равном 4.2 (а), 3.3 (б) и 2.4 (в): данные просвечивающей электронной микроскопии

Полученные данные свидетельствует о формировании в исследованном диапазоне G/N наноструктурированных композиций с пенообразной морфологией. При этом стоит отметить, что при изменении значений G/N происходит существенное изменение, как размера формирующихся пор, так и толщины их

стенок. С уменьшением значений G/N и ростом температуры в зоне реакции размеры пор заметно увеличиваются.

Для исследования морфологической эволюции продуктов глицин-нитратного горения на основании результатов гелиевой пикнометрии и адсорбционного анализа рассчитаны значения средней толщины стенок (рисунок 5.1.9), исходя из приближения бесконечной пластины конечной толщины. Возможность использования такой морфологической модели частиц следует из данных просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 5.1.8).

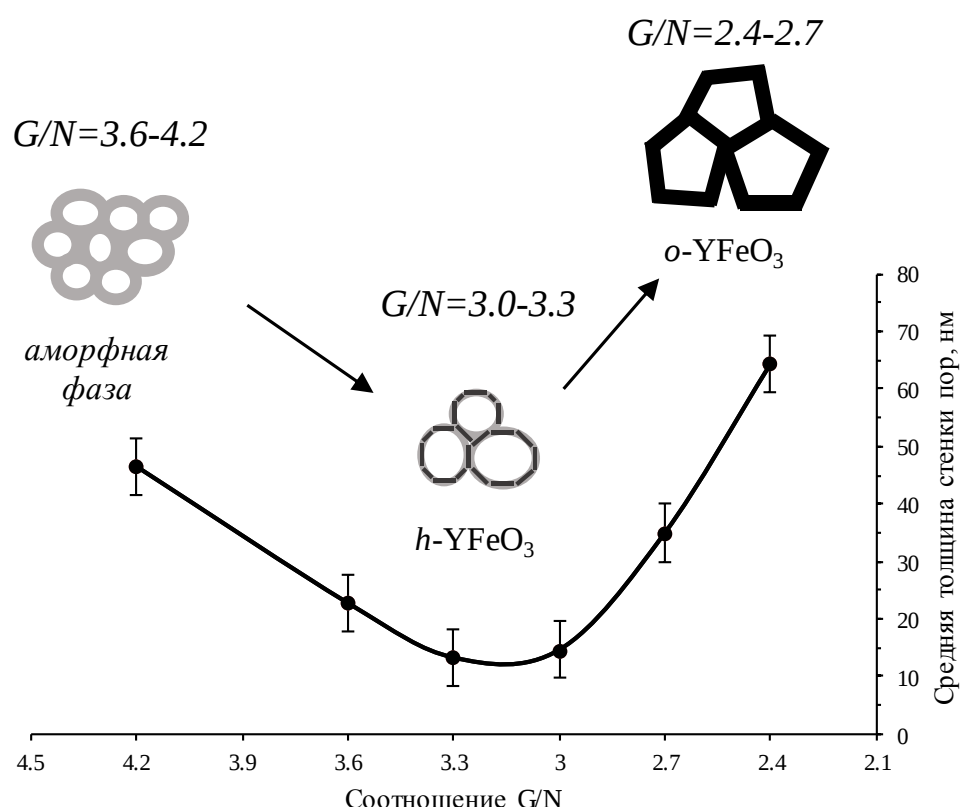


Рисунок 5.1.9 Средняя толщина стенки пор композиций в зависимости от соотношения G/N и схема происходящих морфологических и фазовых превращений

Полученные данные свидетельствуют о том, что средняя толщина стенок пор изменяется в зависимости от соотношения G/N в исходном растворе в следующей последовательности. При $G/N = 3.6 - 4.2$ средняя толщина стенок пор составляет 20 – 40 нм, что объясняется присутствием в образцах большого количества

продуктов неполного сгорания реагентов. При снижении G/N до значений 3.0 - 3.3 средняя толщина стенок пор резко снижается до величины близкой к 15 нм, что сопровождается кристаллизацией преимущественно гексагональной фазы $YFeO_3$ и, по-видимому, связано с повышением температуры горения и, как следствие, уменьшением количества продуктов неполного сгорания реагентов. Следует отметить, что значение средней толщины стенок пор, определенных по данным просвечивающей электронной микроскопии, коррелирует с размером кристаллитов $h-YFeO_3$, определенных по уширению линий рентгеновской дифракции (см. рис. 5.1.6), т.е. стенки пор состоят из монокристаллических наночастиц, упакованных в один слой. Дальнейшее снижение соотношения G/N до 2.4 - 2.7 приводит к увеличению температуры горения реагентов и к активному спеканию и перекристаллизации ромбического $YFeO_3$ с увеличением средней толщины стенок пор до 35 – 60 нм. Столь значительное увеличение средней толщины стенок пор в этом случае следует связывать как с повышением температуры в зоне реакции, допускающей возможность быстрой перекристаллизации ортоферрита иттрия в ходе горения, так и со снижением пространственных затруднений, присутствующих в образцах с более высоким количеством глицина в исходной смеси вследствие неполного сгорания восстановителя [255]. Отметим, что сравнение размеров кристаллитов $o-YFeO_3$ (см. рис. 5.1.6) с толщиной стенок пор (рис. 5.1.9) также, как и в предыдущем случае позволяет считать, что стенки пор выложены в один слой монокристаллическими наночастицами. На основании обобщения полученных данных была предложена схема происходящих фазовых и морфологических изменений, которая изображена на рисунке 5.1.9.

Таким образом, показано, что в условиях глицин-нитратного горения возможно формирование нанокристаллов гексагонального и ромбического ортоферрита иттрия со средними размерами кристаллитов 8–15 и 25–40 нм, меняющимися в зависимости от состава исходного раствора. Определены границы глицин-нитратного соотношения G/N, в рамках которых возможно формирование нанокристаллов аморфного, гексагонального и ромбического ортоферрита иттрия.

Показано, что варьирование глицин-нитратного соотношения приводит к изменению микроструктуры формирующихся композиций, параметры которой (средняя толщина стенки пор и удельная поверхность) коррелируют с фазовым и дисперсным составом полученных порошков. Однако для определения характера связи размерных параметров микроструктуры и фазовым составом композиций необходимо исследовать эволюцию полученных композиций при термической обработке на воздухе.

5.2 Термообработка продуктов глицин-нитратного горения

Как известно из литературных данных [25], единственной термодинамически стабильной модификацией ортоферрита иттрия при атмосферном давлении и температурах от комнатной до точки плавления ортоферрита иттрия ($\sim 1680^\circ\text{C}$) является ромбическая модификация. В результате проведения глицин-нитратного синтеза при различном соотношении глицина и нитратов в исходной смеси была получена серия образцов, с различным фазовым составом, в общем случае, включающим в себя помимо ромбического ортоферрита иттрия также гексагональную модификацию и аморфную форму. Учитывая тот факт, что термодинамически неустойчивые структурные модификации веществ с увеличением транспортной подвижности компонентов, т.е., как правило, при повышении температуры в большинстве случаев превращаются в стабильные, можно предположить возможность получение наночастиц ромбического ортоферрита иттрия не только прямым глицин-нитратным синтезом, но и при термической обработке его метастабильных форм, образующихся при некоторых условиях протекания глицин-нитратного горения. Поскольку элементный состав композиций, состоящих из различных фаз ортоферрита иттрия, как было показано ранее (см. табл. 5.1.1), в пересчете на оксиды железа (III) и иттрия в пределах погрешности использованного метода соответствовал ортоферриту иттрия, то синтез o-YFeO_3 , состоящий из двух стадий: 1) глицин-нитратное горение и 2) термообработка продуктов горения, представляется принципиально возможным.

Для проверки этого предположения было проведено прокаливание образцов, полученных глицин-нитратным горением при соотношениях G/N от 2.4 до 4.2, при температуре изотермической выдержки 900°C и продолжительности изотермической выдержки 15 минут. Критерием выбора данных параметров являлось отсутствие потери массы образцов как при увеличении температуры обработки, так и при увеличении продолжительности изотермической выдержки по сравнению с выше обозначенными параметрами термообработки.

В результате прокаливании продуктов глицин-нитратного горения были получены образцы, фазовый состав которых вне зависимости от соотношения G/N при глицин-нитратном горении отвечал ромбическому ортоферриту иттрия, что подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии образцов (рис. 5.2.1):

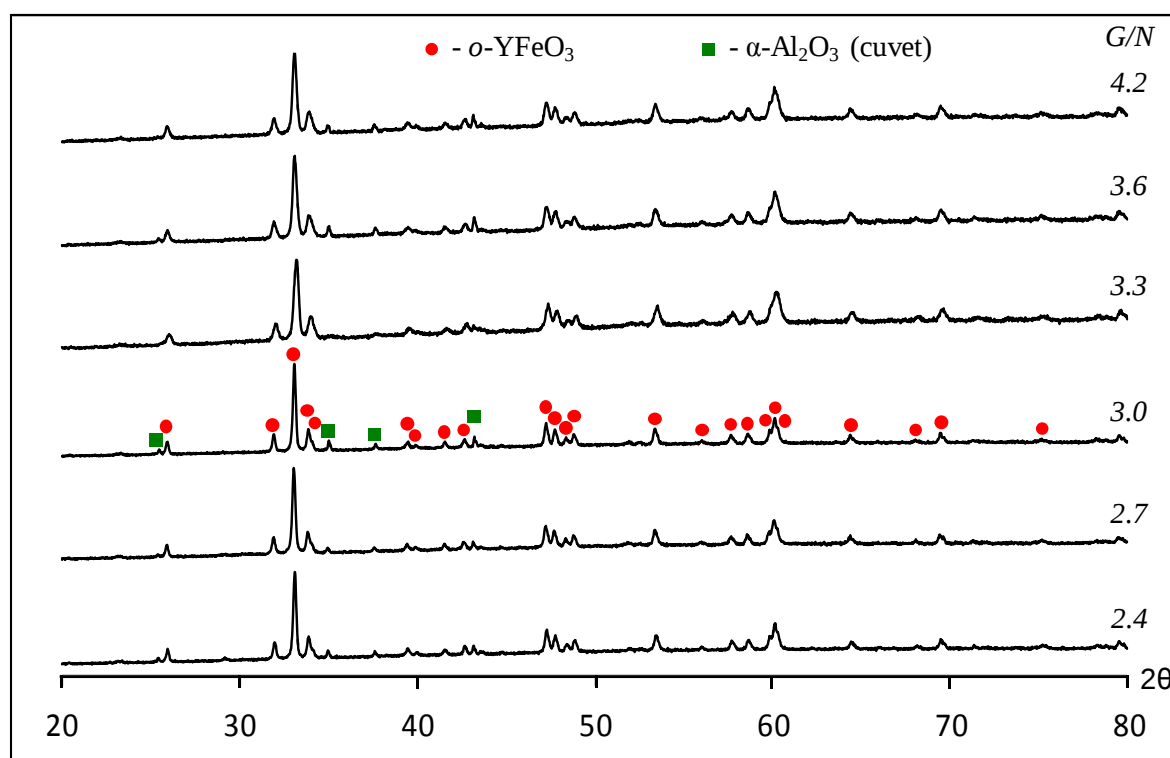


Рисунок 5.2.1 Рентгеновские дифрактограммы продуктов глицин-нитратного горения, прокаленных на воздухе при 900°C в течении 15 минут

Таким образом вне зависимости от химического и фазового состава композиций после глицин-нитратного горения при их термической обработке в описанных выше условиях наблюдаются фазовые превращения метастабильных

форм (аморфной и гексагональной) в стабильный ромбический YFeO_3 . Однако несмотря на одинаковый фазовый состав всех полученных при термообработке образцов, их дисперсный состав, характеризующийся средним размером кристаллитов наноструктурированного $\alpha\text{-YFeO}_3$, существенно различается и, по-видимому, в значительной степени зависит от предыстории продуктов глицин-нитратного горения, подвергшихся термообработке (рис. 5.2.2).

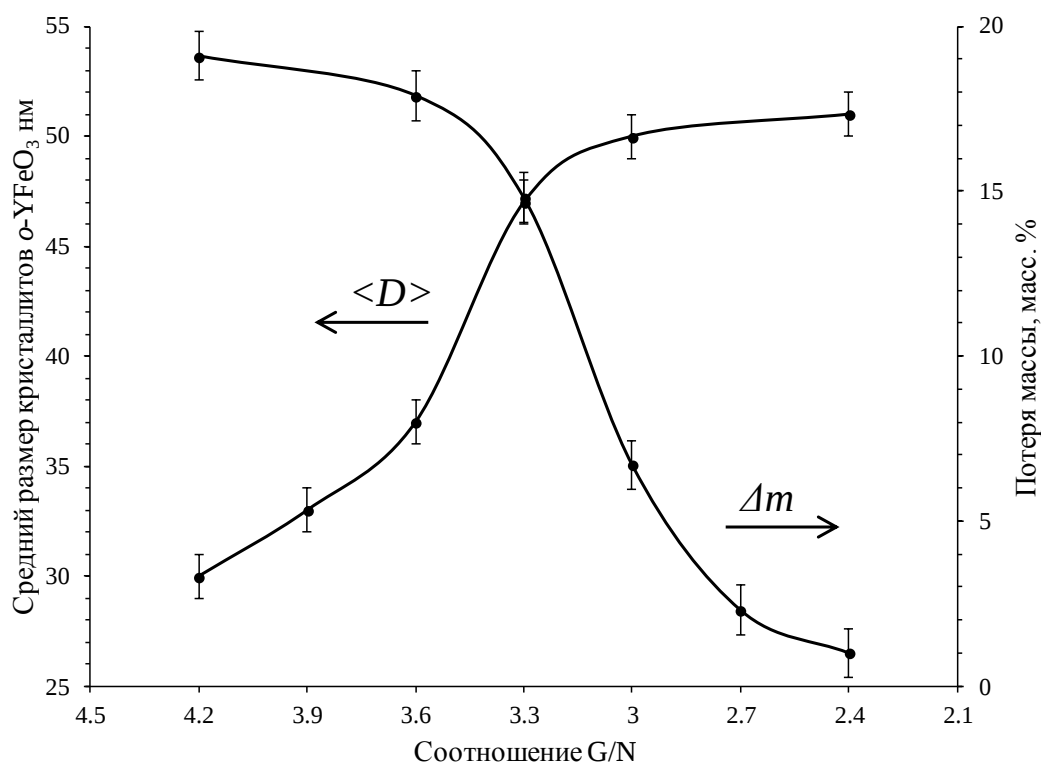


Рисунок 5.2.2 Потеря массы образца после прокаливания (Δm) и средний размер кристаллитов ($\langle D \rangle$) полученного $\alpha\text{-YFeO}_3$ в зависимости от соотношения G/N

Так, согласно данным, представленным на рисунке 5.2.2, средний размер кристаллитов $\alpha\text{-YFeO}_3$ монотонно увеличивается от 30 ± 3 нм до 50 ± 5 нм при уменьшении соотношения G/N от 4.2 до 2.4. Поскольку в условиях глицин-нитратного горения соотношение G/N определяет температуру в зоне реакции и, как следствие, фазовый состав композиций (см. раздел 5.1), то описанное выше изменение дисперсного состава прокаленных образцов может быть объяснено различным характером процессов, приводящих к формированию $\alpha\text{-YFeO}_3$ на различных участках соотношения глицина и нитратов в исходной смеси. В случае

соотношения $G/N = 2.4-2.7$, когда продукты глицин-нитратного горения состоят преимущественно из кристаллических фаз с высокой мольной долей ромбического $YFeO_3$, при термообработке основным процессом является перекристаллизация ортоферрита иттрия за счет активного массопереноса компонентов в системе. В диапазоне соотношений $G/N = 3.0-3.3$ продукты горения включают в свой состав значительное количество мелкодисперсной гексагональной фазы $YFeO_3$, которая при повышении температуры переходит в ромбический ортоферрит иттрия тем самым значительно изменяя дисперсный состав $o-YFeO_3$ в сторону меньших размеров его кристаллитов. В случае, когда исходные продукты состоят исключительно из аморфной составляющей при их термической обработке происходит кристаллизация новой фазы ромбического ортоферрита иттрия, кристаллиты которого за сравнительно небольшое время прокаливания не успевают вырасти за счет перекристаллизации и как следствие в этом случае $o-YFeO_3$ обладает наименьшим размером кристаллитов среди всей серии образцов.

Антибатно с зависимостью средних размеров кристаллитов ($\langle D \rangle$) от величины G/N ведет себя зависимость потери массы образцов при термообработке (Δm) от G/N , которая растет с увеличением G/N (рис. 5.2.2). Поскольку температура глицин-нитратного горения монотонно уменьшается с увеличением соотношения G/N от 2.4 до 4.2 (рис. 5.1.2), то в составе образцов наблюдается увеличение доли продуктов неполного сгорания глицина, которая в случае соотношения $G/N = 4.2$ достигает 19.1% масс. По-видимому, в случае наибольших соотношений G/N (3.6-4.2) сформированный на основе этих продуктов химический состав композита является дополнительным фактором, затрудняющим массоперенос в системе при прокаливании образцов и снижающим средний размер кристаллитов по сравнению с образцами, полученными при меньших соотношениях G/N .

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что для получения мелкодисперсного наноструктурированного ромбического ортоферрита иттрия наиболее перспективным является использование образцов, полученных глицин-нитратным горением при больших значениях соотношения G/N (3.6-4.2).

Для последующего детального изучения процессов, приводящих к формированию наноструктур на основе $\alpha\text{-YFeO}_3$ использовались образцы, полученные в результате глицин-нитратного синтеза при соотношении G/N равном 4.2. Указанные образцы были исследованы с использованием метода синхронного термического анализа (СТА) в диапазоне температур от комнатной до 900°C со скоростью подъема температуры 10°C в минуту. Результаты исследования изображены на рисунке 5.2.3.

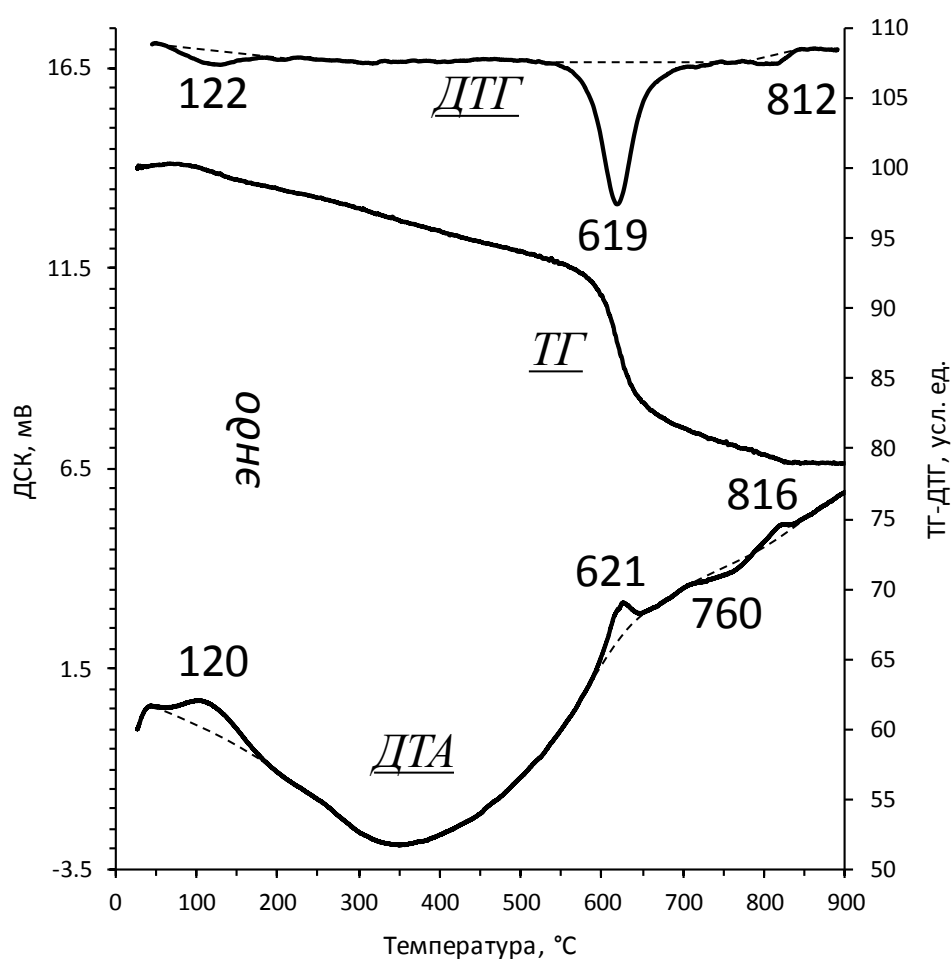


Рисунок 5.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия и дифференциальная термогравиметрия продуктов глицин-нитратного горения, полученных при соотношении G/N в исходной смеси равном 4.2

Согласно данным ТГ-ДТГ на наблюдаемых зависимостях можно выделить три температурных интервала, сопровождающихся потерями массы. Первый – $T_1 = 50\text{-}200^\circ\text{C}$, $T_1=122^\circ\text{C}$, $\Delta m_1=1.7\%$ – связан с удалением из образца физически

сорбированной воды. Второй – $T_2=500-700^{\circ}\text{C}$, $T_2=619^{\circ}\text{C}$, $\Delta m_2=17.3\%$ по характерному температурному интервалу относится к разложению карбоната иттрия $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ [260], что согласуется с результатами расчета потери массы при разложении указанного соединения. Наличие третьего температурного интервала – $T_3=780-850^{\circ}\text{C}$, $T_3=812^{\circ}\text{C}$, $\Delta m_3=1.6\%$ - по-видимому, связано с разложением оксикарбоната иттрия состава $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, что соответствует данным по разложению аналогичного оксикарбоната, приведенным в работе [261].

