

На правах рукописи



Ломанова Наталья Александровна

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
И СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»

Научный руководитель член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, **Гусаров Виктор Владимирович**

Официальные оппоненты: **Митгова Ирина Яковлевна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», профессор

Остроушко Александр Александрович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук**

Защита состоится 22 июня 2022 года в 14-00 ч на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/4274>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время занимают значительное место среди объектов исследования в науках о материалах. Это связано с большой вариабельностью их состава, структурных параметров и физико-химических свойств, что определяет успех в создании различных функциональных материалов, в том числе, наноструктурированных. Развитие физико-химических основ разработки таких материалов и способов их получения является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования выбраны сложные перовскитоподобные оксиды системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, перспективные для магнитоэлектроники, спинтроники, фотокатализа. К ним относятся, прежде всего, ортоферрит висмута (BiFeO_3) и гомологический ряд соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m \geq 3$) со слоистой перовскитоподобной структурой фаз Ауривиллиуса.

Известно, что мультиферроик BiFeO_3 имеет высокую температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние ($T_N \approx 370^\circ\text{C}$) и обладает высокой температурой нахождения в сегнетоэлектрическом состоянии ($T_C \approx 830^\circ\text{C}$). Ниже T_N BiFeO_3 является антиферромагнетиком G -типа, имеющим пространственно-модулированную спиновую структуру с периодом $d_c = 62$ нм.

Гомологический ряд $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ обладает большой вариабельностью состава, т.к. число слоев m в структуре этих соединений может изменяться в широких пределах, принимая в том числе и дробные значения. Фазы Ауривиллиуса с $m > 3$, перовскитоподобный блок которых имеет состав на основе BiFeO_3 , являются мультиферроиками. Эти и другие свойства соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ делают актуальным определение механизма процессов их формирования, изучение влияния состава, строения, размерных параметров на функциональные свойства материалов на их основе.

Степень ее разработанности. Несмотря на то, что технологии синтеза нанокристаллического BiFeO_3 развиваются несколько десятилетий, получение

таких материалов по-прежнему генерирует задачи в области физико-химических основ их технологии, что связано со сложностью синтеза этого соединения в устойчивом состоянии.

В последние годы увеличивается число работ, посвященных синтезу и свойствам материалов на основе фаз Ауривиллиуса, в том числе, нанокристаллических, однако рассматриваемые материалы представлены отдельными компонентами гомологического ряда $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и, как правило, в макрокристаллическом состоянии. Практически все исследования показывают сложность получения однофазных материалов на основе соединений с $m > 5$. В связи с этим, определение механизмов формирования нанокристаллов $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ является необходимым этапом разработки технологии материалов на их основе.

Исследования функционального отклика материалов на основе системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также не являются исчерпывающими в настоящее время. Для развития физико-химических основ технологии таких материалов необходим поиск корреляций между их составом, структурными характеристиками, размерными параметрами, условиями синтеза и свойствами.

Цели и задачи. Цель работы – определение физико-химических закономерностей формирования материалов на основе наночастиц ViFeO_3 и нано- и макрокристаллических соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при различных условиях фазообразования и химической предыстории исходной композиции, а также определение связей между условиями синтеза, особенностями строения и свойствами (электрофизическими и магнитными) целевого продукта. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Установление закономерностей формирования наночастиц ViFeO_3 и нано- и макрокристаллических частиц $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от условий синтеза и предыстории исходной композиции.
2. Определение термического поведения фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от их состава.

3. Определение характера распределения катионов железа и титана в перовскитоподобном блоке фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от числа перовскитоподобных слоёв - m , и его связи со структурными параметрами и устойчивостью соединений.
4. Нахождение зависимости магнитных свойств материалов на основе ортоферрита висмута и фаз Ауривиллиуса от их условий синтеза и строения.
5. Определение зависимости электрофизических свойств материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от их состава, структурных параметров и числа слоев.

Научная новизна.

1. Показано, что температура начала активного образования нанокристаллов ViFeO_3 и фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ коррелирует с температурой плавления поверхностной (неавтономной) фазы наиболее легкоплавкого компонента - оксида висмута ($\sim 450^\circ\text{C}$).
2. Определено, что механизм образования фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ изменяется при достижении числа слоёв в перовскитоподобном блоке $m \approx 5$. Показано, что это отличие коррелирует со значительными различиями в распределении катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по структурно-неэквивалентным позициям в перовскитоподобном блоке соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m < 5$ и $m > 5$.
3. Установлено, что для распределения железа по двум структурно-неэквивалентным позициям в перовскитоподобном блоке соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m < 5$ характерна выраженная упорядоченность, а при значениях $m = 8-9$ распределение приближается к статистическому.
4. Определено наличие резких изменений в структурных параметрах при увеличении толщины перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ до ~ 2 нм ($m \approx 5$). Установлена корреляция этого изменения с резким уменьшением искаженности октаэдрического окружения ионов железа кислородом.