Указанным температурным интервалам потери массы на ТГ-ДТГ кривых соответствуют эндотермические эффекты на ДСК кривой, наличие которых обусловлено описанными выше процессами. Так в интервале температур $60-170^{\circ}\text{C}$ наблюдается широкий эндотермический пик с максимумом при 120°C появление которого, по-видимому, связано с удалением сорбированной образцом воды при хранении. Интенсивный эндотермический пик в области температур от 610 до 650°C с максимумом при 621°C отвечает разложению $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ до $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Третий малоинтенсивный эндотермический пик в интервале температур $780-830^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 816°C связан с полным разложением оксикарбоната иттрия $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Таким образом, можно заключить, что компоненты, содержащие итрий, представлены в образце карбонатом и оксикарбонатом иттрия. Образование последних, возможно вследствие высокой реакционной активности оксида иттрия, образующегося при разложении соответствующего нитрата в процессе горения, приводящей к быстрому связыванию Y_2O_3 с избытком углекислого газа, присутствующим в зоне реакции. Помимо эндотермических тепловых эффектов на ДСК кривой фиксируется размытый экзотермический пик в интервале температур $710-780^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 760°C , который, согласно литературным данным [26], соответствует процессу формирования кристаллического ортоферрита иттрия. Характерной чертой фиксируемых тепловых эффектов является их широкая и размытая по температурной шкале форма, что осложняет определение температур начала и окончания процессов.

Подтверждением выводов, сделанных на основании результатов синхронного термического анализа могут служить результаты Фурье ИК-

спектроскопии исходной композиции и продукта ее прокаливания при 900°C в течение 15 минут, которые представлены на рис. 5.2.4.

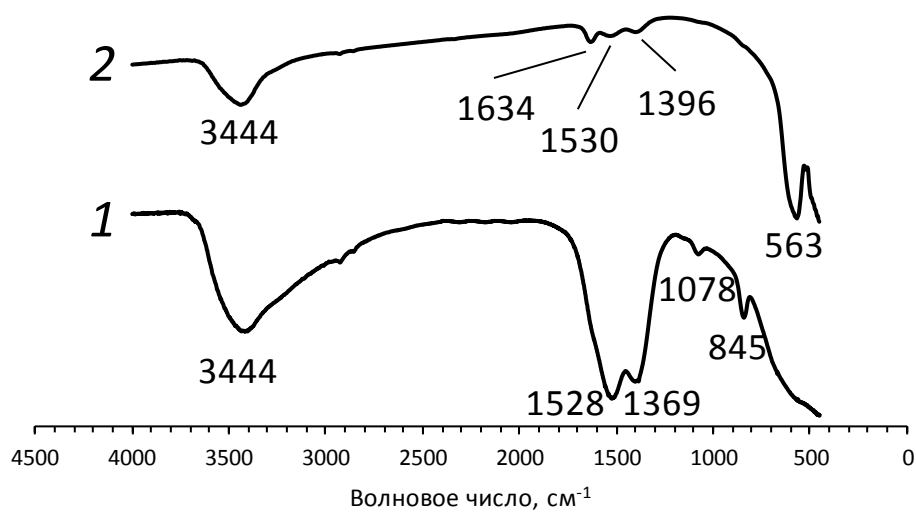


Рисунок 5.2.4 ИК-спектры образцов: 1 – образец, полученный глицин-нитратным горением при соотношении G/N = 4.2; 2 – продукт термической обработки образца 1 при 900°C в течении 15 минут

Волновые числа минимумов наблюдаемых полос поглощения и их отнесение приведены в табл. 5.2.1.

Таблица 5.2.1 Наблюдаемые полосы поглощения в ИК спектрах образцов и их отнесение. 1 – образец, полученный глицин-нитратным синтезом при G/N = 4.2, 2 – продукт термической обработки образца 1 при 900°C в течении 15 минут

Образец	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Вещество
1	3444	$\nu_1(\text{O-H}) + \nu_3(\text{O-H})$	H ₂ O
	1528	$\nu_3(\text{C-O})$	Y ₂ (CO ₃) ₃
	1369	$\nu_1(\text{C-O})$	
	1078	$\nu_2(\text{C-O})$	
	845		
2	3444	$\nu_1(\text{O-H}) + \nu_3(\text{O-H})$	H ₂ O
	1634	$\nu_3(\text{C=O})$	Y ₂ O ₂ CO ₃
	1530	$\nu_3(\text{C-O})$	
	1396		
	563	$\nu_1(\text{Fe-O})$	YFeO ₃

Образец 1 (после глицин-нитратного горения). Интенсивная широкая полоса поглощения в районе 3444 см⁻¹, отвечает симметричным (ν_1) и асимметричным (ν_2) валентным колебаниям связи О-Н в молекулах физически сорбированной воды [26]. Четыре высокоинтенсивные полосы поглощения с максимумами при 1528, 1369, 1078 и 845 см⁻¹ связаны с наличием в системе значительного количества карбоната иттрия Y₂(CO₃)₃ и отнесены к асимметричным (дублет ν_3) и симметричным (ν_1) валентным колебаниям и деформационным (ν_2) колебаниям соответственно [262].

Образец 2 (после термообработки образца 1 при 900°C в течение 15 мин.). Наличие в образце 2 полос поглощения с максимумами при 3444, 2928 и 2856 см⁻¹ объясняется аналогично случаю с образцом 1. Однако наблюдаются и некоторые отличия. Так фиксируются полосы поглощения с максимумами при 1530 и 1396 см⁻¹, которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям связи С-О в группировке атомов CO₃ [262], которая в данном случае, по-видимому,

принадлежит оксикарбонату $Y_2O_2CO_3$. Это подтверждается как существенным смещением максимума полосы поглощения по сравнению с образцом 1 на 27 см^{-1} в сторону больших волновых чисел, так и появлением дополнительной полосы поглощения с максимумом при 1634 см^{-1} , которая относится к валентному асимметричному колебанию связи $C=O$ в вышеуказанном оксикарбонате иттрия [262]. Следует также отметить появление интенсивной полосы поглощения при 563 см^{-1} , которая соответствует колебанию связи $Fe-O$ в случае, когда железо находится в октаэдрическом окружении, т.е. в группировке $[FeO_6]$, что подтверждает наличие в образце ортоферрита иттрия [263].

Таким образом, на основании анализа результатов ИК-спектроскопии исходной и термически обработанной композиций можно заключить, что после глицин-нитратного горения иттрий находится в системе преимущественно в виде $Y_2(CO_3)_3$. В ходе термической обработки исходной композиции происходит разложение карбоната иттрия с последующим образованием ортоферрита иттрия. При этом оксикарбонат иттрия состава $Y_2O_2CO_3$ подвергается разложению при более высоких температурах, чем карбонат иттрия $Y_2(CO_3)_3$. Указанные выводы хорошо согласуются с результатами синхронного термического анализа и подтверждают предложенную последовательность химических превращений в системе.

Для анализа фазовых и структурных превращений, происходящих в образце при его термической обработке, были проведены исследования методами рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии продуктов «отжига-закалки» прекурсора ($G/N = 4.2$) при температуре 750°C и продолжительности изотермической выдержки 1, 2.5, 5, 10, 15, 30, 60 и 120 минут. Использование комплекса методов анализа - мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии - обусловлен наличием у последнего ограничений, связанных с невозможностью исследования аморфных компонентов системы, которые при использовании мёссбауэровской спектроскопии могут быть успешно охарактеризованы и количественно измерены. Результаты исследования указанными методами представлены на рисунке 5.2.5.

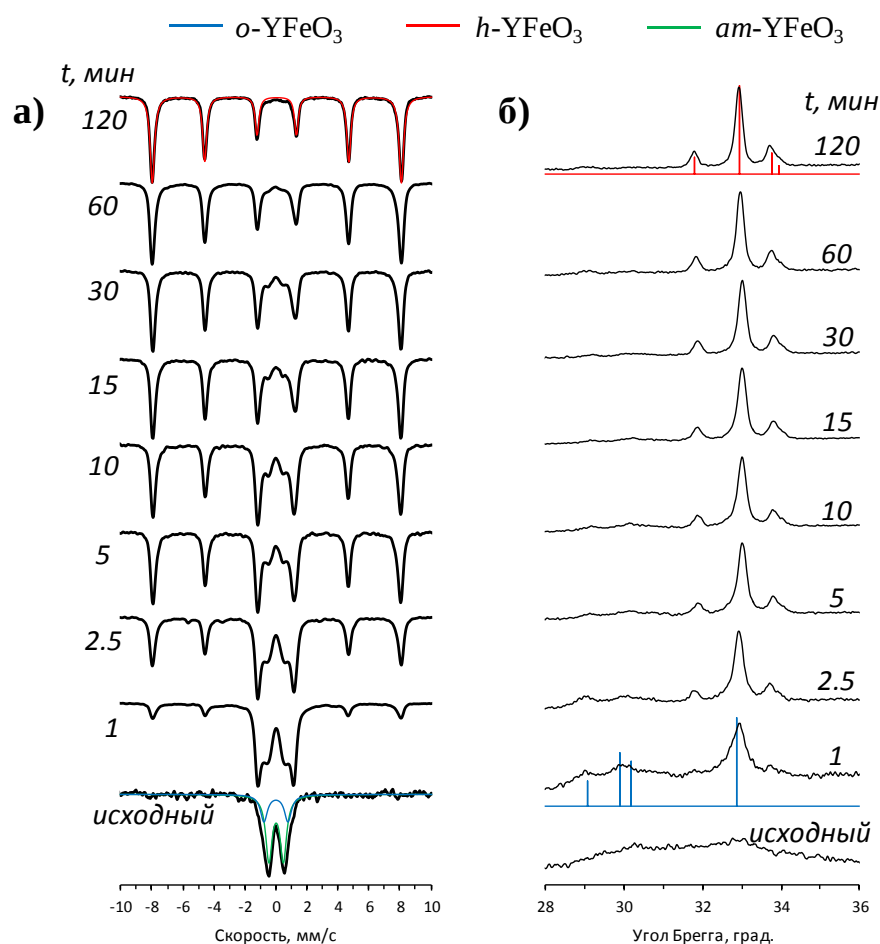


Рисунок 5.2.5 Мессбауэровские спектры и рентгеновские дифрактограммы продуктов термообработки («отжиг-закалка») образца $G/N = 4.2$ при температуре 750°C и продолжительности изотермической выдержки 1-120 минут

Сопоставление данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии образцов, полученных описанным выше способом (рис. 5.2.5) позволяет сделать вывод о присутствии трех форм наночастиц ортоферрита иттрия ($am\text{-YFeO}_3$, $h\text{-YFeO}_3$ и $o\text{-YFeO}_3$) с различным характером окружения атомов железа, две из которых не обладают магнитным упорядочением, а третья является магнитоупорядоченной. При этом необходимо отметить, что наночастицы $am\text{-YFeO}_3$ и $h\text{-YFeO}_3$ не являются магнитоупорядоченными из-за их малых размеров. С увеличением продолжительности изотермической выдержки образцов доля дублетов в мессбауэровских спектрах уменьшается с одновременным увеличением доли секстета, что может свидетельствовать о фазовых превращениях в

исследуемом образце. Данные рентгеновской дифрактометрии (рис. 5.2.5 б) указывают на то, что одним из фазовых превращений является переход гексагональной модификации ортоферрита иттрия в ромбическую ($h\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$). Поскольку рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к аморфным веществам и дает информацию об изменениях в составе лишь кристаллических веществ, то можно предположить на основании существенного увеличения интенсивности рефлексов YFeO_3 даже после исчезновения гексагональной фазы, что другим фазовым превращением, происходящем в образце при термообработке, является переход рентгеноаморфного ортоферрита иттрия или близкого к нему по составу предшественника в ромбический ортоферрит иттрия ($am\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$).

Для определения характера взаимосвязи трансформаций указанных фаз в процессе термообработки было произведено определение мольных долей каждого из компонентов образца в зависимости от продолжительности изотермической выдержки. Для этого при исследовании методом рентгеновской дифрактометрии было произведено введение в каждый из исследуемых образцов внутреннего эталона, в качестве которого была выбрана кубическая модификация кремния. Результирующий мольный состав образцов, определенный из рентгеновских дифрактограмм и мессбауэровских спектров представлен на рисунке 5.2.6.

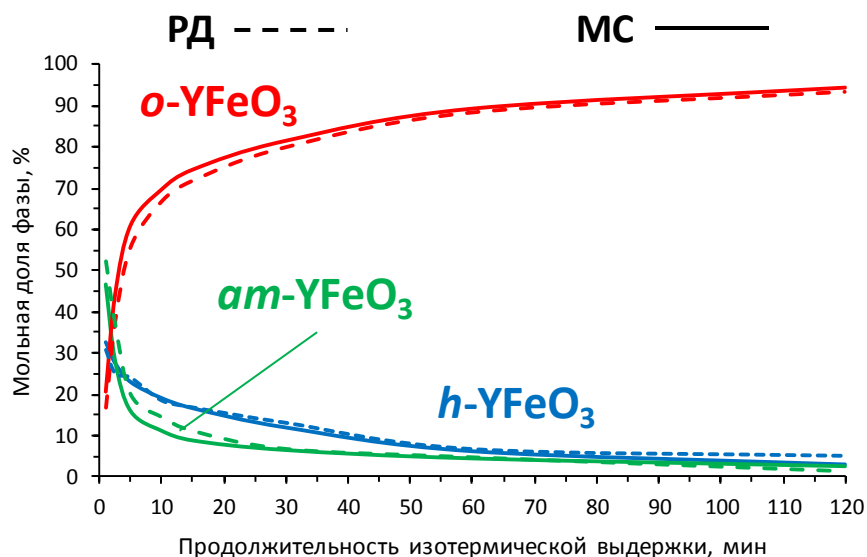


Рисунок 5.2.6 Мольные составы образцов в зависимости от продолжительности изотермической выдержки при 750°C. Сплошная линия – данные мёссбауэровской спектроскопии, пунктирная линия – данные рентгеновской дифрактометрии.

Полученные различными методами данные об изменении мольных составов образцов в пределах погрешности их определения совпадают. Незначительные отличия, наблюдаемые на графике зависимостей, по-видимому, связаны с тем, что определение доли аморфного YFeO_3 в образце методом рентгеновской дифрактометрии является косвенным и вносит дополнительную погрешность в конечный результат. Совпадение результатов, полученных двумя независимыми методами подтверждает сделанное ранее заключение, что формирование ортоферрита иттрия при термической обработки рентгеноаморфного прекурсора происходит как из аморфной фазы YFeO_3 , так и из гексагональной модификации ортоферрита иттрия, которая формируется в тех случаях, когда в образце существуют пространственные ограничения, обусловленные пористой наноструктурой композита (см. раздел 5.1).

На основании данных мёссбауэровской спектроскопии исследованных образцов были определены характерные для каждой из модификации характеристики мёссбауэровских спектров, сравнение которых с данными литературы приведены в таблице 5.2.2

Таблица 5.2.2 Характеристики мёссбауэровских спектров различных модификаций ортоферрита иттрия

Модификация YFeO_3	Изомерный сдвиг IS, мм/с	Квадрупольное расщепление QS, мм/с	Эффективное магнитное поле H_{eff} Тл
<i>am</i> - YFeO_3	0.302* 0.30 [115]	1.024* 1.18 [115]	-
<i>h</i> - YFeO_3	0.301* 0.29 [115]	2.152* 2.13 [115]	-
<i>o</i> - YFeO_3	0.359* 0.357 [26]	0.006* 0.007 [26]	49.627* 49.9 [26]

* - данные представленной работы

Из сопоставление литературных данных [26,115] с данными полученными в этой работе следует их практически полное совпадение. Некоторым исключением является значение квадрупольного расщепления вещества в аморфном состоянии, что может быть связано с особенностями конкретных образцов, определяющихся методами их получения.

На основании данных рентгеновской дифрактометрии образцов, полученных термообработкой в режиме «отжиг-закалка» были рассчитаны средние размеры кристаллитов гексагональной и ромбической фаз ортоферрита иттрия в зависимости от продолжительности термообработки (рис. 5.2.7)

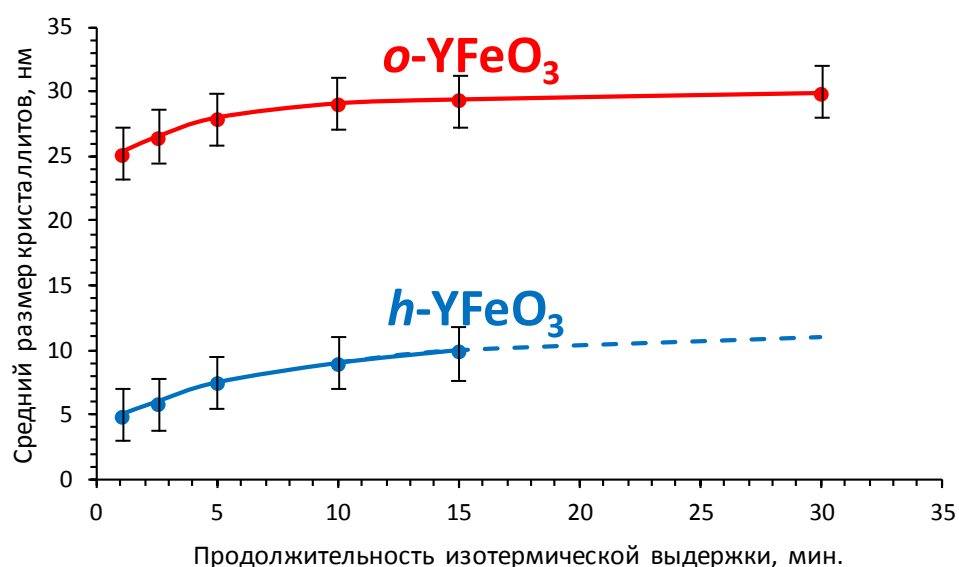


Рисунок 5.2.7 Средние размеры кристаллитов *o*-YFeO₃ и *h*-YFeO₃ в зависимости от продолжительности термообработки при 750°C

Согласно полученным данным средние размеры кристаллитов ромбического и гексагонального ортоферрита иттрия увеличиваются с ростом продолжительности изотермической выдержки от 25±3 нм до 30±3 нм и от 5±1 до 10±1 нм соответственно. Существенный рост среднего размера кристаллитов *h*-YFeO₃ наряду с незначительным увеличением среднего размера кристаллитов *o*-YFeO₃ может быть объяснен происходящим при этом фазовым переходом мелкодисперсных частиц гексагонального ортоферрита иттрия в ромбический, что может компенсировать укрупнение наночастиц *o*-YFeO₃ за счет перекристаллизации при высокой температуре.

На основании данных о фазовом составе термообработанных композиций был выбран образец, который был прокален при 750°C в течение 10 минут, с приблизительно равными количествами гексагональной и ромбической фаз YFeO₃ и с помощью программного обеспечения PM2K и данных рентгеновской дифрактометрии были определены распределения частиц *h*-YFeO₃ и *o*-YFeO₃ по размерам (рис. 5.2.8).

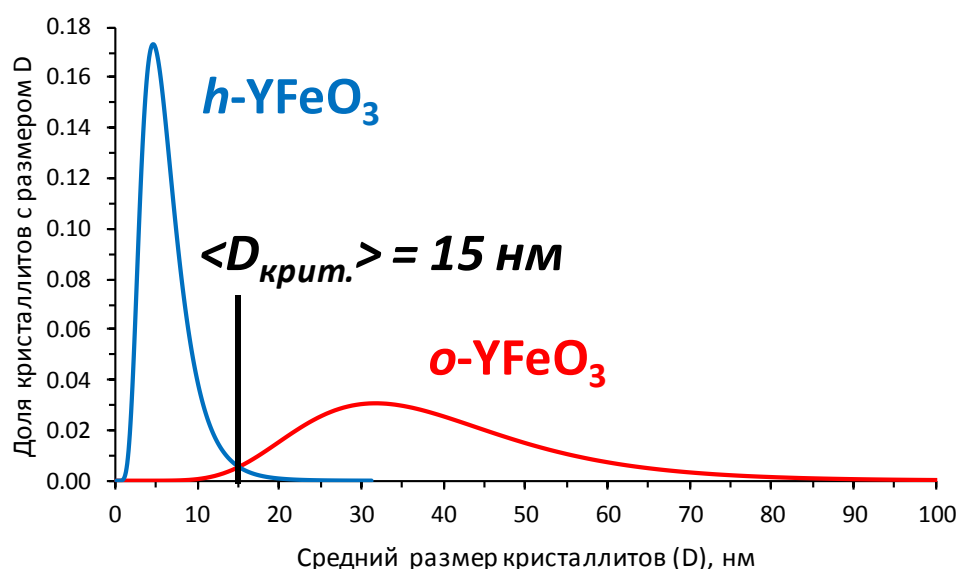


Рисунок 5.2.8 Распределение кристаллитов гексагонального и ромбического ортоферрита иттрия по размерам в образце, полученном при термообработке при 750°C в течение 10 минут

Полученные данные свидетельствуют о том, что гексагональная модификация ортоферрита иттрия обладает значительно более узким распределением кристаллитов по размерам чем ромбическая. Небольшая область, в которой пересекаются распределения двух кристаллитов при этом может рассматриваться как область размеров кристаллитов $h\text{-YFeO}_3$, в которой происходит переход ортоферрита иттрия из метастабильной структурной модификации в стабильную. Критический размер, при котором возможен указанный фазовый переход составляет 15 ± 2 нм. Таким образом было установлено, что инициирует фазовый переход $h\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$ размерный фактор, т.е. при достижении наночастицами $h\text{-YFeO}_3$ некоторого критического размера (~ 15 нм) их дальнейшее существование в указанной структурной модификации становится невозможным ввиду слишком большой величины энергии Гиббса. Релаксация в системе происходит через трансформацию наночастицы ортоферрита иттрия в ромбическую структурную модификацию. Следует отметить, что наличие небольшой доли частиц $o\text{-YFeO}_3$ с размерами около 15 нм свидетельствует, что механизм трансформации $h\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$ может быть более сложным, чем

просто переход наночастицы с размерами около 15 нм из гексагональной модификации в ромбическую. Например, этот переход может осуществляться вследствие переноса вещества от наночастиц со структурой метастабильной фазы $h\text{-YFeO}_3$ к частицам равновесной фазы $o\text{-YFeO}_3$. Потенциально возможно и ориентированное срастание нескольких наночастиц $h\text{-YFeO}_3$ с размерами меньше 15 нм с образованием короткоживущего агрегата кристаллитов $h\text{-YFeO}_3$ с размерами значительно большими, чем 15 нм и быстрого превращения этого агрегата кристаллитов в кристаллит со структурой $o\text{-YFeO}_3$.

На основании обобщения полученной информации химических, фазовых и дисперсных превращениях в продуктах глицин-нитратного горения при их термической обработке предложен механизм формирования ортоферрита иттрия, схематическое изображение которого представлено на рисунке 5.2.9.

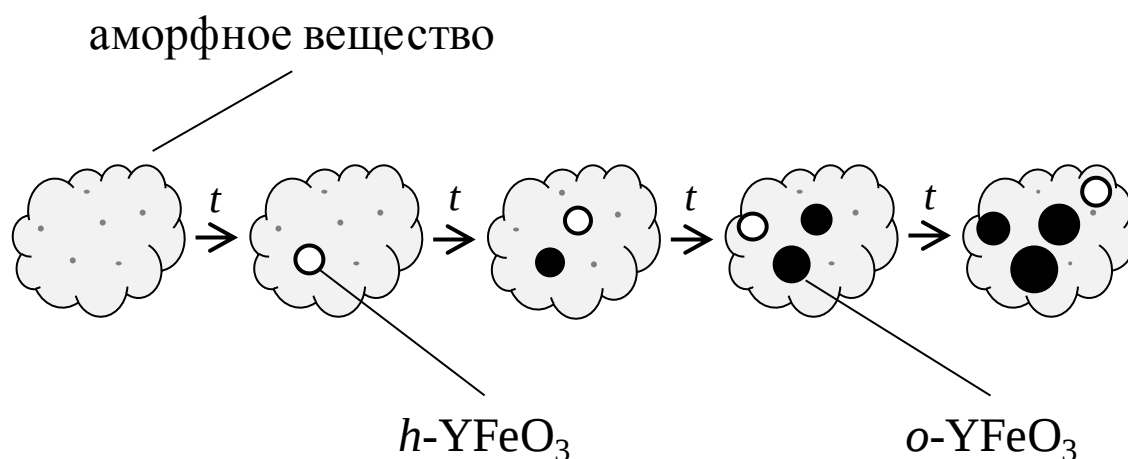


Рисунок 5.2.9 Схематическое изображение процесса формирования ортоферрита иттрия при термической обработке рентгеноаморфного продукта глицин-нитратного горения

Согласно представленному механизму на первом этапе эволюции системы при термической обработке происходит формирование мелкодисперсных нанокристаллов гексагонального ортоферрита иттрия, которые затем увеличиваются в размерах за счет переноса вещества от аморфного вещества к наночастицам $h\text{-YFeO}_3$ и за счет процессов перекристаллизации и ориентированного срастания наночастиц $h\text{-YFeO}_3$ вплоть до критического размера

15 ± 2 нм. При дальнейшем увеличении размера нанокристаллов происходит переход структуры нанокристаллита из гексагональной в ромбическую модификацию. Дальнейшая термическая обработка композиции ведет лишь к увеличению среднего размера кристаллитов α - YFeO_3 , что и объясняет широкое распределение его нанокристаллов по размеру (см. рис. 5.2.8).

Морфологические особенности композиций на основе наноструктурированного ортоферрита иттрия до и после термообработки представлены на микрофотографиях (рис. 5.2.10), которые получены с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

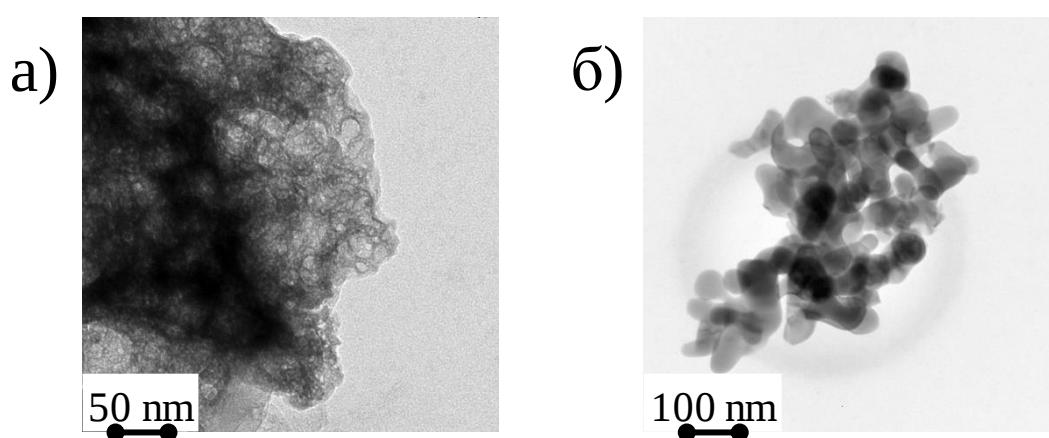


Рисунок 5.2.10 Просвечивающая электронная микроскопия образца, полученного в результате глицин-нитратного горения при $G/N = 4.2$ (а) и затем термически обработанного в режиме «отжиг-закалка» при 750°C в течение 120 минут (б)

Результаты просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о полном изменении исходной пористой наноструктуры образца при его термической обработке на состоящую из изометрических и сильно агломерированных наночастиц, которая является характерной для наноматериалов, получаемых термической обработкой композиций различного химического состава на воздухе.

Таким образом, показана возможность формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия с гексагональной и ромбической структурой при термической обработке рентгеноаморфных продуктов горения. Установлено, что в этом случае

образование нанокристаллов той или иной структурной модификации ортоферрита иттрия зависит не столько от режима температурной обработки, сколько от наличия или отсутствия структурного подобия предзародышевых образований в прекурсор и формирующихся фаз ортоферрита иттрия. Определены мёссбауэровские характеристики (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) этих предзародышевых образований, гексагонального и ромбического ортоферрита иттрия. На основании анализа дисперсного состава кристаллических фаз ортоферрита иттрия установлен размерный критерий устойчивости гексагональной модификации ортоферрита иттрия – 15 ± 2 нм, по достижении которого нанокристалл $h\text{-YFeO}_3$ трансформируется в $o\text{-YFeO}_3$. Полученные результаты позволяют осуществлять направленный синтез порошков на основе нанокристаллов ортоферрита иттрия с заданным фазовым, дисперсным и морфологическим составом и осуществлять прогнозирование устойчивости композиций на основе гексагонального ортоферрита иттрия.

5.3 Гидротермальный синтез

В основе гидротермального метода синтеза оксидных веществ лежит явление повышения растворимости в воде малорастворимых соединений при повышенных давлении и температуре. Особенно сильное повышение растворимости наблюдается при переходе гидротермального раствора в суперкритический флюид, т.е. при температурах выше критической точки. Это приводит к активизации массопереноса за счет ускорения диффузии компонентов в системе, что способствует более быстрому формированию продуктов синтеза и при значительно более низких температурах по сравнению с твердофазным синтезом из смеси порошков или из исходных составов, полученных золь-гель методом, или при использовании каких-либо других методов, базирующихся на принципах быстропротекающих твердофазных химических реакциях [264]. Структурные особенности полученных при гидротермальном синтезе веществ и их морфология зачастую оказываются уникальными и не могут быть воспроизведены с помощью

других методов получения оксидных веществ, прежде всего наноструктурированных [240,241,243,244,265–267].

При гидротермальном синтезе наночастиц оксидов различной природы особое внимание необходимо уделять предыстории веществ, подвергаемых гидротермальной обработке – прекурсоров – особенности химического и структурного состава которых во многом определяют результат синтеза [16,142,213,268]. В настоящее время для получения фазово-однородных наноструктурированных сложных оксидов активно используются методы получения исходных веществ, основывающиеся на так называемом «молекулярном смешении» компонентов системы. Реализованное посредством совместного осаждения компонентов, заменой растворителя в системе или ряда других растворных методов, молекулярное смешение позволяет получать высокоомогенные исходные вещества, в которых два или более компонента оказываются равномерно распределены в реакционной системе. Высокая однородность полученных таким образом исходных композиций на стадии гидротермальной обработки приводит к облегчению массопереноса компонентов системы друг к другу и формированию высокоомогенного целевого продукта с минимальными примесями других фаз. Помимо этого, такое расположение компонентов в исходной композиции позволяет получать высокодисперсные и слабоагломерированные сложнооксидные частицы за счет снижения температуры и продолжительности термообработки. Вместе с тем, как указывалось, например в [264], только однородности исходной композиции на атомарном уровне может быть недостаточно для протекания реакции в высокоскоростном режиме – необходимо еще структурное подобие предзародышевых образований и формирующихся из них новых фаз.

Несмотря на очевидные преимущества гидротермального метода синтеза по сравнению с другими методами (прежде всего, по сравнению с твердофазным синтезом), существуют некоторые сложности при его использовании, особенно в тех случаях, когда химические свойства компонентов реакционной системы существенно различаются. Так в рамках исследуемой системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

существуют трудности, связанные с получением гомогенной исходной композиции с заданным стехиометрическим составом. На стадии прямого соосаждения гидроксидов железа (III) и иттрия раствором аммиака или щелочи выпадение соответствующих осадков происходит отдельно при равномерном повышении pH раствора. Это определяется большим различием в значениях pH начала и окончания осаждения гидроксидов железа (III) и иттрия, величины которых представлены в таблице 5.3.1.

Таблица 5.3.1 pH осаждения гидроксидов железа (III) и иттрия при 25°C [269]

Гидроксид	pH начала осаждения	pH полного осаждения
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.3	4.1
$\text{Y}(\text{OH})_3$	6.8	8.3

Для увеличения однородности формирующегося осадка и предотвращения раздельного осаждения указанных гидроксидов может использоваться метод так называемого «обратного соосаждения». В этом случае раствор солей железа (III) и иттрия по каплям добавляют в раствор аммиака или щелочи, что приводит к более однородному, чем в случае прямого осаждения выпадению смеси соответствующих гидроксидов. Стоит отметить, что данный метод не подходит для осаждения гидроксидов элементов, обладающих амфотерностью, поскольку в этом случае происходит активное растворение формирующегося осадка в избытке аммиака или щелочи. Таким образом в рамках данной работы для получения гомогенной железо- и иттрийсодержащей исходной композиции использовался метод обратного соосаждения гидроксидов.

Однако существенное различие в химических свойствах соединений железа и иттрия осложняет синтез не только при получении реакционной композиции, но и на стадии гидротермального синтеза наночастиц YFeO_3 при дегидратации смеси гидроксидов. На рисунке 5.3.1 представлены результаты расчета фазовых равновесий в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от давления и температуры, которые были проведены с использованием программного комплекса IVTANTHERMO [254].

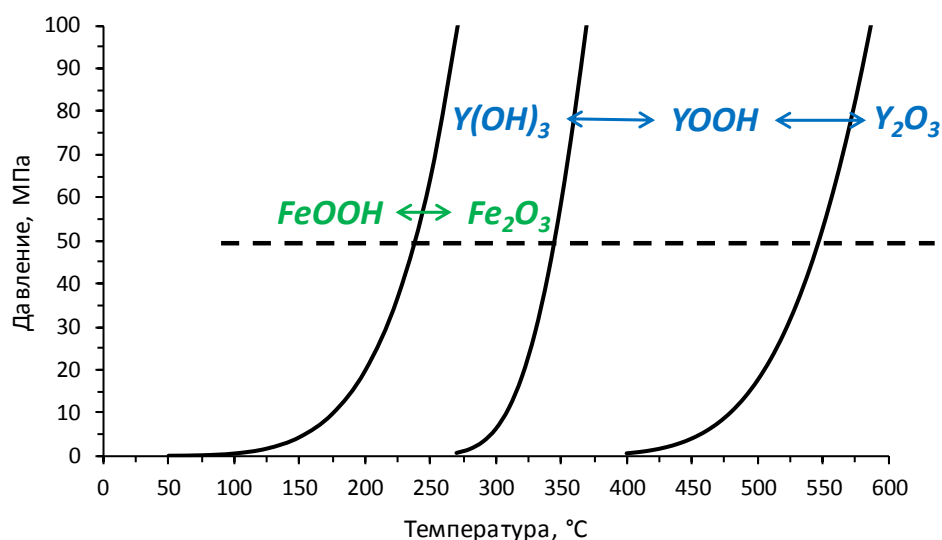
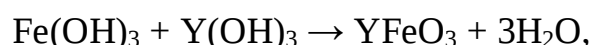


Рисунок 5.3.1 p - T фазовые диаграммы систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Пунктирной линией обозначено давление 50 МПа, которое использовалось при гидротермальном синтезе YFeO_3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы дегидратации гидроксидных соединений железа (III) и иттрия также происходят в существенно различных P - T областях (см. рис. 5.3.1). Так оксогидроксид железа при давлении 50 МПа разлагается до оксида уже при температуре $\sim 230^\circ\text{C}$, в то время как образование оксида иттрия происходит лишь при достижении температуры более 500°C . При этом формированию ортоферрита иттрия сопутствует процесс дегидратации гидроксидов железа и иттрия:



что в конечном счете определяет температуру образования YFeO_3 в гидротермальных условиях. Несмотря на то, что проведенные расчеты, результаты которых приведены на рис. 5.3.1, являются в некоторой степени условными (не учитывается структурный и дисперсный состав исходных веществ, а также взаимное влияние железо- и итрий-содержащих компонентов), они позволяют ориентировочно прогнозировать поведение системы в указанных условиях и предположить последовательность происходящих при этом превращений.

Смесь гидроксидов, полученная обратным соосаждением растворов нитратов железа (III) и иттрия аммиачным раствором (подробнее см. раздел 4.2), имеющая согласно результатам РСМА следующее соотношение катионов: Fe - 50.4 ат. %, Y - 49.6 ат. %, соответствует в пределах погрешности метода анализа химический составу, заданному по синтезу, т.е. соединению $YFeO_3$. Гидротермальной обработкой указанного прекурсора при давлении 50 МПа, продолжительности изотермической выдержки 3 часа и температурах 200, 250, 300, 350 и 400 °С была получена серия образцов, рентгеновские дифрактограммы которых приведены на рисунке 5.3.2.

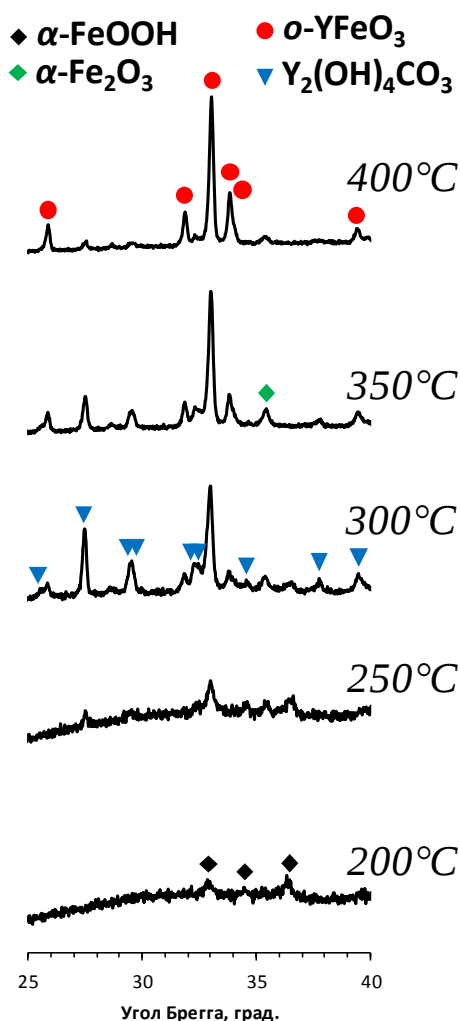


Рисунок 5.3.2 Результаты рентгеновской дифрактометрии продуктов гидротермальной обработки гидроксидного прекурсора при различных температурах, давлении 50 МПа и продолжительности изотермической выдержки 3 часа

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии образцов при изменении температуры изотермической выдержки в системе наблюдается ряд химических превращений. Так при температуре 200°C единственной кристаллической фазой является $\alpha\text{-FeOOH}$, присутствие которого согласуется с результатами термодинамического расчета (рис. 5.3.1). При дальнейшем повышении температуры до 250°C и выше на рентгеновских дифрактограммах наблюдается появление рефлексов оксида железа (III) - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ромбического ортоферрита иттрия YFeO_3 , а также моноклинной модификации гидрокарбоната иттрия $\text{Y}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$, наличие которого в системе, по-видимому, связано с частичной карбонатизацией прекурсора на стадии соосаждения. Интенсивность рентгеновских рефлексов указанных фаз изменяется с увеличением температуры изотермической выдержки, что свидетельствует о протекании химических и фазовых превращений в системе. Их количественное описание, полученное на основании результатов количественного рентгенофазового анализа образцов, приведено на рисунке 5.3.3.

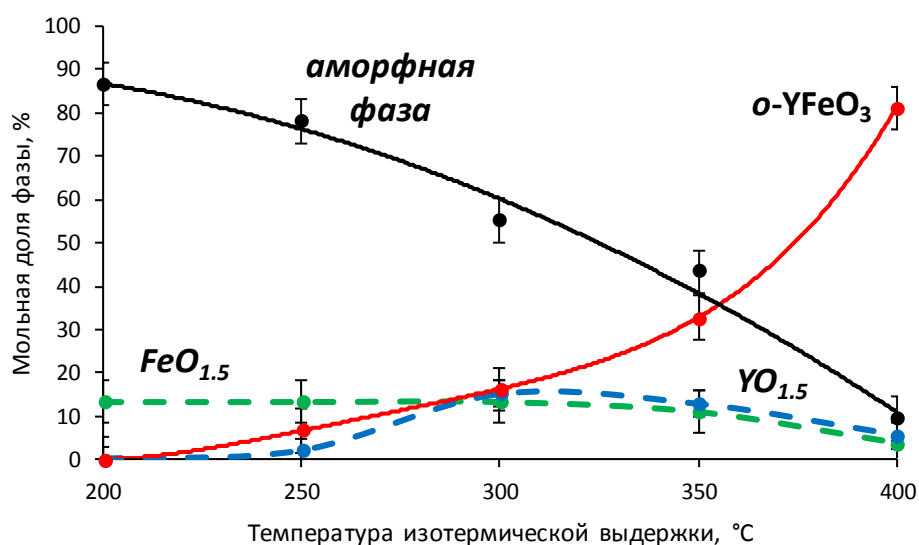


Рисунок 5.3.3 Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов в зависимости от температуры изотермической выдержки. Пунктирными линиями приведены

мольные доли железо- и иттрийсодержащих компонентов системы в пересчете на соответствующие оксиды

На основании результатов качественного и количественного рентгенофазовых анализов можно заключить, что исходные компоненты в реакционной композиции в начальный момент существуют в двух существенно различных состояниях. По-видимому, образование гидрокарбоната на стадии соосаждения приводит к нарушению гомогенности в системе и, как следствие, к раздельной кристаллизации части железосодержащих и иттрий-содержащих компонентов. В тоже самое время однородная часть прекурсора, которая остается рентгеноаморфной на протяжении гидротермальной обработки образует ромбический ортоферрит иттрия без кристаллизации заметного количества промежуточных фаз. Подобное поведение системы может быть связано с наличием в исходной композиции относительно устойчивых наногетерогенных структур, содержащих гидроксиды железа (III) и иттрия, которые при гидротермальной обработке подвергаются совместной дегидратации. Кристаллизация продуктов в этом случае может быть затруднена ввиду пространственного разграничения реагирующих компонентов. Косвенным подтверждением этого предположения являются результаты анализа зависимости размеров кристаллитов от температуры гидротермальной обработки, который проведен на основании уширения линий рентгеновской дифракции ортоферрита иттрия и исходных реагентов в пересчете на простые оксиды (рис. 5.3.4). Пересчет был проведен исходя из размеров кристаллитов гидрокарбоната иттрия и оксигидроксида железа, их мольных объемов и мольных объемов простых оксидов путем составления соответствующих пропорций.

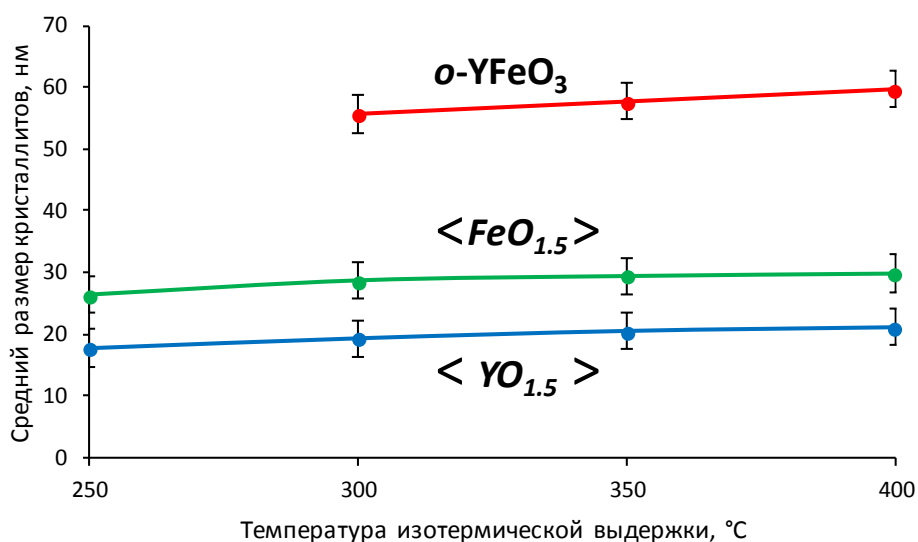


Рисунок 5.3.4 Размеры кристаллитов продуктов гидротермального синтеза в зависимости от температуры изотермической выдержки

Результаты анализа зависимости размеров кристаллитов от температуры гидротермальной обработки продуктов гидротермального синтеза свидетельствуют о незначительном увеличении средних размеров кристаллитов как продукта реакции (ортоферрита иттрия), так и исходных компонентов (в пересчете на простые оксиды) при изменении температуры от 250°C до 400°C. При сопоставлении полученных значений средних размеров кристаллитов ортоферрита иттрия и простых оксидов во всем исследованном температурном интервале было установлено, что формирование одной наночастицы YFeO_3 можно рассматривать как происходящее в среднем из двух частиц оксида железа (III) и двух частиц оксида иттрия указанных выше размеров. На основании данной закономерности было сделано предположение о том, что наногетерогенные кластеры в исходной композиции существуют в форме тетраэдрических агломератов железо- и иттрий-содержащих компонентов, которые при гидротермальной обработке образуют наночастицы ортоферрита иттрия без кристаллизации промежуточных фаз. Схематическое изображение предложенного механизма химических превращений при гидротермальной обработке соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия приведены на рисунке 5.3.5.