5. Показано, что резкое уменьшение термической устойчивости фаз Ауривиллиуса с $m=8-9$ коррелирует с приближением средней толщины слоя в перовскитоподобном блоке к значению соответствующего параметра элементарной ячейки ViFeO_3 и с приближением распределения ионов железа и титана по структурно-неэквивалентным позициям к разупорядоченному.
6. Определены фазовые соотношения в частном разрезе $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}-\text{ViFeO}_3$ в области существования фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.
7. Показано, что существенное влияние размеров кристаллитов на магнитные характеристики материалов на основе ViFeO_3 в области размеров кристаллитов менее 50 нм может быть связано с преимущественным влиянием состава и свойств их поверхности по сравнению с вкладом, вносимым искажениями спиновой циклоиды.
8. Определено, что в нано- и макрокристаллических материалах на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ превалирует антиферромагнитное обменное взаимодействие.
9. Показана корреляция изменения характера зависимости величины энергии активации проводимости фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от числа слоев m с изменением характера зависимости распределения катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по структурно-неэквивалентным позициям в перовскитоподобном блоке фаз Ауривиллиуса от m .

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе данные развивают фундаментальные представления, лежащие в основе создания перспективных нано- и макрокристаллических перовскитоподобных материалов, включающие в себя определение связи их состава, строения, условий синтеза с устойчивостью и функциональными свойствами. Установление физико-химических закономерностей формирования нано- и макрокристаллических частиц с перовскитоподобной структурой в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ носят фундаментальный характер и необходимы при создании новых материалов с прогнозируемым функциональным откликом. Представленные данные по фазовым соотношениям в системе $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} -$

BiFeO_3 и структурным изменениям фаз Ауривиллиуса являются необходимыми справочными сведениями, позволяющими при создании материалов на их основе учитывать устойчивость и температурный интервал существования фаз. Обнаруженные зависимости электрофизических и магнитных характеристик от состава, строения и условий синтеза являются научной основой направленного получения функциональных материалов на основе перовскитоподобных фаз в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$.

Методология и методы исследования. В работе описан синтез сложных перовскитоподобных оксидов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ методами твердофазных химических реакций, термообработкой соосажденной смеси гидроксидов и методом растворного горения. Приведены сведения о физико-химических и физических методах исследования, использованных для анализа полученных материалов, включающих порошковую рентгеновскую дифрактометрию, электронную микроскопию и рентгеноспектральный элементный анализ, гелиевую пикнометрию, адсорбционный анализ поверхности, синхронный термический анализ, дилатометрию, мёссбауэровскую спектроскопию, магнитометрию, диэлектрическую и импедансную спектроскопию.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности процессов формирования нанокристаллических материалов на основе BiFeO_3 в условиях термического разложения соосажденной смеси гидроксидов и растворного горения.
2. Закономерности формирования материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от химической предыстории исходной композиции.
3. Влияние состава и строения на термическое поведение фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.
4. Влияние размерного фактора и условий синтеза на магнитное поведение материалов на основе нанокристаллического BiFeO_3 .

5. Влияние состава и строения фаз Ауривиллиуса $\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на магнитное и электрическое поведение материалов на их основе.
6. Влияние распределения катионов железа и титана по структурно-неэквивалентным позициям в фазах Ауривиллиуса $\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на их формирование, устойчивость и свойства.

Степень достоверности и апробация результатов определяются использованием комплекса современных методов исследования физико-химических, структурных, электрофизических и магнитных свойств полученных материалов и подтверждена воспроизводимостью результатов исследований. По результатам исследования опубликовано 49 работ, из них 32 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Полный список публикаций по теме диссертации приведен в списке литературы к диссертации.

Исследования проводились в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (№16-03-01056 – руководитель; №12-08-31453 – руководитель; №13-03-12470 – исполнитель; №13-03-00888 – исполнитель) и Российского научного фонда (№16-13-10252 – основной исполнитель).