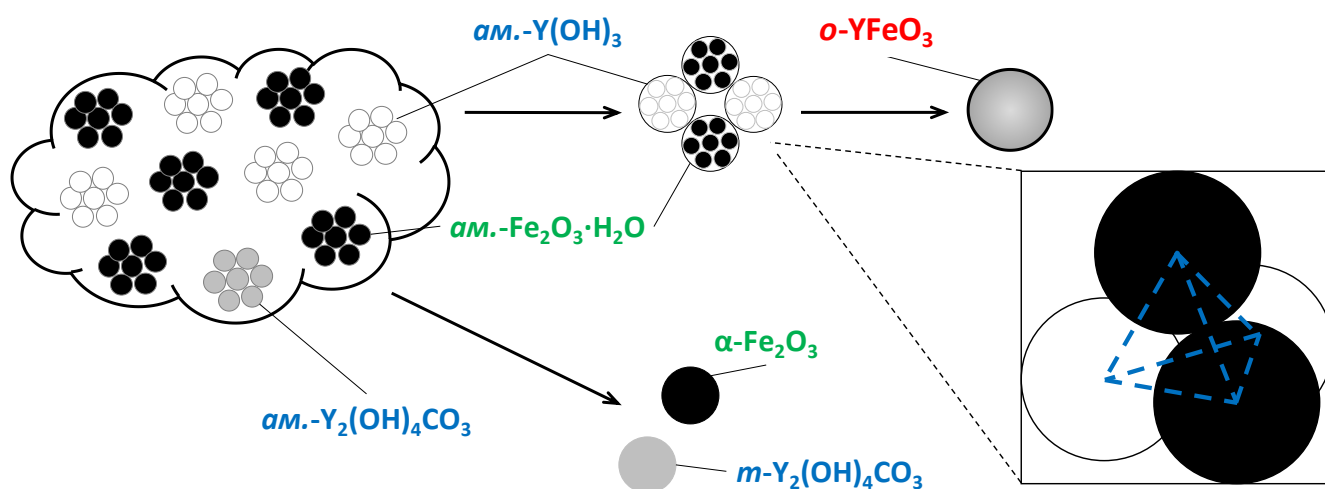


Рисунок 5.3.5 Схематическое изображение механизма формирования нанокристаллического YFeO_3 в гидротермальных условиях

Согласно приведенной выше схеме химическая и фазовая эволюция компонентов прекурсора в условиях гидротермальной обработки протекает по двум различным направлениям. Часть исходной композиции, гомогенность которой нарушается ввиду процессов карбонатизации на стадии соосаждения гидроксидов, при повышенных давлении и температуре претерпевает ряд превращений, приводящих к отдельной кристаллизации железосодержащего компонента (преимущественно в форме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и иттрий-содержащего компонента (в форме моноклинного $\text{Y}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$). Другая высокоомогенная часть гидроксидного прекурсора при воздействии гидротермальных условий постепенно теряет воду и впоследствии формирует наночастицы ромбического ортоферрита иттрия. В данном случае, железо- и иттрий-содержащие компоненты находятся в форме наногетерогенных тетраэдрических агломератов, особенности расположения компонентов в которых препятствуют кристаллизации отдельных фаз и приводит напрямую к формированию нанокристаллов ромбического ортоферрита иттрия.

Морфологические особенности наноструктурированного ортоферрита иттрия, полученного методом гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, были исследованы с использованием сканирующей электронной

микроскопии для образца, выдержанного при 400°C и 50 МПа в течение 3 часов (рис. 5.3.6).

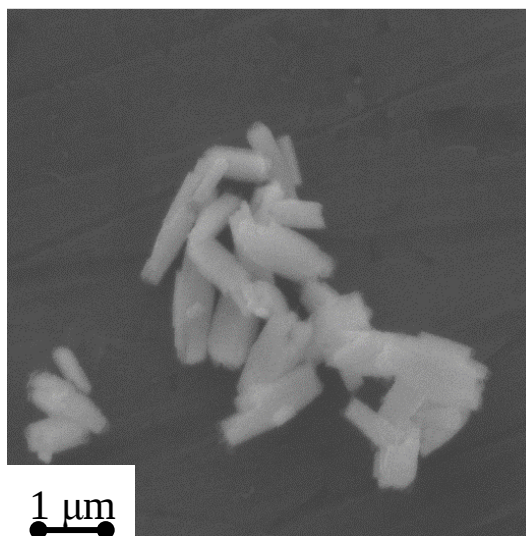


Рисунок 5.3.6 СЭМ микрофотография ромбического YFeO_3 , полученного методом гидротермального синтеза (400°C, 50 МПа, 3 ч)

Микрофотография композиции, полученной в указанных выше условиях, свидетельствует о том, что ортоферрит иттрия преимущественно представлен частицами стержневидной формы, для которой характерно существенное преобладание длины стержней над двумя другими размерами. Сопоставление данных рентгеновской дифрактометрии о размерах кристаллитов YFeO_3 (средний размер кристаллитов $\sim 50\text{-}60$ нм) с данными СЭМ о размерах частиц YFeO_3 позволяет предположить, что последние представляют собой агломераты сросшихся нанокристаллов. Формирование последних в форме квазимонокристаллического сростка нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ происходит посредством их срастания, схематично изображенного на рис. 5.3.7.

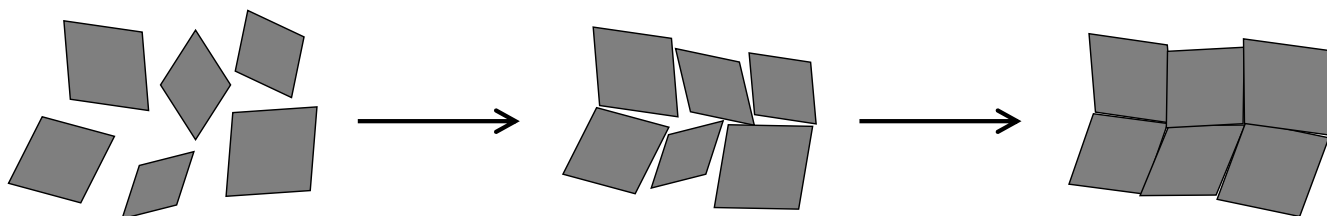


Рисунок 5.3.7 Схема срастания наночастиц $o\text{-YFeO}_3$ в квазимонокристаллический сросток.

По-видимому, срастание в этом случае носит несовершенный характер, что отражается на эффективном среднем размере кристаллитов, который не превышает 60 нм, несмотря на микрометровую длину большинства стержневидных частиц по результатам СЭМ. Одним из результатов такого срастания является довольно широкое распределение по размерам и форме стержневидных частиц ортоферрита иттрия. Причина такого поведения системы при гидротермальном синтезе, который, в общем случае, характеризуется возможностью получения мелкодисперсных, слабо агломерированных наночастиц с узким распределением по размерам, может заключаться в использовании сравнительно высоких температур обработки (вплоть до 400°C), необходимой для дегидратации иттрий-содержащих компонентов системы.

Таким образом методом гидротермального синтеза из соосажденных гидроксидов были получены нанокристаллы $o\text{-YFeO}_3$ со средним размером кристаллитов около 55 ± 5 нм. Показано, что формирование ортоферрита иттрия в этом случае происходит при дегидратации гидроксидного прекурсора и не сопровождается кристаллизацией промежуточных фаз. Установлено, что формирующиеся нанокристаллы $o\text{-YFeO}_3$ в гидротермальных условиях склонны к агломерации и срастанию с образованием квазимонокристаллических сростков, чему способствует сравнительно высокая температура гидротермальной обработки ($350\text{--}400^\circ\text{C}$), необходимая для полной дегидратации иттрийсодержащего компонента прекурсора и следующего за ней процесса образования ортоферрита иттрия. Полученные результаты свидетельствуют о определяющем вкладе различной химической природы компонентов реакционной системы на ее фазовую

и морфологическую эволюцию в условиях гидротермальной обработке соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия.

5.4 Термообработка соосажденных гидроксидов

Полученные в результате соосаждения гидроксидов железа (III) и иттрия композиции могут быть использованы для получения наночастиц ортоферрита иттрия не только путем его гидротермальной обработки, но и при прокаливании в умеренном температурном режиме на воздухе. В этом случае процесс получения наноструктурированных оксидов обладает существенными преимуществами по сравнению с описанными ранее методами, такими как простота и широкая возможность варьирования условий синтеза (температура и продолжительность изотермической выдержки, атмосфера и режим отжига и т.д.), а, следовательно, и возможность варьирования параметров продукта синтеза. В рамках данной работы далее будут рассмотрены процессы формирования наночастиц ортоферрита иттрия при прокаливании соосажденных гидроксидов железа и иттрия в воздушной среде в режиме «отжиг-закалка».

В основе исследования указанных процессов лежит сопоставление и анализ результатов синхронного термического анализа в режиме ДСК-ТГ (рис. 5.4.1) и результатов высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 5.4.2), которые были проведены в температурном интервале от 25 до 900°C. Согласно полученным данным при термической обработке соосажденных компонентов происходит последовательность химических и фазовых превращений, которые можно сгруппировать в следующие области:

1. 25-300°C – область активного удаления воды из образца. Широкие и интенсивные эндотермические эффекты с максимумами при 142 и 256°C, сопровождающиеся большими потерями массы на ТГ-кривой соответствуют удалению физически сорбированной и структурной воды из образца соответственно.

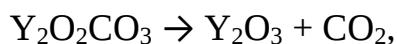
2. $300-400^{\circ}\text{C}$ – область разложения гидроксокарбоната иттрия. Как было показано ранее в разделе 5.3 при соосаждении гидроксидов одним из побочных продуктов процесса соосаждения является $\text{Y}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$. Малоинтенсивный эндотермический эффект с максимумом при 379°C , сопровождающейся незначительной потерей массы в интервале температур $300-400^{\circ}\text{C}$ таким образом соответствует разложению указанного соединения, которое происходит по реакции:



При этом стоит отметить, что ни процессы удаления воды из образца, ни процесс разложение гидроксокарбоната иттрия никак не отображаются на картине рентгеновской дифракции, согласно которой образец рентгеноаморфен вплоть до температуры 500°C (рис. 5.4.2).

3. $520-560^{\circ}\text{C}$ – область кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как было показано ранее в разделе 5.3, частичная карбонатизация на стадии приготовления исходной композиции приводит не только к формированию карбонатных соединений иттрия, но и к нарушению гомогенности распределения компонентов в смеси, что приводит к кристаллизации ромбоэдрического оксида железа (III) (рис. 5.4.2).

4. $600-800^{\circ}\text{C}$ – область разложения оксикарбоната иттрия $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Оксикарбонат иттрия, образовавшийся в результате разложения гидроксокарбоната иттрия $\text{Y}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$, при повышении температуры до 600°C подвергается разложению, которое протекает по реакции:



что также подтверждается данными работы [262]. Указанный эндотермический процесс с максимумом при 617°C сопровождается потерей массы образца, которая происходит в интервале температур от 600 до 800°C , что может быть связано с кинетическим фактором протекания процесса разложения. Как и в случае с разложением гидроксокарбоната иттрия, разложение оксикарбоната иттрия никак не отражается на картине рентгеновской дифракции образца.

5. $780-820^{\circ}\text{C}$ – область кристаллизации $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$. Несмотря на то, что формирование оксида иттрия при разложении оксокарбоната иттрия начинается при 600°C , его кристаллизация становится возможной только после полного разложения указанного соединения, что сопровождается экзотермическим пиком на ДСК-кривой (рис. 5.4.1) и появлением соответствующих рефлексов $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ на рентгеновской дифрактограмме (рис. 5.4.2).
6. $680-720^{\circ}\text{C}$ и $800-840^{\circ}\text{C}$ – области формирования ортоферрита иттрия из гомогенной части исходной композиции и из продуктов ее частичной карбонатизации, соответственно.

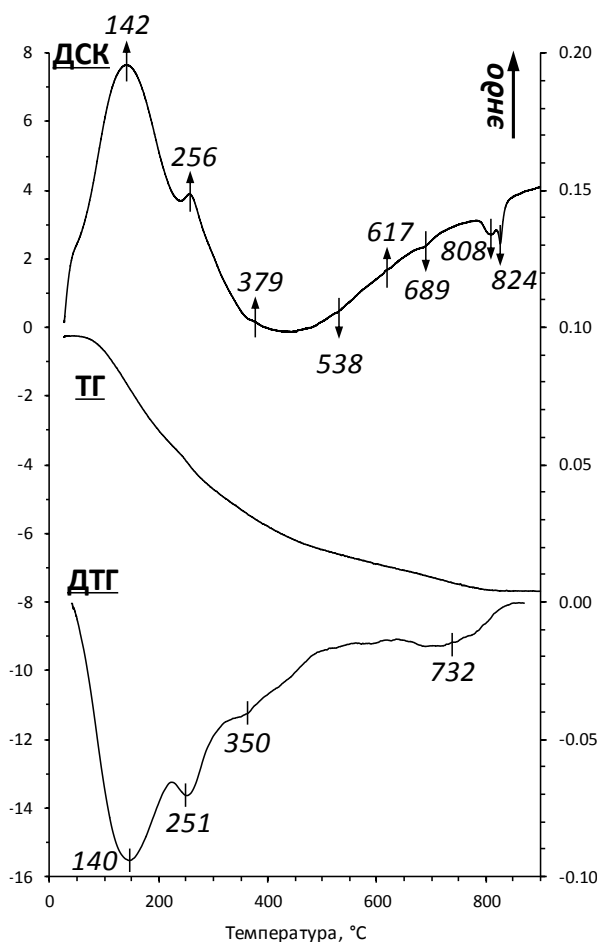


Рисунок 5.4.1 Синхронный термический анализ гидроксидного прекурсора

В результате сопоставления результатов синхронного термического анализа (рис. 5.4.1) и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 5.4.2)

установлено, что формирование ортоферрита иттрия в условиях термической обработки соосажденных гидроксидов возможно двумя путями. Первый и основной процесс – образование $YFeO_3$ из рентгеноаморфной смеси гидроксидов, которому отвечает экзотермический рефлекс с максимумом при 689°C – происходит без заметной кристаллизации промежуточных фаз и приводит к формированию основной части ортоферрита иттрия, что было также показано в работе [26]. Второму процессу, обусловленному протеканием частичной карбонатизации исходной композиции, соответствует экзотермический эффект с максимумом при 824°C и убыванием доли фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ на рентгеновской дифрактограмме, наряду с увеличением рефлексов фазы ортоферрита иттрия.

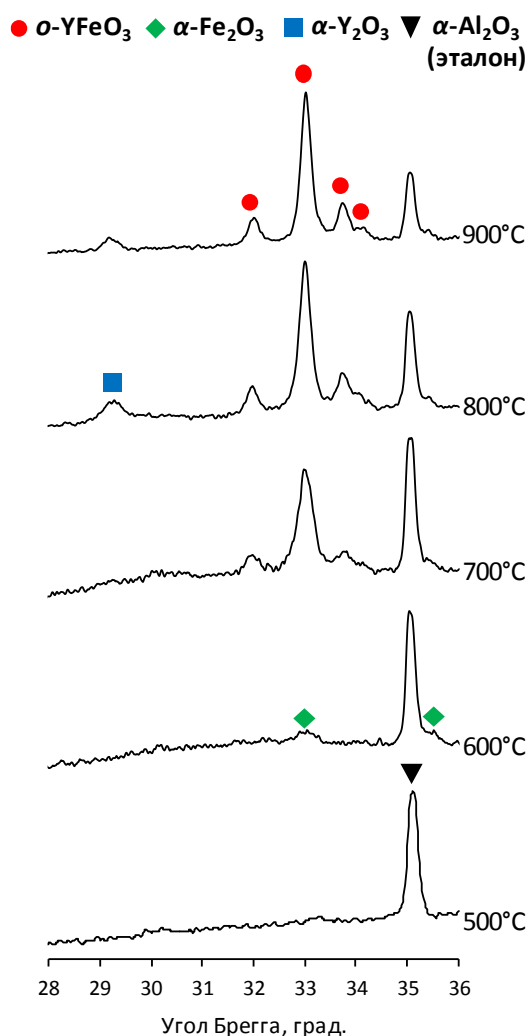


Рисунок 5.4.2 Дифрактограммы, полученные методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при повышении температуры обработки исходной

рентгеноаморфной композиции. Продолжительность изотермической выдержки при каждой температуре до начала съемки дифрактограммы - 15 мин.

Таким образом, было установлено, что образование ортоферрита иттрия в рассматриваемых условиях протекает в двух существенно различающихся по температуре интервалах. Сравнительно невысокая температура формирования YFeO_3 (689°C) в данном случае по-видимому связана с высокой однородностью исходной композиции, которая облегчает транспорт реагентов и таким образом процесс образования ортоферрита иттрия лимитируется исключительно необходимостью трансформационных перестроек в веществе. В случае формирования YFeO_3 из продуктов карбонатизации веществ в исходной композиции помимо необходимости транспорта реагентов друг к другу также существует необходимость образования оксида иттрия из оксокарбоната, который в целом завершается лишь к 800°C , что и обуславливает сравнительно высокую температуру образования ортоферрита иттрия по второму механизму при 824°C , т.е. при температуре соизмеримой с температурой образования феррита иттрия из смеси простых оксидов ($\sim 900^\circ\text{C}$) [32,35].

На основании результатов высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии были рассчитаны мольные доли компонентов системы в зависимости от температуры изотермической выдержки, которые представлены на рисунке 5.4.3.

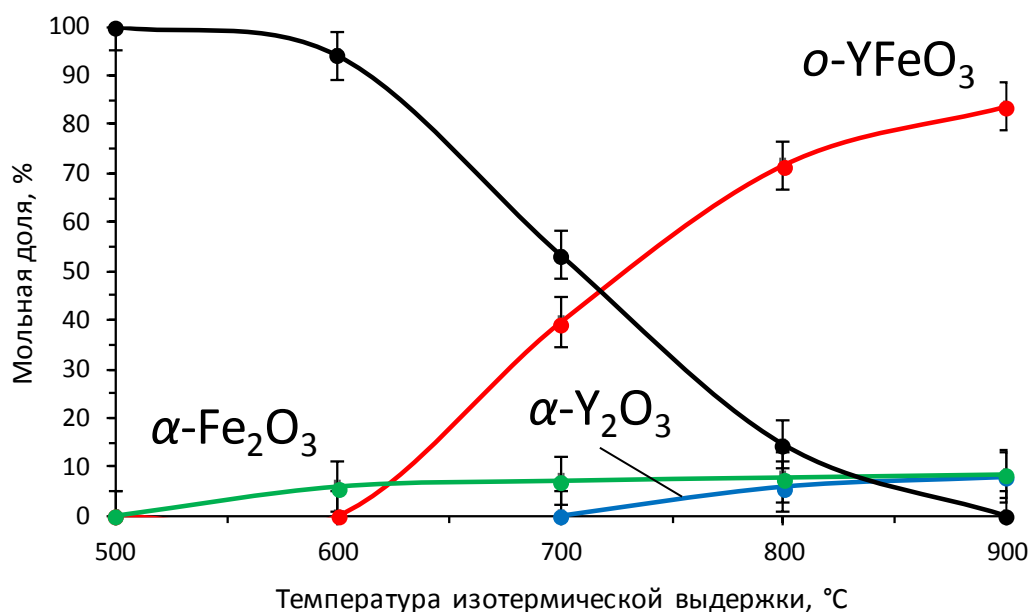


Рисунок 5.4.3 Фазовый состав композиции в зависимости от температуры изотермической выдержки

Полученные результаты свидетельствуют о равенстве мольных долей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ в образце, что косвенно подтверждает сделанное ранее заключение о единой природе их происхождения вследствие карбонатизации исходного прекурсора. Помимо этого, изменения фазового состава композиции однозначно указывает на то, что формирование ортоферрита иттрия при термической обработке исходной композиции происходит преимущественно из рентгеноаморфной фазы, а образование кристаллических фаз оксидов железа (III) и иттрия носит побочный характер.

На рисунке 5.4.4 представлена зависимость средних размеров кристаллитов компонентов исследуемой композиции, рассчитанные по уширению линий рентгеновской дифракции, в зависимости от температуры изотермической выдержки.

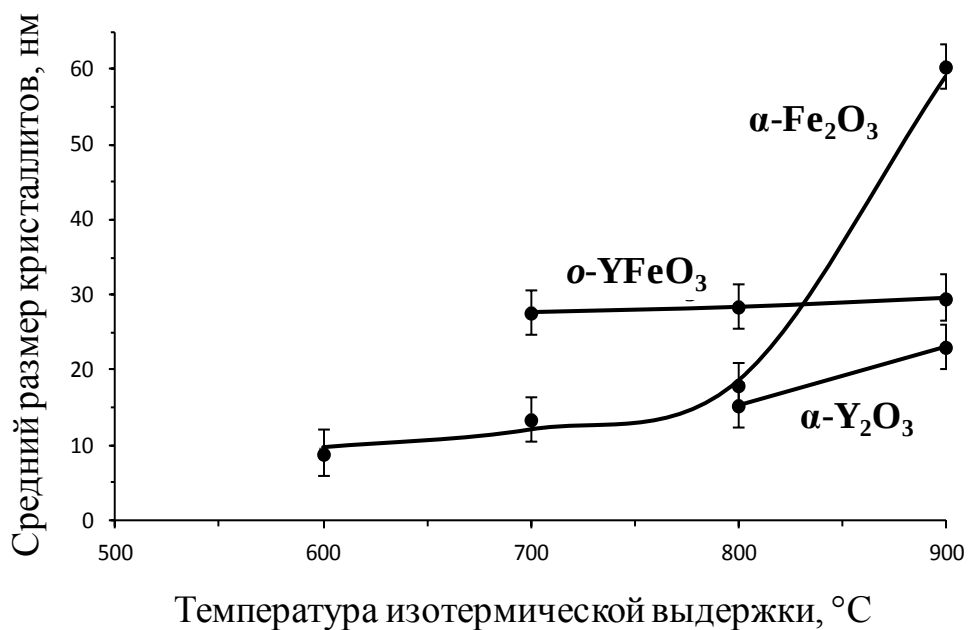


Рисунок 5.4.4 Средние размеры кристаллитов компонентов исследуемой композиции в зависимости от температуры термообработки

Полученные результаты (рис. 5.4.4) свидетельствуют о незначительном изменении средних размеров кристаллитов ортоферрита иттрия в процессе термообработки, который в среднем оказался равным 30 ± 3 нм, что свидетельствует о затрудненном массопереносе в системе, который может быть связан с наличием значительного количества других фаз в образце. Похожая ситуация наблюдается с α -Y₂O₃, средний размер кристаллитов которого незначительно изменяется от 14 ± 2 до 21 ± 2 нм при изменении температуры от 800 до 900°C соответственно. В отличие от YFeO₃ и Y₂O₃ температурная зависимость средних размеров кристаллитов α -Fe₂O₃ носит более сложный характер. Так в температурном интервале 500-800°C кристаллиты оксида железа (III) увеличиваются в размерах незначительно - от 10 ± 1 до 16 ± 2 нм. Однако при достижении температуры 900°C их средний размер резко возрастает до практически 60 ± 5 нм, что, по-видимому, связано с приближением к температуре плавления двумерной неавтономной фазы, которая для оксида железа (III) находится в области 900-1000°C [270]. Достижение указанной температуры приводит к интенсификации процессов перекристаллизации вещества и как следствие - к значительному росту среднего размера кристаллитов.

Таким образом, на основании исследованных физико-химических превращений, происходящих в системе на основе гидроксидов железа (III) и иттрия при их термической обработке на воздухе, был установлен механизм формирования наночастиц ортоферрита иттрия, схематическое изображение которого представлено на рисунке 5.4.5.

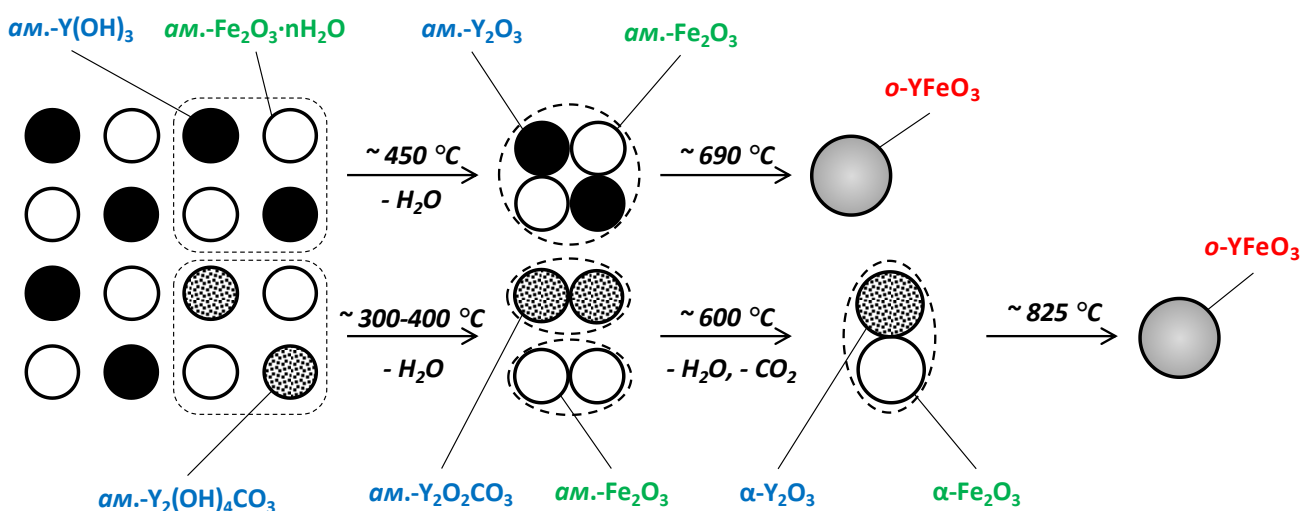


Рисунок 5.4.5 Схема формирования наночастиц ортоферрита иттрия при термической обработке соосажденных гидроксидов

Согласно представленной схеме, формирование фазовой неоднородности в системе происходит уже на стадии соосаждения гидроксидов, что впоследствии приводит к разветвлению процесса формирования ортоферрита иттрия на два направления. Первое и основное направление – формирование наночастиц o-YFeO₃ из гомогенной части исходной композиции путем последовательной дегидратации, которая заканчивается к 450-500°C. Этот процесс растянут по температуре от 25 до 500°C и происходит без кристаллизации заметного количества промежуточных фаз. Процесс завершается образованием и кристаллизацией ортоферрита иттрия, наблюдающимися при температуре около 700°C. Второе, сателлитное направление химических и фазовых превращений, непосредственно связано с эволюцией продуктов частичной карбонатизации исходной композиции, которые вследствие нарушения ее однородности испытывают превращения и кристаллизуются независимо друг от друга. Подробно указанная последовательность превращений

была описана выше. Однако стоит отметить, что при формировании ортоферрита иттрия по второму направлению, лимитирующим фактором является образование простых оксидов железа (III) и иттрия, которое заканчивается при температуре около 800°C, что обуславливает более высокую температуру формирования целевого продукта - YFeO_3 , составляющую 825°C. В результате описанных физико-химических превращений происходит образование наночастиц ортоферрита иттрия, морфология которых по результатам просвечивающей электронной микроскопии представлена на рисунке 5.4.6.

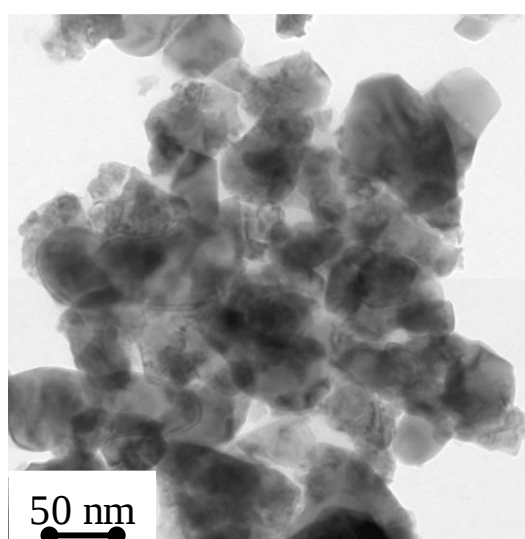


Рисунок 5.4.6 ПЭМ микрофотография YFeO_3 , полученного термической обработкой соосажденных гидроксидов

Результаты ПЭМ свидетельствуют о получении наночастиц YFeO_3 изометрической формы без четкой огранки с заметным распределением частиц по размерам и сильной агломерацией наночастиц. Описанные особенности морфологического строения наночастиц характерны для оксидных наноструктур, получаемых термической обработкой на воздухе веществ различной химической природы (см. раздел 5.2).

Таким образом показана возможность получения нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ при термической обработке соосажденных гидроксидов на воздухе со средним размером кристаллитов 30–40 нм. Как и в случае гидротермального синтеза

образование нанокристаллов ортоферрита иттрия происходит при дегидратации прекурсора и не сопровождается кристаллизацией промежуточных фаз. Температура образования $o\text{-YFeO}_3$ в данном случае находится в том же температурном интервале, что и для случая термообработки продуктов глицин-нитратного горения и составляет около 700°C . Как и в случае гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, термообработка гидроксидов на воздухе помимо основного процесса – формирования ромбического ортоферрита иттрия – приводит к образованию продуктов частичной карбонатизации гидроксидного прекурсора, однако это направление является нежелательным, поскольку приводит к необходимости термообработки композиции при температуре выше 800°C для удаления карбонатных производных оксида иттрия и последующего формирования $o\text{-YFeO}_3$.

В результате проделанной работы исследованы особенности формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия в условиях гидротермального синтеза, глицин-нитратного горения, термической обработки соосажденных гидроксидов и рентгеноаморфных продуктов горения. Показано, что нанокристаллы ромбического ортоферрита иттрия могут быть получены каждым из рассмотренных методов, в то время как нанокристаллы метастабильной модификации ортоферрита иттрия формируются лишь в условиях пространственных ограничений, когда размер кристаллитов ортоферрита в силу особой морфологии композиции не могут превышать значения 15 ± 2 нм, которое является верхней границей размерного фактора устойчивости кристаллов $o\text{-YFeO}_3$. Кроме того в зависимости от метода и условий получения также меняется морфология и размер нанокристаллов ортоферрита иттрия от изометрической ($D(o\text{-YFeO}_3) = 25\text{-}35$ нм) в случае термической обработки прекурсоров различного состава до пластинчатой ($D(o\text{-YFeO}_3) = 25\text{-}40$ нм, $D(h\text{-YFeO}_3) = 8\text{-}15$ нм) для случая глицин-нитратного горения и стержневидной ($D(o\text{-YFeO}_3) \sim 55$ нм) при гидротермальном методе синтеза. Температура формирования $o\text{-YFeO}_3$ при термообработке прекурсоров различного химического состава лежит в диапазоне температур $650\text{-}750^\circ\text{C}$, в то время как при гидротермальном синтезе она не

превышает 350-400°C. В случае глицин-нитратного горения определение температуры в зоне реакции затруднительно, но в качестве нижнего предела температуры образования α -YFeO₃ можно рассматривать диапазон 550-650°C. Стоит отметить, что для всех рассмотренных случаев получения нанокристаллов YFeO₃ за исключением глицин-нитратного синтеза фазовый состав продуктов, их структура, средний размер кристаллитов и их морфология определяются химической предысторией и особенностями микроструктуры (при термообработке продуктов глицин-нитратного горения) предшественника в большей степени, чем режимом термической обработки. Только в случае получения нанокристаллов ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного синтеза режим протекания процесса (т.е. режим горения) является главным фактором, определяющим состав и параметры продуктов реакции. Однако в этом случае реализующийся режим горения находится в прямой зависимости от окислительно-восстановительного состава исходного реакционного раствора, т.е. от соотношения G/N . Таким образом установленные закономерности и механизмы формирования нанокристаллов ромбического и гексагонального ортоферрита иттрия позволяют путем гибкого варьирования условий и методов синтеза, а также состава исходной реакционной среды, осуществлять направленный синтез нанокристаллов YFeO₃ с заданным фазовым, дисперсным и морфологическим составом. Результаты исследования функциональных свойств существенно различающихся по морфологии и среднему размеру нанокристаллов α -YFeO₃ на примере магнитных свойств приведены в следующей главе.

6. Магнитные свойства нанокристаллов YFeO₃

Одно из наиболее перспективных применений материалов на основе наноструктурированного ортоферрита иттрия непосредственно связано с его магнитными свойствами. Однако, как было показано в разделе 4, эти свойства могут в значительной степени изменяться в зависимости от морфологии, дисперсности и степени агломерированности рассматриваемых нанообъектов.

Поэтому особый интерес представляет исследование влияния указанных факторов на магнитные свойства наноструктурированного YFeO_3 . В данной работе нанокристаллы ортоферрита иттрия были получены четырьмя методами, существенно различающимися как по химической предыстории реагентов, так и по условиям их дальнейшей обработки. В таблице 6.1 приведены использованные методы и режимы синтеза наноструктурированного ортоферрита иттрия.

Таблица 6.1 Методы и условия получения наноструктурированного YFeO_3

Образец	Метод синтеза	Температура, °C	Давление, атм.	Продолжительность термообработки
1	Термическая обработка продуктов глицин- нитратного синтеза	800	1	15 мин.
2	Глицин- нитратный синтез	~ 1000	1	~ 1-2 сек.
3	Гидротермальный синтез	400	500	3 ч.
4	Термическая обработка продуктов соосаждения	900	1	15 мин.

Полученные таким образом композиции представляют собой однофазный продукт - ромбический ортоферрит иттрия, о чем свидетельствуют результаты рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.5.1):

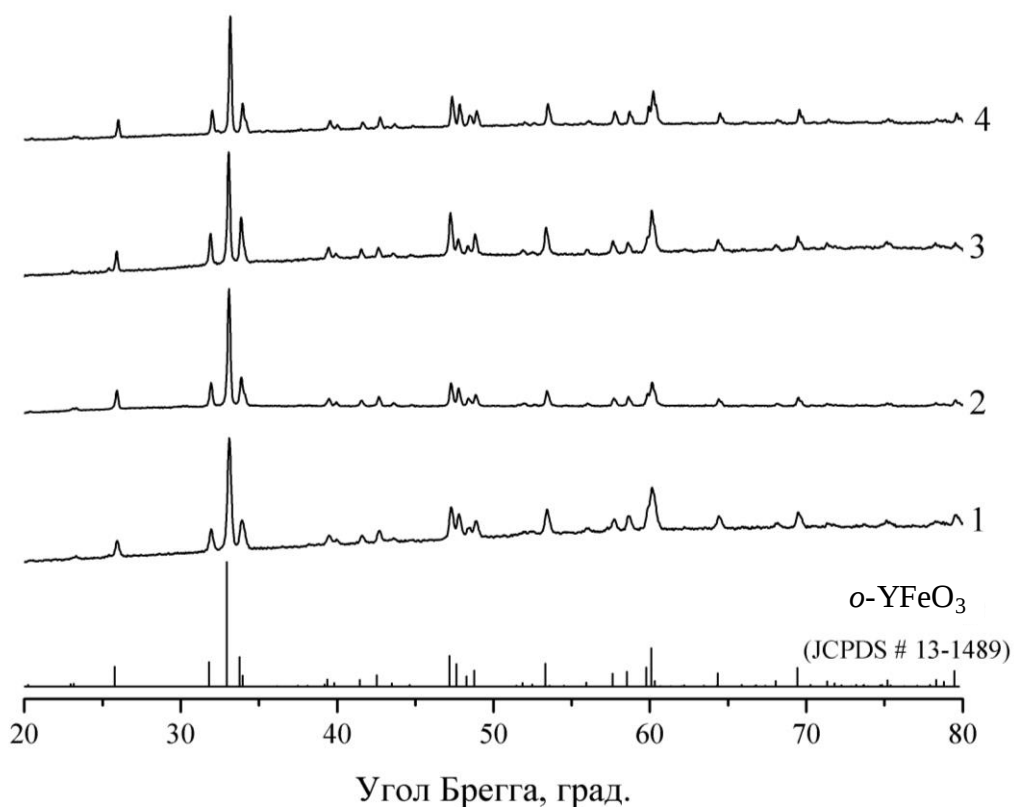


Рисунок 6.1 Рентгеновская дифрактограмма порошков на основе ортоферрита иттрия. Обозначение образцов аналогично представленному в таблице 6.1

На основании данных об уширении линий рентгеновской дифракции было установлено, что средний размер кристаллитов полученных наночастиц ортоферрита иттрия меняется в ряду образцов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ и лежит в пределах от 30 до 60 нм в зависимости от метода и условий их получения. Помимо этого, полученные наночастицы YFeO_3 , как было показано с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 5.5.2), обладают существенно различающимися морфологическими особенностями.

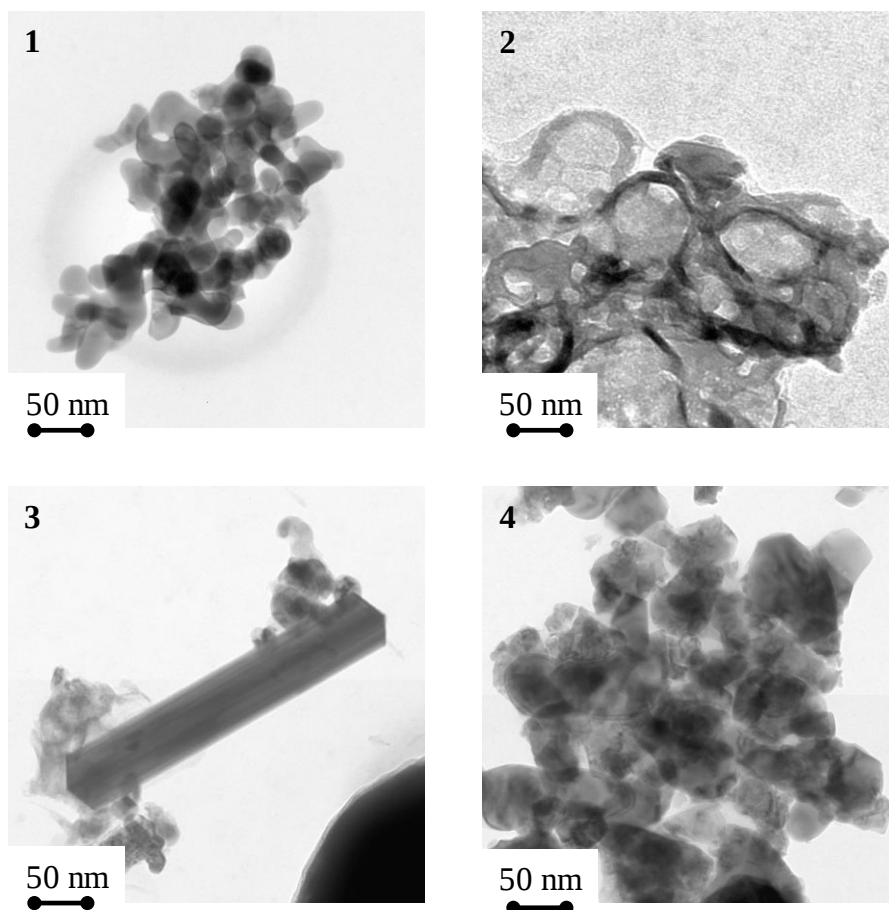


Рисунок 6.2 Микрофотографии (данные просвечивающей электронной микроскопии) наноструктурированного ортоферрита иттрия, полученного различными методами. Нумерация микрофотографий и нумерация образцов аналогична (см. табл. 6.1)

Так наночастицы ортоферрита иттрия, полученные прокаливанием продуктов глицин-нитратного синтеза и соосажденных гидроксидов и (образцы 1 и 4 соответственно), обладают изометричной формой и сильно агломерированы. Ортоферрит иттрия, полученный прямым глицин-нитратным синтезом структурирован в виде пенообразной композиции (рисунок 6.2 (#2)), стенки пор которой представляют собой нанокристаллические пластинки YFeO_3 . В условиях гидротермального синтеза формируются преимущественно стержневидные наночастицы, характерная форма которых представлена на рисунке 6.2 (#3).

Полученные таким образом данные о морфологических и дисперсных особенностях полученного наноструктурированного ортоферрита иттрия были сведены в таблицу 6.2.

Таблица 6.2 Условия получения, состав и морфология наноструктурированного ортоферрита иттрия

Образец	Метод получения	Элементный состав (Fe:Y), ат. %	Морфология наночастиц и характеристический размер	Средний размер кристаллитов, нм
1	Термическая обработка продуктов ГНС (G/N = 4.2) на воздухе при 800°C в течение 15 мин.	51:49	Изометричная 36±5 нм (23)**	29±3
2	Прямой глицин-нитратный синтез G/N = 2.4	52:48	Пластинчатая диаметр 39±4 нм (9)** толщина 11±2 нм (9)**	41±5
3	Гидротермальный синтез из соосажденных гидроксидов при 400°C, 50 МПа в течение 3 ч.	51:49	Стержневидная диаметр (31-73)±5 нм (7)** длина (1.0-3.5)±0.5 мкм (7)**	49±5
4	Термическая обработка соосажденных гидроксидов на воздухе при 900°C в течение 15 мин.	50:50	Изометричная 64±8 нм (17)	58±6

Примечания:

* средний размер кристаллитов определялся по данным рентгеновской дифракции (расчет по формуле Шеррера);

** значение в круглых скобках () соответствует количеству наночастиц на микрофотографиях (см., например, рис. 6.2), по которому проводилась усредненная оценка характеристических размеров частиц.

Магнитные петли гистерезиса описанных выше образцов наноструктурированного ортоферрита иттрия с существенно различающимися морфологией и размерами нанокристаллов YFeO_3 были получены с использованием вибрационной магнитометрии, результаты которой при 4 и 300K приведены на рисунке 6.3

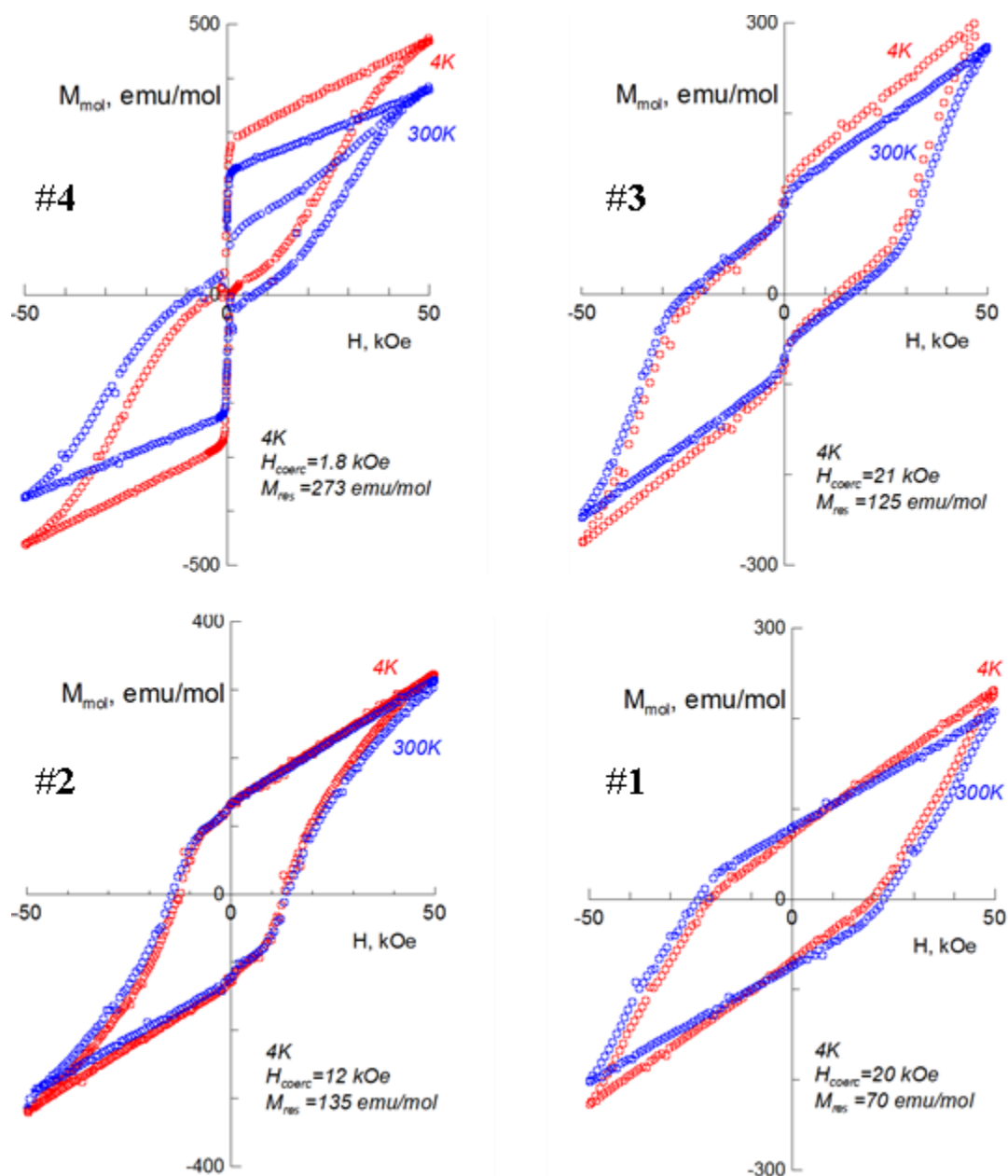


Рисунок 6.3 Петли магнитного гистерезиса при 4 и 300K образцов YFeO_3 , полученных в различных условиях. Обозначение образцов аналогично представленному в таблице 6.1

Согласно полученным данным для всех образцов наблюдается совпадение формы кривых гистерезиса, снятых при 4 и 300К. Однако петли, полученные при комнатной температуре характеризуются более низкими значениями остаточной намагниченности и большими значениями коэрцитивной силы, чем кривые гистерезиса, снятые при более низкой температуре. Наиболее отчетливо это различие наблюдается для образца #4, полученного термической обработкой соосажденных гидроксидов. Помимо этого, стоит отметить характерную особенность также присущую кривым гистерезиса всех исследованных образцов, которая связана с различием восходящей и нисходящей ветвей. При возрастании приложенного поля намагниченность возрастает плавно и скорость ее подъема постепенно снижается. Однако при движении от максимального приложенного поля (50 кОе) в сторону его уменьшения намагниченность образцов уменьшается практически линейно и заканчивается ее резким падением, что наиболее ярко проявляется также для образца #4. Подобное поведение петли гистерезиса образцов ортоферрита иттрия ранее наблюдалось в работе [216] и было объяснено присутствием в образце нескольких магнитных фаз. Однако в нашем случае, согласно результатам рентгеновской дифрактометрии (рисунок 6.1), все исследованные образцы являются однофазными и подобное объяснение наблюдаемых явлений исключено. Таким образом наблюдаемые кривые намагничивания относятся исключительно к ромбическому ортоферриту иттрия. Ранее в работах [271–273] был экспериментально обнаружен процесс индуцированной полем спиновой переориентации в YFeO_3 , который состоит в плавном вращении антиферромагнитного вектора в плоскости $x - z$ от кристаллографической оси a к оси c . Учитывая этот факт, можно предположить, что восходящая и нисходящая ветви петель гистерезиса отражают процесс намагничивания магнитоупорядоченных фаз с антиферромагнитным вектором параллельным оси a и оси c соответственно. Таким образом в ортоферрите иттрия возможна реализация как магнито жесткой так и магнито мягкой фаз. В случае, когда приложенного магнитного поля недостаточно для возникновения спиновой переориентации, кривые намагничивания проявляются в виде привычной

прямоугольной петли гистерезиса, связанной с движением доменных границ в образце. Примеры аналогичных петель для ортоферрита иттрия представлены, например, в работах [27,156].

Стоит отметить, что нанокристаллы ортоферрита иттрия могут проявлять не только слабый антиферромагнетизм, но также заметный парамагнетизм. Для всех исследованных образцов было получено приблизительно одинаковое значение магнитной восприимчивости (χ) равной 0.004 едм/(моль·Ое), которое определялось по линейному участку спада намагниченности (рисунок 6.3). Кривые намагничивания, полученные при 4К и скорректированные на значение $M_{para} = \chi \cdot H$, представлены на рисунке 6.4.

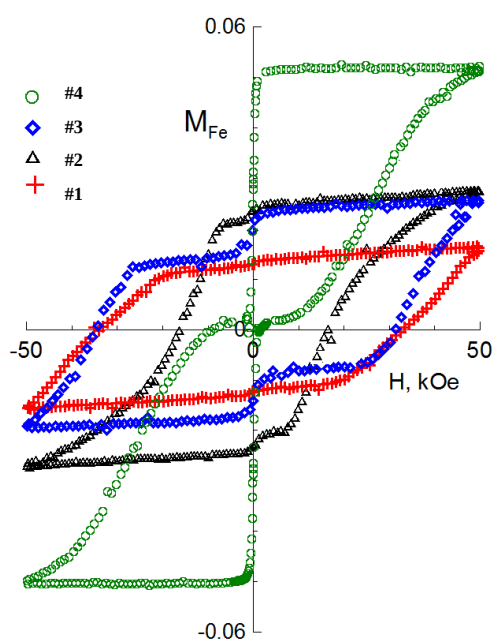


Рисунок 6.4 Магнитные петли гистерезиса нанокристаллов YFeO_3 , измеренные при 4К, за вычетом парамагнитной компоненты. Обозначение образцов аналогично представленному в таблице 6.1

Здесь ось ординат представляет собой магнитный момент (M_{Fe}), относящийся к иону железа и рассчитанный как $M_{Fe} = M_g \cdot M / N_A \cdot \mu_B$, где M_g – измеренная удельная намагниченность образца, M – молекулярная масса YFeO_3 , $N_A = 6.025 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро и $\mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20}$ Эрг·Гс⁻¹ – магнетон Бора. Максимальное значение

магнетизации, соответствующее компоненте слабого ферромагнетизма Fe подрешетки, полученное для исследованных образцов составило лишь $0.05\mu_B$ на ион железа. Учитывая, что магнитный момент иона Fe^{3+} (d^5) равен $5\mu_B$, был рассчитан угол наклона между Fe подрешетками, который оказался равным от $\alpha=2.5$ мрад для образца #1 до $\alpha=10$ мрад для образца #4. Полученные значения близки к известным литературным данным, представленным в работах [26,212].

Результаты, полученные в данной работе, позволяют проследить эволюцию формы петли гистерезиса в зависимости от размера кристаллитов $YFeO_3$, полученного различными методами. Так установлено, что чем меньше размер частиц $YFeO_3$, тем менее выражены эффекты, вызванные спиновой переориентацией. Эти эффекты наиболее ярко выражены для образца #4 с наибольшим размером кристаллитов $YFeO_3$, в то время как для образца #1 с наименьшим размером кристаллитов подобные эффекты практически не наблюдаются. Уменьшение размеров нанокристаллов $YFeO_3$ также сопровождается снижением величины остаточной намагниченности (M_{res}). Стоит также отметить, что коэрцитивная сила при уменьшении размеров нанокристаллов значительно увеличивается: для образца #4 с размером кристаллитов около 58 нм коэрцитивная сила составляет 1.9 кОе, в то время как для образца #1 с размеров нанокристаллов $YFeO_3$ около 29 нм она достигает 20 кОе. Помимо размерного эффекта существенный вклад в магнитные характеристики нанопорошков $YFeO_3$ также дает морфология и характер агрегированности составляющих их наночастиц. Так, например, коэрцитивная сила стержневидных (#3) и пластинчатых (#2) наночастиц $YFeO_3$ приблизительно равного размера отличаются практически вдвое. Эти данные свидетельствуют о том, что морфологические особенности наночастиц $YFeO_3$ в значительной степени определяют их магнитные характеристики, которые в данном случае изменяются в зависимости от характера взаимосвязи слабого ферромагнетизма и антиферромагнетизма в образце. Это приводит в случае наночастиц различной морфологии к различным соотношениям магнетокристаллического и доменного вкладов. Сделанное заключение также подтверждается результатами работы [212], авторы которого провели численное

моделирование петель намагничивания для различных комбинаций приложенного поля, легкой оси намагничивания и направления оси движения доменных границ и показали, что каждой ситуации соответствует различный магнитный отклик вещества.

Таким образом показано, что метод и условия синтеза оказывают определяющее влияние на морфологию, размер и агрегированность образующихся нанокристаллов ортоферрита иттрия. А эти параметры нанокристаллического вещества в свою очередь обуславливают функциональные характеристики веществ и материалов на их основе, в данном случае магнитные свойства нанопорошков на основе ортоферрита иттрия. Эта последовательность причинно-следственных связей позволяет проводить направленный синтез нанокристаллов ортоферрита иттрия с заданными функциональными характеристиками путем варьирования параметров синтеза и предыстории исходных композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследования особенностей формирования ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного горения определены границы глицин-нитратного соотношения G/N , в рамках которых возможно формирование как термодинамически стабильного $o\text{-YFeO}_3$, так и метастабильного $h\text{-YFeO}_3$ ($G/N = 1.2 - 3.0$), а в случае большого избытка глицина или нитратов в смеси ($G/N \geq 3.0$ и $G/N \leq 1.2$, соответственно) – рентгеноаморфных композиций на основе YFeO_3 .
2. Показано, что возможность формирования метастабильного $h\text{-YFeO}_3$ в условиях глицин-нитратного синтеза связана с особой нанопористой микроструктурой образующейся композиции, наличие пространственных ограничений в которой препятствуют росту частиц $h\text{-YFeO}_3$ и их трансформации в $o\text{-YFeO}_3$.
3. Определено ориентировочное значение размерного критерия устойчивости метастабильной гексагональной модификации ортоферрита иттрия – 15 ± 2 нм, при превышении которого нанокристаллы $h\text{-YFeO}_3$ трансформируются в термодинамически стабильную ромбическую модификацию ортоферрита иттрия.
4. Вследствие изучения особенностей формирования нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ в гидротермальных условиях, показано, что при гидротермальной обработке соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия формирование нанокристаллов YFeO_3 происходит при дегидратации гидроксидного прекурсора без образования промежуточных фаз.
5. Установлено, что в гидротермальных условиях формирующиеся нанокристаллы $o\text{-YFeO}_3$ претерпевают срастание с образованием квазимонокристаллического сростка наночастиц ортоферрита иттрия.
6. Показано, что при термической обработке соосажденных гидроксидов железа (III) и иттрия на воздухе формирование нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ происходит по двум механизмам. Первый механизм определяется процессом постепенной дегидратации гидроксидного предшественника, протекающим, как и в случае гидротермальной обработки, без кристаллизации заметного количества промежуточных кристаллических фаз и заканчивающийся при температуре около

690°C. Второй механизм формирования ортоферрита иттрия связан с частичной карбонатизацией гидроксидного прекурсора, которое препятствует образованию ортоферрита иттрия вплоть до температуры около 820°C и предваряется последовательным разложением ряда оксикарбонатов иттрия.

7. В результате исследования особенностей формирования нанокристаллов h - $YFeO_3$ и o - $YFeO_3$ при термической обработке рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения в условиях избытка глицина, показано, что, образование нанокристаллов гексагональной и ромбической модификации ортоферрита иттрия происходит из двух принципиально различных предшественников, находящихся в рентгеноаморфном прекурсор, что определяет направление, скорость и температуру эволюции фазового и дисперсного состава данной композиции.

8. На основании проведенного анализа зависимости магнитных свойств полученного o - $YFeO_3$ от среднего размера кристаллитов и их морфологии показано, что посредством изменения метода и условий формирования нанокристаллов ортоферрита возможно существенное варьирование его основных магнитных характеристик – коэрцитивной силы (от 2 до 21 кОе) и остаточной намагниченности (от 70 до 273 емн/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Science Direct [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com>.
2. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 474-500.
3. Karn B. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks / B. Karn., T. Kuiken, M. Otto // Environ. Health Perspect. – 2009. – V. 117. – № 12. – P. 1823–1831.
4. Lee J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations / J. Lee, S. Mahendra, P.J.J. Alvarez // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – № 7. – P. 3580–3590.
5. Vance M.E. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory / M.E. Vance, T. Kuiken, E.P. Vejerano, S.P. McGinnis, M.F. Hochella, D. Rejeski // J. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 1769–1780.
6. Serrao C.R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites, LnFe_2O_4 / C.R. Serrao, J.R. Sahu, K. Ramesha, C.N.R. Rao // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – № 1. – P. 16102.
7. Xu C. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles / C. Xu, Y. Yang, S. Wang, W. Duan, B. Gu, L. Bellaiche // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – № 20. – P. 205122.
8. Mahalakshmi S. Electrical Properties of Nanophase Ferrites Doped with Rare Earth Ions / S. Mahalakshmi, K. SrinivasaManja, S. Nithiyanantham // J. Supercond. Nov. Magn. – 2014. – V. 27. – № 9. – P. 2083–2088.
9. Белов К.П. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. – Москва: Наука. – 1965. – 320 с.
10. Мень А.Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. – Ленинград: Химия. – 1973. – 223 с.
11. Третьяков Ю.Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник. – Москва: Издательство МГУ. – 1973. – 200 с.
12. Олейников Н.Н. Ферриты. Эволюция химических материалов от порошка до керамики / Н.Н. Олейников // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1991. – Т. 26. – № 5. – С. 676–682.
13. Анциферов В.Н. Проблемы порошкового материаловедения. Часть IV. Материаловедение поликристаллических ферритов / В.Н. Анциферов, Л.М.

- Летюк, В.Г. Андреев, А.Н. Дубров, А.В. Гончар, В.Г. Костишин, А.И. Сатин. – Екатеринбург: Издательство УрО РАН. – 2004. – 395 с.
14. Числова И.В. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния / И.В. Числова, А.А. Матвеева, А.В. Волкова, И.А. Зверева // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 101-111.
 15. Tugova E.A. Formation Mechanism of GdFeO_3 Nanoparticles under the Hydrothermal Conditions / E.A. Tugova, I.A. Zvereva // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* – 2013. – V. 4. – № 6. – P. 851–856.
 16. Нгуен А.Т. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана / А.Т. Нгуен, И.Я. Миттова, О.В. Альмяшева, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 992-998.
 17. Тьен Н.А. Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц ортоферрита иттрия, полученного из водных растворов / Н.А. Тьен, И.Я. Миттова, О.В. Альмяшева // ЖПХ. – 2009. – Т. 82. – № 11. – С. 1915–1918.
 18. Nguyen A.T. Synthesis and the study of magnetic characteristic of nano $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ by co-precipitation method / A.T. Nguen, M.V. Knurova, T.M. Nguyen, V.O. Mittova, I.Ya. Mittova // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* – 2014. – V. 5. – № 5. – P. 692–702.
 19. Shafer M.W. Rare-Earth Polymorphism and Phase Equilibria in Rare-Earth Oxide-Water Systems / M.W. Shafer, R. Roy // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. – V. 42. – № 11. – P. 563–570.
 20. Tretyakov Y.D. Phase equilibria and thermodynamics of coexisting phases in rare-earth element-iron-oxygen systems. I. The cerium-iron-oxygen system / Yu.D. Tretyakov, V.V. Sorokin, A.R. Kaul, A.P. Erastova // *J. Solid State Chem.* – 1976. – V. 18. – № 3. – P. 253–261.
 21. Bottino C. Reaction diffusion in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ system / C. Bottino, M. Leoni, P. Nanni // *Acta Mater.* – 1997. – V. 45. – № 3. – P. 1213–1224.
 22. Kitayama K. Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100°C / K. Kitayama, M. Sakaguchi, Y. Takahara, H. Endo, H. Ueki // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – № 6. – P. 1933–1938.
 23. Cherepanov V.A. Phase equilibria and thermodynamic properties of oxide systems on the basis of rare earth, alkaline earth and 3d-transition (Mn, Fe, Co) metals. A short overview of / V. A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, N.E. Volkova, A. S. Urusov, T.V. Aksenova, E. Kiselev // *Chim. Techno Acta.* – 2015. – V. 2. – № 4. – P. 273–305.
 24. Li K. Modification of CeO_2 on the redox property of Fe_2O_3 / K. Li, M. Haneda, Z. Gu, H. Wang, M. Ozawa // *Mater. Lett.* – 2013. – V. 93. – P. 129–132.
 25. Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium / P. Perrot // *Ternary Alloy Syst.* / ed. G. Effenberg,

- S. Ilyenko. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. – 2009. – V. 11D5. – P. 1–18.
26. Mathur S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and investigations on its weak ferromagnetic behavior / S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G.F. Goya, W.L.M. Filho, T.S. Berquo // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – № 10. – P. 1906–1913.
 27. Zhang W. One-step synthesis of yttrium orthoferrite nanocrystals via sol–gel auto-combustion and their structural and magnetic characteristics / W. Zhang, C. Fang, W. Yin, Y. Zeng // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – V. 137. – № 3. – P. 877–883.
 28. Cortes-Escobedo C. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Prepared by Mechanochemical Synthesis from Different Iron Sources / C. Cortes-Escobedo, A.M. Bolarin-Miro, F.S.-D. Jesus, R. Valenzuela, E.P. Juarez-Camacho, I.L. Samperio-Gomez, S. Ammar // *Adv. Mater. Phys. Chem.* – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 41–46.
 29. Ali W.F.F.W. Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method / W.F.F.W. Ali, M. Othman, M.F. Ain, N.S. Abdullah, Z.A. Ahmad // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33. – № 7. – P. 1317–1324.
 30. Hook H.J. Phase Relations in the System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-YFeO}_3$ in Air / H.J. Hook // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1961. – V. 44. – № 5. – P. 208–214.
 31. Kaul A.R. Thermodynamic study of high-temperature stability of rare-earth orthoferrites / A.R. Kaul, V.K. Portnoy, Y.D. Tretyakov // *High Temp. Sci.* – 1977. – V. 9. – P. 61–70.
 32. Piekarczyk W. Dissociation pressure and Gibbs energy of formation of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and YFeO_3 / W. Piekarczyk, W. Weppner, A. Rabenau // *Mater. Res. Bull.* – 1978. – V. 13. – № 10. – P. 1077–1083.
 33. Сорокин В.В. Получение ферритов церия / В.В. Сорокин, Ю.Д. Третьяков, А.П. Ерастова, О.С. Зайцев // *Реферативный журнал “Химия”*. 1973. – Т. 15. – № 1. – С. 132.
 34. Третьяков Ю.Д. Физико-химические превращения при термической обработке ферритов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник. – Москва: Издательство МГУ. – 1973. – 320 с.
 35. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – Москва: Химия. – 1978. – 360 с.
 36. Chen Y. Synthesis YFeO_3 by salt-assisted solution combustion method and its photocatalytic activity / Y. Chen, J. Yang, X. Wang, F. Feng, Y. Zhang, Y. Tang // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2014. – V. 122. – № 2. – P. 146–150.
 37. Нгуен А.Т. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана / А.Т. Нгуен, И.Я. Миттова, О.В. Альмяшева, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров // *Физика и химия стекла*. – 2008. –

Т. 34. – № 6. – С. 992–998.

38. Нгуен А.Т. Получение и магнитные свойства нанокристаллов YFeO_3 / А.Т. Нгуен, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, О.В. Стогней, С.А. Солдатенко // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1392–1397.
39. Так Д.В. Влияние концентрации ионов Fe^{3+} на размер нанокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, полученных методом химического осаждения / Д.В. Так, В.О. Миттова, И.В. Федчук, И.Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 3. – № 3. – С. 42–48.
40. Гусаров В.В. Влияние поверхностного плавления на образование и рост нанокристаллов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Гусаров, Н.А. Ломанова // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – № 12. – С. 1999–2001.
41. Колесникова И.Г. Характеристики нанопорошков феррита иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в зависимости от условий их формирования / И.Г. Колесникова, Ю.В. Кузьмич // ЖНХ. 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 183.
42. White R.L. Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites / R.L. White // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – № 3. – P. 1061-1069.
43. Geller S. Crystal chemistry of the garnets / S. Geller // Zeitschrift für Krist. – 1967. – V. 125. – № 125. – P. 1–47.
44. Kimizuka N. A series of new compounds $\text{A}^{3+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A = Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) / N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada, T. Katsura // Solid State Commun. – 1974. – V. 15. – № 8. – P. 1321–1323.
45. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites / M. Pardavi-Horvath // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – V. 215–216. – P. 171–183.
46. Harris V.G. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites / H.G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S.D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P.V. Parimi, X. Zuo, C.E. Patton, M. Abe, O. Acher, C. Vittoria // J. Magn. Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – № 14. – P. 2035–2047.
47. Valenzuela R. Novel Applications of Ferrites / R. Valenzuela // Phys. Res. Int. – 2012. – V. 2012. – P. 1–9.
48. Marezio M. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites / M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1970. – V. 26/ – № 12. – P. 2008–2022.
49. Портной К.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. – Москва: Металлургия. – 1986. – 480 с.
50. Zhou Z. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites / Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 583. – P. 21–31.

51. Xu C. Prediction of a stable post-post-perovskite structure from first principles / C. Xu, B. Xu, Y. Yang, H. Dong, A.R. Oganov, S. Wang, W. Duan, B. Gu, L. Bellaiche // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – № 2. – P. 20101.
52. Petrov D. Lattice enthalpies of lanthanide orthoferrites LnFeO_3 / D. Petrov // *Acta Chim. Slov.* – 2015. – V. 62. – № 3. – P. 716–720.
53. Rao C.N.R. Chemical synthesis of solid inorganic materials / C.N.R. Rao // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1993. – V. 18. – № 1. – P. 1–21.
54. Parkin I.P. Alternative solid state routes to mixed metal oxides (LnCrO_3 , LnFeO_3) / I.P. Parkin, A.V. Komarov, Q. Fang // *Polyhedron.* – 1996. – V. 15 – № 18. – P. 3117–3121.
55. Robbins M. Preparation and properties of polycrystalline cerium orthoferrite (CeFeO_3) / M. Robbins, G.K. Wertheim, A. Menth, R.C. Sherwood // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1969. – V. 30. – № 7. – P. 1823–1825.
56. Ameta J. Synthesis and characterization of CeFeO_3 photocatalyst used in photocatalytic bleaching of gentian violet / J. Ameta, A. Kumar, R. Ameta, V.K. Sharma, S.C. Ameta // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2009. – V. 6. – № 2. – P. 293–299.
57. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 / S. Geller, E.A. Wood // *Acta Crystallogr.* – 1956. – V. 9. – № 7. – P. 563–568.
58. Johnsson M. Crystallography and chemistry of perovskites. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials / M. Johnsson, P. Lemmens. New York: Wiley. – 2007. P. – 1–11.
59. Breard Y. Investigation of bixbyite type scandium oxides involving a magnetic cation / Y. Breard, H. Fjellvag, B. Hauback // *Solid State Commun.* – 2011. – V. 151. – № 3. – P. 223–226.
60. Kawamoto T. Room-Temperature Polar Ferromagnet ScFeO_3 Transformed from a High-Pressure Orthorhombic Perovskite Phase / T. Kawamoto, K. Fujita, I. Yamada, T. Matoba, S.J. Kim, P. Gao, X. Pan, S.D. Findlay, C. Tassel, H. Kageyama, A.J. Studer, J. Hester, T. Irifune, H. Akamatsu, K. Tanaka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 43. – P. 15291–15299.
61. Moruzzi V.L. Phase Equilibria in the System La_2O_3 -Iron Oxide in Air / V.L. Moruzzi, M.W. Shafer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1960. – V. 43. – № 7. – P. 367–372.
62. Schneider S.J. Solid state reactions involving oxides of trivalent cations / S.J. Schneider, R.S. Roth, J.L. Waring // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* – 1961. – V. 65A. – № 4. – P. 345–374.
63. Knížek K. Structure and physical properties of YCoO_3 at temperatures up to 1000 K / K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, B.C. Hauback, H. Fjellvag // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – № 21. – P. 214443.
64. Geller S. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet,

- $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ / S. Geller, M.A. Gilleo // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – V. 3. – № 1–2. – P. 30–36.
65. Watson R.E. Origin of Effective Fields in Magnetic Materials / R.E. Watson, A.J. Freeman // Phys. Rev. – 1961. – V. 123. – № 6. – P. 2027–2047.
 66. Kahn F.J. Ultraviolet Magneto-Optical Properties of Single-Crystal Orthoferrites, Garnets, and Other Ferric Oxide Compounds / F.J. Kahn, P.S. Pershan, J.P. Remeika // Phys. Rev. – 1969. – V. 186. – № 3. – P. 891–918.
 67. Fang M.H. Solid Phase Synthesis and Sintering Properties of Yttrium Iron Garnet / M.H. Fang, J.T. Huang, Z.H. Huang, Y.G. Liu, B. Jiang, P. Peng // Key Eng. Mater. – 2008. – V. 368–372. – P. 588–590.
 68. Opuchovic O. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites / O. Opuchovic, G. Kreiza, J. Senvaitiene, K. Kazlauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva // Dye. Pigment. – 2015. – V. 118. – P. 176–182.
 69. Laudise R.A. The Hydrothermal Crystallization of Yttrium Iron Garnet and Yttrium Gallium Garnet and a Part of the Crystallization Diagram $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{CO}_3$ / R.A. Laudise, J.H. Crockett, A.A. Ballman // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 202. – № 3. – P. 1958–1960.
 70. Vaqueir P. Annealing dependence of magnetic properties in nanostructured particles of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process / P. Vaqueir, A. Lopez, J. Rivas // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 169. – P. 56–68.
 71. Селиванова Т.И. Равновесное восстановление $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / Т.И. Селиванова, А.М. Балбашов, Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 216. – № 4. – С. 822–825.
 72. Селиванова Т.И. Восстановление $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в равновесных условиях при 800–1000С / Т.И. Селиванова, А.М. Балбашов, Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49. – № 4. – С. 867–870.
 73. Yamaguchi O. Formation and transformation of tetragonal $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / O. Yamaguchi, Y. Mukaida, A. Hayashida // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – V. 9. – P. 1314–1315.
 74. Ahn Y.S. Synthesis of yttrium iron garnet precursor particles by homogeneous precipitation / Y.S. Ahn, M.H. Han, C.O. Kim // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31. – № 16. – P. 4233–4240.
 75. Ristic M. Influence of synthesis procedure on the YIG formation / M. Ristic, I. Nowik, S. Popovic, I. Felner, S. Music // Mater. Lett. – 2003. – V. 57. – № 16–17. – P. 2584–2590.
 76. Huang B. The improvement of dispersibility of YIG precursor prepared via chemical coprecipitation / B. Huang, R. Ren, Z. Zhang, S. Zheng // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 558. – P. 56–61.

77. Так Д.В. Синтез, структура и магнитные свойства нанокристаллического $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) / Д.В. Так, В.О. Миттова, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 1. – С. 81.
78. Rashad M.M. Effect of synthesis conditions on the preparation of YIG powders via co-precipitation method / M.M. Rashad, M.M. Hessian, A. El-Midany, I.A. Ibrahim // J. Magn. Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – № 22. – P. 3752–3757.
79. Praveena K. Structural and magnetic properties of nanocrystalline $Y_3Fe_5O_{12}$ using co-precipitation method / K. Praveena, K. Sadhana, S. Srinath, S.R. Murthy // AIP Conf. Proc. – 2012. – V. 291. – P. 291–292.
80. Praveena K. Effect of pH on structural and magnetic properties of nanocrystalline $Y_3Fe_5O_{12}$ by aqueous co-precipitation method / K. Praveena, K. Sadhana, S. Srinath, S.R. Murthy // Mater. Res. Innov. – 2014. – V. 18. – № 1. – P. 69–75.
81. Zeng M. The Effect of Precipitate Agent in Co-Precipitation Synthesis $Y_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ Powders / M. Zeng, Y.H. Wang // Adv. Mater. Res. – 2013. – V. 750–752. – P. 479–483.
82. Skomski R. Nanomagnetism / R. Skomski // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 841–896.
83. Suchomski C. Room Temperature Magnetic Rare-Earth Iron Garnet Thin Films with Ordered Mesoporous Structure / C. Suchomski, C. Reitz, C.T. Sousa, J.P. Araujo, T. Brezesinski // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – № 12. – P. 2527–2537.
84. Callen E. Magnetostriction, Forced Magnetostriction, and Anomalous Thermal Expansion in Ferromagnets / E. Callen, H.B. Callen // Phys. Rev. – 1965. – V. 139. – № 2A. – P. A455–A471.
85. Parida S.C. Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets / S.C. Parida, S.K. Rakshit, Z. Singh // J. Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – № 1. – P. 101–121.
86. Manimuthu P. Multiferroic $Lu_3Fe_5O_{12}$ for magneto-dielectric applications / P. Manimuthu, M. Manikandan, M.M. Selvi, C. Venkateswaran // AIP Conf. Proc. – 2012. – V. 1447. – № 1. – P. 1205–1206.
87. Nielsen J.W. The growth of single crystals of magnetic garnets / J.W. Nielsen, E.F. Dearborn // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – V. 5. – № 3. – P. 202–207.
88. Kimizuka N. Standard free energy of formation of $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, and a new compound YFe_2O_4 in the Fe- Fe_2O_3 - Y_2O_3 system at 1200°C / N. Kimizuka, T. Katsura // J. Solid State Chem. – 1975. – V. 13. – № 3. – P. 176–181.
89. Sekine T. Phase equilibria in the system Fe- Fe_2O_3 - Lu_2O_3 at 1200°C / T. Sekine, T. Katsura // J. Solid State Chem. – 1976. – V. 17. – № 1–2. – P. 49–54.
90. Katsura T. Thermodynamic properties of Fe-lanthanoid-O compounds at high temperatures / T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama, T. Sugihara, N. Kimizuka // J. Solid State Chem. – 1978. – V. 23. – № 1–2. – P. 43–57.

91. Kimizuka N. New compounds $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ / N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada, T. Katsura // *Solid State Commun.* – 1974. – V. 15. – № 7. – P. 1199–1201.
92. Kimizuka N. The phase relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ systems at elevated temperatures [A: Fe or Ga, B: Cu or Co] / N. Kimizuka, E. Takayama // *J. Solid State Chem.* – 1984. – V. 53. – № 2. – P. 217–226.
93. Kimizuka N. New compounds of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ / N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada, T. Katsura // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1976. – V. 32. – № 5. – P. 1620–1621.
94. Jacob K.T. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of YFeO_3 , YFe_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / K.T. Jacob, G. Rajitha // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 224. – P. 32–40.
95. Matsumoto T. Crystal structures of the two dimensional antiferromagnets RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}$) and their magnetic properties under pressure / T. Matsumoto, N. Mori, J. Iida, M. Tanaka, K. Siratori, F. Izumi, H. Asano // *Phys. B Condens. Matter.* – 1992. – V. 180–181. – № 2. – P. 603–605.
96. Katano S. Crystal and magnetic structure of stoichiometric YFe_2O_4 / S. Katano, T. Matsumoto, S. Funahashi, J. Iida, M. Tanaka, J.W. Cable // *Phys. B Condens. Matter.* – 1995. – V. 213–214. – P. 218–220.
97. Iida J. High field magnetization of single crystals YFe_2O_4 , YbFe_2O_4 and LuFe_2O_4 / J. Iida, S. Kakugawa, G. Kido, Y. Nakagawa, S. Takekawa, N. Kimizuka // *Phys. B Condens. Matter.* – 1989. – V. 155. – № 1–3. – P. 307–310.
98. Iida J. Magnetic property of single crystal $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ / J. Iida, M. Tanaka, S. Funahashi // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1992. – V. 104–107. – P. 827–828.
99. Li J. Hexagonal $\text{YFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$: Nonperovskite Host Compounds for Pd^{2+} and Their Catalytic Activity for CO Oxidation / J. Li, U.G. Singh, T.D. Schladt, J.K. Stalick, S.L. Scott, R. Seshadri // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – № 20. – P. 6567–6576.
100. 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 // *ЖПХ.* – 2014. – Т. 87. – № 10. – С. 1416–1420.
101. Geller S. Crystal Structure of Gadolinium Orthoferrite, GdFeO_3 / S. Geller // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 24. – № 6. – P. 1236.
102. Coppens P. Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite / P. Coppens, M. Eibschütz // *Acta Crystallogr.* – 1965. – V. 19. – № 4. – P. 524–531.
103. Shang M. The multiferroic perovskite YFeO_3 / M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, S. Feng // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – № 6. – P.

104. Сирота Н.Н. Нейтронное дифракционное исследование ортоферрита иттрия / Н.Н. Сирота, А.П. Каравай // Вести АН Белар. ССР, Серия Физические Науки. – 1978. – С. 74–77.
105. Wong-Ng W. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fourteen Ceramic Phases / W. Wong-Ng, H.F. McMurdie, B. Paretkin, C.R. Hubbard, A.L. Dragoo // Powder Diffr. – 1988. – V. 3. – № 2. – P. 113–121.
106. du Boulay D. A synchrotron X-ray study of the electron density in YFeO_3 / D. du Boulay, E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N. Ishizawa // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 1995. – V. 51. – № 6. – P. 921–929.
107. 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, S. Chanda, A. Dutta, S. Banerjee, T.P. Sinha // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 571. – P. 56–62.
108. Gil D.M. Synthesis and structural characterization of perovskite YFeO_3 by thermal decomposition of a cyano complex precursor, $\text{Y}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / D.M. Gil, M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, R.E. Carbonio, M.I. Gomez // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – № 3. – P. 889–896.
109. Levy M.R. Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials / M.R. Levy. London: Imperial College of Science, Technology and Medicine. – 2005. – P. 212.
110. Munoz A. The magnetic structure of YMnO_3 perovskite revisited / A. Munoz, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – № 12. – P. 3285–3294.
111. Prado-Gonjal J. Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites / J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.-J. Romero, D. Avila, U. Amador, E. Moran // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – № 1. – P. 313–320.
112. Yuan X. Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of YFeO_3 ceramics / X. Yuan, Y. Sun, M. Xu // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 196. – P. 362–366.
113. 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 Phys. – 2013. – V. 3. – P. 61–69.
114. Li C. Formability of ABO_3 perovskites / C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 372. – № 1–2. – P. 40–48.
115. Downie L.J. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites MFeO_3 ($\text{M}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{In}$) / L.J. Downie, R.J. Goff, W. Kockelmann, S.D. Forder, J.E. Parker, F.D. Morrison, P. Lightfoot // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 190. – № 3. – P. 52–60.
116. Yamaguchi O. Formation of Yttrium Iron Oxides Derived from Alkoxides / O. Yamaguchi // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138. – № 5. – P. 1492–1494.

117. Zhang R.L. Dielectric behavior of hexagonal and orthorhombic YFeO_3 prepared by modified sol-gel method / R.L. Zhang, C.L. Chen, K.X. Jin, L.W. Niu, H. Xing, B.C. Luo // J. Electroceramics. – 2014. – V. 32. – P. 187–191.
118. Zhang Y. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO_3 and their visible-light photocatalytic activities / Y. Zhang, J. Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong // Mater. Lett. – 2012. – V. 81. – P. 1–4.
119. Wu L. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide / L. Wu, J.C. Yu, L. Zhang, X. Wang, S. Li // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – № 10. – P. 3666–3674.
120. Shen H. Preparation and characterization of perovskite REFeO_3 nanocrystalline powders / H. Shen, J. Xu, A. Wu // J. Rare Earths. – 2010. – V. 28. – № 3. – P. 416–419.
121. Abughayada C. Structural, magnetic, and oxygen storage properties of hexagonal $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ / C. Abughayada, B. Dabrowski, M. Avdeev, S. Kolesnik, S. Remsen, O. Chmaissem. // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 217. – P. 127–135.
122. Резницкий Л.А. Энергия предпочтения катионов к октаэдрическим позициям / Л.А. Резницкий // Неорганические материалы. – 1976. – Т. 12. – С. 1909–1911.
123. Комлев А.А. Формирование наночастиц железо-магниевого шпинели при дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа / А.А. Комлев, С. Илхан // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 114–121.
124. Комлев А.А. Получение нанопорошков на основе нестехиометрической магний-алюминиевой шпинели методом глицин-нитратного горения / А.А. Комлев, Е.Ф. Вилежанинов // ЖПХ. 2013. – Т. 86. – № 9. – С. 1373–1380.
125. Комлев А.А. Получение нанопорошков нестехиометрической магний-железистой шпинели методом глицин-нитратного горения / А.А. Комлев, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1346–1351.
126. Nagashio K. Metastable Phase Formation from an Undercooled Rare-Earth Orthoferrite Melt / K. Nagashio, K. Kuribayashi // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 56. – P. 2550–2556.
127. Jacob K. Electrical conductivity of Ca-doped YFeO_3 / K. Jacob, G. Rajitha, N. Dasgupta // Indian J. Eng. Mater. Sci. – 2012. – V. 19. – № 1. – P. 47–53.
128. Александров К.С. Последовательные структурные фазовые переходы в перовскитах. 1. Симметрия искаженных фаз / К.С. Александров // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – № 2. – С. 245–248.
129. Александров К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов / К.С. Александров, Б.В. Безносилов, Л.В. Киренский // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 785–808.
130. Zhang H. Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds

- / H. Zhang, N. Li, K. Li, D. Xue // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* – 2007. – V. 63. – № 6. – P. 812–818.
131. Zhu J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis / J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – № 9. – P. 2917–2940.
132. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie / V.M. Goldschmidt // *Naturwissenschaften.* – 1926. – V. 14. – № 21. – P. 477–485.
133. Резницкий Л.А. Толерантный фактор и энтропия образования перовскитов / Л.А. Резницкий // *Известия АН СССР.* – 1978. – Т. 14. – № 11. – С. 21127–22128.
134. Tai L. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. II: Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders / L. Tai, P. Lessing // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7. – № 2. – P. 511–519.
135. Голубева О.Ю. Структурная стабилизация Fe^{4+} в перовскитоподобных фазах на основе системы $\text{BiFeO}_3\text{-SrFeO}_y$ // *Физика и химия стекла.* – 2009. – Т. 35. – № 3. – С. 403–412.
136. Tugova E.A. Peculiarities of layered perovskite-related GdSrFeO_4 compound solid state synthesis / E.A. Tugova, V.V. Gusarov // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – № 5. – P. 1523–1528.
137. Ye C. Regularities of formation and lattice distortion of perovskite- type compounds / C. Ye // *Chinese Sci. Bull.* – 2002. – V. 47. – № 6. – P. 458–460.
138. Пожидаева О.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония / О.В. Пожидаева, Э.Н. Корыткова, И.А. Дроздова, В.В. Гусаров // *ЖОХ.* – 1999. – Т. 69. – № 8. – С. 1265–1269.
139. Шариков Ф.Ю. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях / Ф.Ю. Шариков, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // *ЖНХ.* – 2006. – Т. 51. – № 10. – С. 1538–1543.
140. Альмяшева О.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // *ЖНХ.* – 2007. – Т. 52. – № 8. – С. 1194–1196.
141. Альмяшева О.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // *ДАН.* – 2009. – Т. 424. – № 5. – С. 641–643.
142. Василевская А.К. Особенности фазообразования в системе $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ в гидротермальных условиях / А.К. Василевская, О.В. Альмяшева // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 75–81.
143. Vasilevskaya A. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals / A. Vasilevskaya, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // *J. Nanoparticle Res.* – 2016. – V. 18. – № 7. – P. 188.

144. Zheng W. Hydrothermal synthesis of LaFeO_3 under carbonate-containing medium / W. Zheng, R. Liu, D. Peng, G. Meng // *Mater. Lett.* – 2000. – V. 43. № 1–2. – P. 19–22.
145. Ji K. Glucose-assisted hydrothermal preparation and catalytic performance of porous LaFeO_3 for toluene combustion / K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Song, S. Xie, W. Han // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 199. – P. 164–170.
146. Megarajan S.K. Improved catalytic activity of PrMO_3 (M = Co and Fe) perovskites: synthesis of thermally stable nanoparticles by a novel hydrothermal method / S.K. Megarajan, S. Rayalu, M. Nishibori, N. Labhsetwar // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – № 3. – P. 2342–2348.
147. Wang Y. Shape controllable synthesis of NdFeO_3 micro single crystals by a hydrothermal route / Y. Wang, X. Yan, J. Chen, J. Deng, R. Yu, X. Xing // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – № 5. – P. 858–862.
148. Zhang C. Multiferroicity in SmFeO_3 synthesized by hydrothermal method / C. Zhang, M. Shang, M. Liu, T. Zhang, L. Ge, H. Yuan, S. Feng // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 665. – P. 152–157.
149. Modeshia D.R. Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions / D.R. Modeshia, R.I. Walton // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – № 11. – P. 4303–4325.
150. Li X. Controllable Synthesis of Pure-Phase Rare-Earth Orthoferrites Hollow Spheres with a Porous Shell and Their Catalytic Performance for the CO + NO Reaction / X. Li, C. Tang, M. Ai, L. Dong, Z. Xu // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – № 17. – P. 4879–4889.
151. Zhou M. Sonocatalytic activity of LuFeO_3 crystallites synthesized via a hydrothermal route / M. Zhou, H. Yang, T. Xian, Y. Yang, Y. Zhang // *Chinese J. Catal.* – 2015. – Vol. 36. – № 11. – P. 1987–1994.
152. Tang P. Hydrothermal Processing-Assisted Synthesis of Nanocrystalline YFeO_3 and its Visible-Light Photocatalytic Activity / P. Tang, H. Sun, H. Chen, F. Cao // *Curr. Nanosci.* – 2012. – V. 8. – P. 64–67.
153. 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, G.-J. Jiang, W. Peng, M. Cheng, X.-J. Wang // *J. Synth. Cryst.* – 2015. – V. 44. – № 8. – P. 2144–2149.
154. Racu A.V. Direct low temperature hydrothermal synthesis of YFeO_3 microcrystals / A.V. Racu, D.H. Ursu, O.V. Kuliukova, C. Logofatu, A. Leca, M. Miclau // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 140. – № 1. – P. 107–110.
155. Kolb E.D. The Hydrothermal Growth of Rare Earth Orthoferrites / E.D. Kolb // *J. Appl. Phys.* – 1968. – V. 39. – № 2. – P. 1362–1364.
156. Shen H. Magnetic and thermal properties of perovskite YFeO_3 single crystals / H.

- Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao, M. Shi // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2009. – V. 157. – № 1–3. – P. 77–80.
157. Cheng Z.X. Magnetocapacitance effect in nonmultiferroic YFeO_3 single crystal / Z.X. Cheng, H. Shen, J.Y. Xu, P. Liu, S.J. Zhang, J.L. Wang, X.L. Wang, S.X. Dou // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – № 3. P. 34103.
 158. Cheng M. YFeO_3 with (202)-Preferred Orientation Synthesized by Hydrothermal Process and the Study of Magnetic Properties / M. Cheng, G. Jiang, L. Wu, L. Duan, W. Peng, Q. Xiao, C. He // J. Supercond. Nov. Magn. – 2016. – V. 29. – № 2. – P. 457–461.
 159. Ravindranathan P. Preparation, characterization and thermal analysis of metal hydrazinocarboxylate derivatives / P. Ravindranathan, K.C. Patil // Proc. Indian Acad. Sci. – 1985. – V. 95. – № 4. – P. 345–356.
 160. Ravindranathan P. A one-step process for the preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Ravindranathan P., Patil K.C. // J. Mater. Sci. Lett. – 1986. – V. 5. – № 2. – P. 221–222.
 161. Yanovskaya M.I. Alkoxy-derived oxide phases of the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ / M.I. Yanovskaya, T.V. Rogova, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, N.Ya. Turova // J. Mater. Sci. Lett. – 1987. – V. 6. – № 3. – P. 274–276.
 162. Yanovskaya M.I. Application of metal alkoxides in the synthesis of oxides / M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, I.E. Obvintseva, N.Ya. Turova // Integr. Ferroelectr. – 1992. – V. 1. – № 2–4. – P. 343–352.
 163. Patil K. Combustion synthesis: an update / K. Patil, S. Aruna, T. Mimani // Curr. Opin. Solid State Mater. – 2002. – V. 6. – № 2002. – P. 507–512.
 164. Varma A. Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties / A. Varma, A.S. Mukasyan, K.T. Deshpande, P. Pranda, P.R. Erri // MRS Proc. – 2003. – V. 800. – P. AA4.1- AA4.12.
 165. Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proc. Combust. Inst. – 2007. – V. 31. – № 2. – P. 1789–1795.
 166. Журавлев В.Д. Синтез высокодисперсного оксида алюминия глицин-нитратным методом / В.Д. Журавлев, В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, В.Г. Шевченко, И.Г. Григоров, В.Г. Бамбуров, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 632–640.
 167. Zhuravlev V.D. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea / V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.R. Beketov, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, O.V. Sivtsova, V.G. Vasil'ev, E.V. Vladimirova, V.G. Shevchenko, I.G. Grigorov. // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – № 2. – P. 1379–1384.
 168. Patil K.C. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials - Combustion Synthesis, Properties and Applications / K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – 2008. – 364 p.

169. Rogachev A.S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // *Combust. Explos. Shock Waves*. – 2010. – V. 46. – № 3. – P. 243–266.
170. Rogachev A.S. Combustion for Material Synthesis / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. Boca Raton: CRC Press. – 2014. – 424 p.
171. Varma A. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116. – № 23. – P. 14493–14586
172. Ye T. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ phosphors / T. Ye, Z. Guiwen, Z. Weiping, X. Shangda // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – № 5. – P. 501–506.
173. Nagaveni K. Structure and Photocatalytic Activity of $Ti_{1-x}M_xO_{2\pm\delta}$ ($M = W, V, Ce, Zr, Fe, \text{ and } Cu$) Synthesized by Solution Combustion Method / K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – № 52. – P. 20204–20212.
174. Mokkelbost T. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO_2 -Based Powders / T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M.-A. Einarsrud // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – № 25. – P. 5489–5494.
175. Jose R. A new combustion process for nanosized $YBa_2ZrO_{5.5}$ powders / R. Jose, J. James, A.M. John, D. Sundararaman, R. Divakar, J. Koshy // *Nanostructured Mater.* – 1999. – V. 11. – № 5. – P. 623–629.
176. Chiu T.-W. Synthesis of nanosized $CuCrO_2$ porous powders via a self-combustion glycine nitrate process / T.-W. Chiu, B.-S. Yu, Y.-R. Wang, K.-T.Chen, Y.-T. Lin // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – № 6. – P. 2933–2935.
177. Zhang J. Synthesis, Sintering Behavior and Morphology of β -tricalcium Phosphate via sol-gel self-propagating Combustion Technique / J. Zhang, B. Song, S. Li // *J. Mater. Sci. Eng.* – 2009. – V. 3. – № 3. – P. 3–5.
178. Комлев А.А. Получение нанопорошков нестехиометрической магний-железистой шпинели методом глицин-нитратного горения / А.А. Комлев, В.В. Гусаров // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1346–1351.
179. Журавлев В.Д. Получение наноксидов меди и никеля / В.Д. Журавлев, К.В. Нефедова, О.Г. Резницких // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – Т. 8. – № 52. – С. 22–26.
180. Нефедова К.В. Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов никеля, кобальта и марганца / К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев // *Перспективные материалы*. – 2011. – Т. 12. – С. 380–386.
181. Халиуллин Ш.М. Синтез $CaZrO_3$ в реакциях горения с глицином / Ш.М. Халиуллин, В.Г. Бамбуров, О.В. Русских, А.А. Остроушко, В.Д. Журавлев // *ДАН*. – 2015. – Т. 461. – № 4. – С. 418–420.
182. Ciambelli P. $AFeO_3$ ($A=La, Nd, Sm$) and $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$ perovskites as methane

- combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties / P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo // *Appl. Catal. B Environ.* – 2001. – V. 29. – № 4. – P. 239–250.
183. Shan W. Structural Characteristics and Redox Behaviors of $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$ Solid Solutions / W. Shan, W. Shen, C. Li // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – № 25. – P. 4761–4767.
 184. Murugan B. Nature of Manganese Species in $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solutions Synthesized by the Solution Combustion Route / B. Murugan, A.V. Ramaswamy, D. Srinivas, C.S. Gopinath, V. Ramaswamy // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 15. – P. 3983–3993.
 185. Bansal N.P. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes / N.P. Bansal, Z. Zhong // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 158. – № 1. – P. 148–153.
 186. Комлев А.А. Получение и магнитные свойства нанокристаллических порошков на основе твердых растворов $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ / А.А. Комлев, А.С. Семенова // *ЖПХ.* – 2014. – Т. 87. – № 11. – С. 1564–1567.
 187. Пикалова Е.Ю. Влияние метода синтеза на физико-химические свойства $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ / Е.Ю. Пикалова, А.В. Никонов, В.Д. Журавлев, В.Г. Бамбуров, О.М. Саматов, А.С. Липилин, В.Р. Хрустов, И.В. Николаенко, С.В. Плаксин, Н.Г. Молчанова // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 452–457.
 188. Priolkar K.R. Formation of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solution in Combustion-Synthesized Pd/CeO₂ Catalyst: XRD, XPS, and EXAFS Investigation / K.R. Priolkar, P. Bera, P.R. Sarode, M.S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, N.P. Lalla // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – № 5. – P. 2120–2128.
 189. Yang X. Synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ composites with low thermal expansion / X. Yang, X. Cheng, X. Yan, J. Yang, T. Fu, J. Qiu // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – № 6. – P. 1167–1171.
 190. Jiang H. Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ composite / H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 479. – № 1–2. – P. 821–827.
 191. Журавлев В.Д. Синтез никелевого кермета методом пиролиза / В.Д. Журавлев, Т.А. Патрушева, О.В. Сивцова // *Новые порошковые и композиционные материалы, технологии, свойства.* – 2006. – С. 1–4.
 192. Osinkin D.A. High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes / D.A. Osinkin, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, V.D. Zhuravlev // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 288. – P. 20–25.
 193. Zhuravlev V.D. Correlations among sintering temperature, shrinkage, and open porosity of $3.5\text{YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites / V.D. Zhuravlev, Y.I. Komolikhov, L.V. Ermakova // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – № 7. – P. 8005–8009.

194. Chick L.A. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders / L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos // *Mater. Lett.* – 1990. – V. 10. – № 1–2. – P. 6–12.
195. Aruna S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S.T. Aruna, A.S. Mukasyan // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2008. – V. 12. – № 3–4. – P. 44–50.
196. Sutka A. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials / A. Sutka, G. Mezinskis // *Front. Mater. Sci.* – 2012. – V. 6. – № 2. – P. 128–141.
197. Gonzalez-Cortes S.L. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) / S.L. Gonzalez-Cortes, F.E. Imbert // *Appl. Catal. A Gen.* – 2013. – V. 452. – P. 117–131.
198. Chen X. Self-propagating Combustion Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Iron Oxide Solid Solution Photocatalysts / X. Chen, S.-J. Liang, J.-H. Bi, J. Gao, L. Wu // *Chinese J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 25. – № 11. – P. 1922–1927.
199. Zhang R.-L. Study on magnetic, dielectric and magnetodielectric properties of orthorhombic YFeO_3 / R.-L. Zhang, C.-L. Chen, J. Wang, X.-R. Liu, K.-X. Jin, Y.-Q. Gao // *J. Funct. Mater.* – 2013. – V. 44. – № 11. – P. 1566–1569.
200. Zhang C. Dielectric relaxation, electric modulus and ac conductivity of Mn-doped YFeO_3 / C. Zhang, X. Wang, Z. Wang, H. Yan, H. Li, L. Li // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – № 16. – P. 19461–19465.
201. Beiranvand A. Effect of bismuth on improvement of faraday effect in YFeO_3 thin films grown by PLD / A. Beiranvand, S.M. Hamidi, Z. Aboolizadeh, M. Mozaffari, J. Amighian, M.M. Tehranchi, A. Yousif // *Life Sci. J.* – 2013. – V. 10. – P. 181–184.
202. Zhang R.-L. Ferroelectricity in hexagonal YFeO_3 film at room temperature / R.-L. Zhang, C.-L. Chen, Y.-J. Zhang, H. Xing, X.-L. Dong, K.-X. Jin // *Chinese Phys. B.* – 2015. – V. 24. – № 1. – P. 17701.
203. Белов К.П. Физика и химия ферритов / К.П. Белов, Ю.Д. Третьяков. – Москва: Московский университет. – 1973. – 304 с.
204. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – Москва: Металлургия. – 1979. – 472 с.
205. Treves D. Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science / D. Treves // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36. – № 3. – P. 1033–1039.
206. Singh N. Electronic and Magneto-Optical Properties of Rare-Earth Orthoferrites RFeO_3 ($\text{R} = \text{Y, Sm, Eu, Gd and Lu}$) / N. Singh, J.Y. Rhee, S. Auluck // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – V. 53. – № 2. – P. 806–811.
207. Shen H. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of YFeO_3 nanocrystal / H. Shen, J. Xu, M. Jin, G. Jiang // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – № 2. – P. 1473–1477.

208. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 120. – № 1. – P. 91–98.
209. Cristobal A.A. Synthesis, structure and magnetic properties of distorted $Y_xLa_{1-x}FeO_3$: Effects of mechanochemical activation and composition / A.A. Cristobal, P.M. Botta, E.F. Aglietti, M.S. Conconi, P.G. Bercoff, J.M. Porto Lopez // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 130. – № 3. – P. 1275–1279.
210. Mandal P. Spin-reorientation, ferroelectricity, and magnetodielectric effect in $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ / P. Mandal, V.S. Bhadram, Y. Sundarayya, C. Narayana, A. Sundaresan, C.N.R. Rao // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – № 13. – P. 1–5.
211. Zhou R. Terahertz magnetic field induced coherent spin precession in $YFeO_3$ / R. Zhou, Z. Jin, G. Li, G. Ma, Z. Cheng, X. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – № 6. – P. 61102.
212. Lima E. Numerical simulation of magnetic interactions in polycrystalline $YFeO_3$ / E. Lima, T.B. Martins, H.R. Rechenberg, G.F. Goya, C. Cavelius, R. Rapalaviciute, S. Hao, S. Mathur // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – № 5. – P. 622–629.
213. Нгуен А.Т. Получение и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ / А.Т. Нгуен, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, О.В. Стогней, С.А. Солдатенкова // *Неорганические материалы.* – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1392–1397.
214. Wu X.J. Preparation and magnetic control of perovskite $YFe_{1-x}Cr_xO_3$ nanocrystals / X.J. Wu, H. Shen, J.Y. Xu // *J. Synth. Cryst.* – 2014. – V. 43. – № 10. – P. 2646–2649.
215. Cheng M. Study of $Y_{1-x}Er_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) powder synthesized by sol–gel method and their magnetic properties / M. Cheng, G. Jiang, W. Yang, L. Duan, W. Peng, C. Chen, X. Wang // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 417. – № 3. – P. 87–91.
216. Schmool D. Evidence of very high coercive fields in orthoferrite phases of PLD grown thin films / D.S. Schmool, N. Keller, M. Guyot, R. Krishnan, M. Tessier. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 195. – № 2. – P. 291–298.
217. Niu X. Preparation, characterization and photocatalytic properties of $REFeO_3$ ($RE = Sm, Eu, Gd$) / X. Niu, H. Li, G. Liu // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2005. – V. 232. – № 1–2. – P. 89–93.
218. Ding J. Microwave-assisted synthesis of perovskite $ReFeO_3$ ($Re: La, Sm, Eu, Gd$) photocatalyst / J. Ding, X. Lu, H. Shu, J. Xie, H. Zhang // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2010. – V. 171. – № 1–3. – P. 31–34.
219. Ibadon A. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications / A. Ibadon, P. Fitzpatrick // *Catalysts.* – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 189–218.
220. Wang X.J. Photocatalytic Degradation of Water-Soluble Azo Dyes by $LaFeO_3$ and $YFeO_3$ / X.J. Wang, H.Y. Shen, H.Y. Tian, Q.H. Yang / X.J. Wang, H.Y. Shen, H.Y. Tian, Q.H. Yang // *Adv. Mater. Res.* – 2012. – V. 465. – P. 37–43.
221. Li L. Synthesis, Photocatalytic and Electrocatalytic Activities of Wormlike $GdFeO_3$

- Nanoparticles by a Glycol-Assisted Sol–Gel Process / L. Li, X. Wang, Y. Lan, W. Gu, S. Zhang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – № 26. – P. 9130–9136.
222. Li F.-T. Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion / F.-T. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7. – № 42. – P. 17590–17610.
 223. Khraisheh M. Visible light-driven metal-oxide photocatalytic CO₂ conversion / M. Khraisheh, A. Khazndar, M.A. Al-Ghouti // *Int. J. Energy Res.* – 2015. – V. 39. – № 8. – P. 1142–1152.
 224. Charvin P. Hydrogen production from mixed cerium oxides via three-step water-splitting cycles / P. Charvin, S. Abanades, E. Beche, F. Lemont, G. Flamant // *Solid State Ionics.* – 2009. – V. 180. – P. 1003–1010.
 225. Zhu X. Hydrogen and syngas production from two-step steam reforming of methane over CeO₂-Fe₂O₃ oxygen carrier / X. Zhu, H. Wang, Y. Wei, K. Li, X. Cheng // *J. Rare Earths.* – 2010. – V. 28. – № 6. – P. 907–913.
 226. Stevens F. Low temperature crystallization of yttrium orthoferrite by organic acid-assisted sol–gel synthesis / F. Stevens, R. Cloots, D. Poelman, B. Vertruyen, C. Henrist // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 114. – № 3. – P. 136–139.
 227. Jabbarzare S. A study on the synthesis and magnetic properties of the cerium ferrite ceramic / S. Jabbarzare, M. Abdellahi, H. Ghayour, A. Arpanahi, A. Khandan // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 694. – P. 800–807.
 228. Tang P. Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline YFeO₃ photocatalysts / P. Tang, H. Chen, F. Cao, G. Pan // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – № 7. – P. 1145–1148.
 229. Liu J. et Novel hexagonal-YFeO₃/α-Fe₂O₃ heterojunction composite nanowires with enhanced visible light photocatalytic activity / J. Liu, F. He, L. Chen, X. Qin, N. Zhao, Y. Huang, Y. Peng // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 165. – P. 263–266.
 230. Tang P.S. Preparation of Nanoparticulate YFeO₃ by Microwave Method and its by Load / P.S. Tang, C.W. Tang, J.N. Ying, D.J. Ni, Q. Yang, L.M. Wu // *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 575–576. P. 41–44.
 231. Lu X. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and study of its photoactivity / X. Lu, J. Xie, H. Shu, J. Liu, C. Yin, J. Lin // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2007. – V. 138. – № 3. – P. 289–292.
 232. Lu X. Synthesis and photocatalytic performance of YFeO₃/TiO₂ heterojunction semiconductors / X. Lu, H. Shu, J. Liu, P. Lu, J. Ding, J. Xie // *J. Chinese Rare Earth Soc.* – 2009. – V. 27. – № 2. – P. 218–222.
 233. Lu X. Preparation and characterization of heterojunction semiconductor YFeO₃/TiO₂ with an enhanced photocatalytic activity / X. Lu, J. Liu, J. Zhu, D. Jiang, J. Xie // *J. Mater. Res.* – 2011. – V. 25. – № 1. – P. 104–109.
 234. Tang P.S. Preparation of Nanoparticulate YFeO₃ by Ultrasonic Assisted Method

- and its Visible-Light Photocatalytic Properties / P.S. Tang, C.W. Tang, J.N. Ying, D.J. Ni, Q. Yang, L.M. Wu // *Key Eng. Mater.* – 2014. – V. 636. – P. 7–10.
235. Zhang Y. Solvothermal Synthesis and Visible-Light Driven Photocatalytic Properties of YFeO_3 Nanoparticles / Y. Zhang, J. Feng, J. Xu, G. Chen, Z. Hong // *Integr. Ferroelectr.* – 2014. – V. 151. – № 1. – P. 108–115.
236. WANG W. Synthesis and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{YFeO}_3$ and Its Photocatalytic Oxidation of Gaseous Benzene / W. Wang, S. Li, Y. Wen, M. Gong, L. Zhang, Y. Yao, Y. Chen // *Acta Physico-Chimica Sin.* – 2008. – V. 24. – № 10. – P. 1761–1766.
237. Chen Q. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron oxides and their activity for photocatalytic hydrogen evolution / Q. Chen, X. Gu, Y. Wang, D. Jing // *Sci. Adv. Mater.* – 2013. – V. 5. – № 8. – P. 117–1122.
238. Журавлев В.Д. Синтез высокодисперсного оксида алюминия глицин-нитратным методом / В.Д. Журавлев, В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, В.Г. Шевченко, И.Г. Григоров, В.Г. Бамбуров, А.Р. Бекетов, М.В. Баранов // *Физика и химия стекла.* – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 632–640.
239. Mandado M. On the stability of metal-aminoacid complexes in water based on water-ligand exchange reactions and electronic properties: detailed study on iron-glycine hexacoordinated complexes. / M. Mandado, M.N.D.S. Cordeiro // *J. Comput. Chem.* – 2010. – V. 31. № 15. – P. 2735–2745.
240. Пожидаева О.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония / О.В. Пожидаева, Э.Н. Корыткова, И.А. Дроздова, В.В. Гусаров // *ЖОХ.* – 1999. – Т. 69. – № 8. – С. 1265–1269.
241. Пожидаева О.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава / О.В. Пожидаева, Э.Н. Корыткова, Д.П. Романов, В.В. Гусаров // *ЖОХ.* – 2002. – Т. 72. – № 6. – С. 910–914.
242. Шариков Ф.Ю. Исследование процесса гидротермального синтеза нанодисперсного диоксида циркония методом калориметрии теплового потока / Ф.Ю. Шариков, П.Е. Мескин, В.К. Иванов, Б.Р. Чурагулов // *ДАН.* – 2005. – Т. 403. – № 5. – С. 181–184.
243. Корыткова Э.Н. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe -гидросиликатов / Э.Н. Корыткова, Л.Н. Пивоварова, О.Е. Семенова, И.А. Дроздова, В.Ф. Повинич, В.В. Гусаров // *ЖНХ.* – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 388–394.
244. Мескин П.Е. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния / П.Е. Мескин, А.И. Гаврилов, В.Д. Максимов, В.К. Иванов, Б.Р. Чурагулов // *ЖНХ.* – 2007. – Т. 52. – № 11. – С. 1755–1764.

245. Fawcett T.G. Developments in formulation analyses by powder diffraction analysis / T.G. Fawcett, J. Faber, F. Needham, S.N. Kabekkodu, C.R. Hubbard, J.A. Kaduk. // Powder Diffr. – 2006. – V. 21. – № 2. – P. 105–110.
246. Young R.A. The Rietveld Method / R.A. Young. – Oxford: Oxford Univ. Press. – 1993. – 312 p.
247. Иванова В.И. PDWin-CEM - специализированный программный комплекс для качественного и количественного анализа фазового состава цементного производства / В.И. Иванова, В.А. Фирсова, Н.Г. Пятыгина, Г.М. Полозов, В.В. Бушихин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 11. – № 73. – С. 37–41.
248. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination / A. Patterson // Phys. Rev. – 1939. – V. 56. – P. 978–982.
249. Lutterotti L. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction / L. Lutterotti, S. Matthies, H.R. Wenk // Int. U. Crystallogra. Comm. Powder Diffr. Newsl. – 1999. – V. 21. – P. 14–15.
250. Leoni M. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling / M. Leoni, T. Confente, P. Scardi. // Zeitschrift für Krist. Suppl. – 2006. – V. 23. – P. 249–254.
251. Goldstein J.I. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third Edit. / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael. – Berlin: Springer. – 2003. – 690 p.
252. Семенов В.Г. Аналитические возможности мёссбауэровской спектроскопии / В.Г. Семенов, Л.Н. Москвин, А.А. Ефимов // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 4. – С. 354–365.
253. Kanzow C. WITHDRAWN: Levenberg–Marquardt methods with strong local convergence properties for solving nonlinear equations with convex constraints / C. Kanzow, N. Yamashita, M. Fukushima // J. Comput. Appl. Math. – 2005. – V. 173. – № 2. – P. 321–343.
254. Belov G. IVTANTHERMO for Windows—database on thermodynamic properties and related software / G. Belov, V. Iorish, V. Yungman // Calphad. – 1999. – V. 23. – № 2. – P. 173–180.
255. Попков В.И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия $YFeO_3$ в условиях глицин-нитратного горения / В.И. Попков, О.В. Альмяшева // ЖПХ. – 2014. – Т. 87. – № 2. – С. 185–189.
256. Moore J.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters / J.J. Moore, H.J. Feng // Prog. Mater. Sci. – 1995. – V. 39. – № 4–5. – P. 243–273.
257. Viskanta R. Radiation heat transfer in combustion systems / R. Viskanta // Prog. Energy Combust. Sci. – 1987. – V. 13. – № 2. – P. 97–160.
258. Vesely D.L. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials / D.L.

- Vesely, J. Chown, G.S. Levey // *J. Mol. Cell. Cardiol.* – 1976. – V. 8. – № 2. – P. 909–913.
259. Khaliullin S.M. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects / S.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* – 2016. – V. 25. – № 3. – P. 139–148.
260. Borovkova L.B. Sintering and some properties of yttrium oxide obtained by decomposing the carbonate and hydroxide of yttrium / L.B. Borovkova, E.S. Lukin, D.N. Poluboyarinov, N.N. Snegireva // *Refractories.* – 1971. – V. 12. – № 11–12. – P. 780–785.
261. D'Assuncao L.M. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium / L.M. D'Assunção, I. Giolito, M. Ionashiro // *Thermochim. Acta.* – 1989. – V. 137. – № 2. – P. 319–330.
262. Hussein G.A.M. Formation of high surface-area yttrium oxide by the thermal decomposition of different inorganic precursors / G.A.M. Hussein // *Thermochim. Acta.* – 1994. – V. 244. – P. 139–151.
263. Liu J. Microwave-Assisted Synthesis of Phase Pure YFeO_3 Nanocrystallite / J. Liu, J.M. Xie, H. Zhang, Z.J. Gu, X.M. Lu // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – V. 561–565. – P. 1085–1088.
264. Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции / В.В. Гусаров // *Журнал общей химии.* – 1997. – Т. 67. – № 12. – С. 1959–1964.
265. Альмяшева О.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Э.Н. Корыткова, А.В. Маслов, В.В. Гусаров // *Неорганические материалы.* – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 460–467.
266. Almeida T. Hydrothermal synthesis and characterisation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods / T. Almeida. – Nottingham: University of Nottingham. – 2010. – 179 p.
267. Cheng C. Hydrothermal synthesis of $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3\text{:Eu}^{3+}$ nanotubes and the photoluminescence of $\text{Y}(\text{OH})_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ / C. Cheng, J. Yang // *J. Rare Earths.* – 2012. – V. 33. – № 5. – P. 697–699.
268. Так Д.В. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) / Д.В. Так, В.О. Миттова, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1141–1146.
269. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Альянс. – 2007. – 447 с.
270. Гусаров В.В. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы / В.В. Гусаров, С.А. Суворов // *ЖПХ.* – 1990. – Т. 63. – № 8. – С. 1689–1694.
271. Jacobs I.S. Field-Induced Spin Reorientation in YFeO_3 and YCrO_3 / I.S. Jacobs //

- J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – № 4. – P. 1631-1632.
272. 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 // J. Phys. C Solid State Phys. – 1975. – V. 8. – № 18. – P. 3051–3057.
273. Lütgemeier H. NMR observation of the spin structure and field induced spin reorientation in YFeO_3 / H. Lütgemeier, H.G. Bohn, M. Brajczewska // J. Magn. Magn. Mater. – 1980. – V. 21. – № 3. – P. 289–296.