Диссертация изложена на 200 страницах машинописного текста, иллюстрирована 61 рисунками и 25 таблицами. Список литературы содержит 306 ссылок. Структура работы состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, показана ее научная и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приведен анализ данных о фазовых соотношениях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, демонстрирующий необходимость уточнения частного разреза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ и устойчивости реализующихся в нем фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и ортоферрита висмута. Рассмотрены особенности структуры этих соединений. Показано, что имеющиеся в настоящее время исследования механизмов их формирования фрагментарны и требуют установления физико-химических закономерностей образования наночастиц BiFeO_3 и нано- и макрокристаллических частиц $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в различных условиях. Особенно это актуально для получения материалов на основе многослойных фаз Ауривиллиуса. Приведены сведения о функциональных свойствах материалов на основе сложных перовскитоподобных оксидов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Во **второй главе** описана экспериментальная часть, в которой приведены условия синтеза материалов и методы их исследования.

В **третьей главе** представлены результаты и их обсуждение.

Изучение особенностей формирования нанокристаллических материалов на основе BiFeO_3 при термическом разложении соосажденной смеси гидроксидов показало, что для получения однофазного продукта необходимым условием является синтез в достаточно узком интервале температур $480\text{-}520^\circ\text{C}$. Синтез нанокристаллов BiFeO_3 активируется при температуре, коррелирующей с температурой плавления поверхностной (неавтономной) фазы ($\sim 450^\circ\text{C}$). Синтезирован материал с размером нанокристаллов целевого продукта ~ 20 нм. Установлено, что оптимальная температура формирования BiFeO_3 при синтезе методом растворного горения также лежит в диапазоне $450\text{-}550^\circ\text{C}$. Методом растворного горения с

изменением условий синтеза и вида органического топлива получены нанокристаллы ортоферрита висмута с размерами 40-70 нм.

Магнитные измерения показали, что полученные нанокристаллические материалы на основе BiFeO_3 с размерами кристаллитов $d \approx d_c$ обладают магнитным порядком в достаточно широком температурном интервале и величина намагниченности M , в зависимости от условий их получения, может различаться на несколько порядков (рисунок 1). Этот эффект обычно объясняется разрушением (искажением) спиновой циклоиды в нанокристаллах.

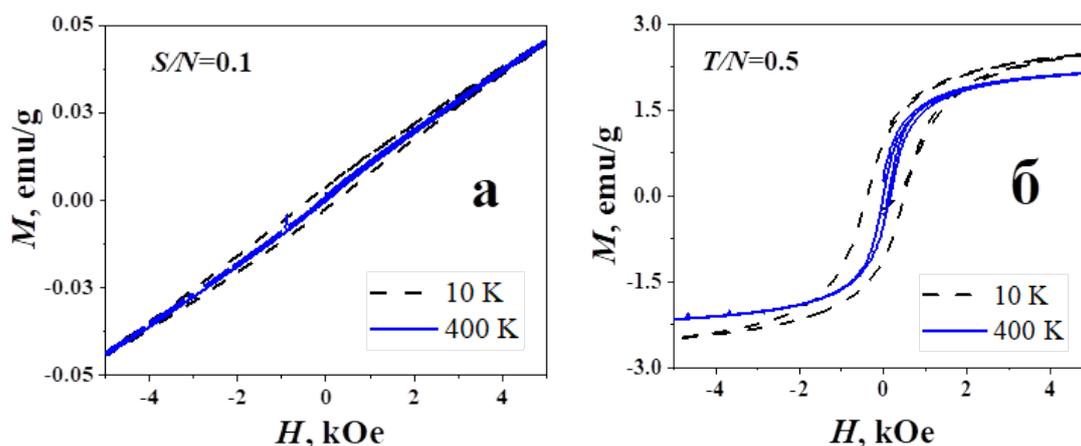


Рисунок 1 - Кривые намагничивания образцов с $S/N=0.1$ (а) и $T/N=0.5$ (б), измеренные при 10 и 400 К

Зависимость $M(d)$ свидетельствует, что значительное возрастание M при размерах кристаллитов <50 нм может объясняться также преимущественным влиянием свойств их поверхности (рисунок 2). Теоретические зависимости $M(d)$, построены на основе выражения $M(d) = M_{surf} (1/(1+\gamma d/h)) + M_{bulk}$, где h – толщина поверхностного слоя, $\gamma = 1/6$ (коэффициент формы), $M_{bulk} = 0.1$ emu/g – намагниченность объемного материала, и M_{surf} – намагниченность поверхностной фазы нанокристаллов.

Данные о состоянии ионов железа, полученные методом мёссбауэровской спектроскопии, также позволяют предполагать наличие в

материалах рентгеноаморфных кластеров железа, локализованных, предположительно на поверхности нанокристаллов. Параметры спектров основной доли вещества в образцах согласуются с известными данными для наночастиц BiFeO_3 . Железо во всех позициях находится в состоянии Fe^{3+} . Существенная зависимость намагниченности нанокристаллов BiFeO_3 от условий их синтеза показывает возможность управления их магнитными характеристиками при изменении параметров технологии.

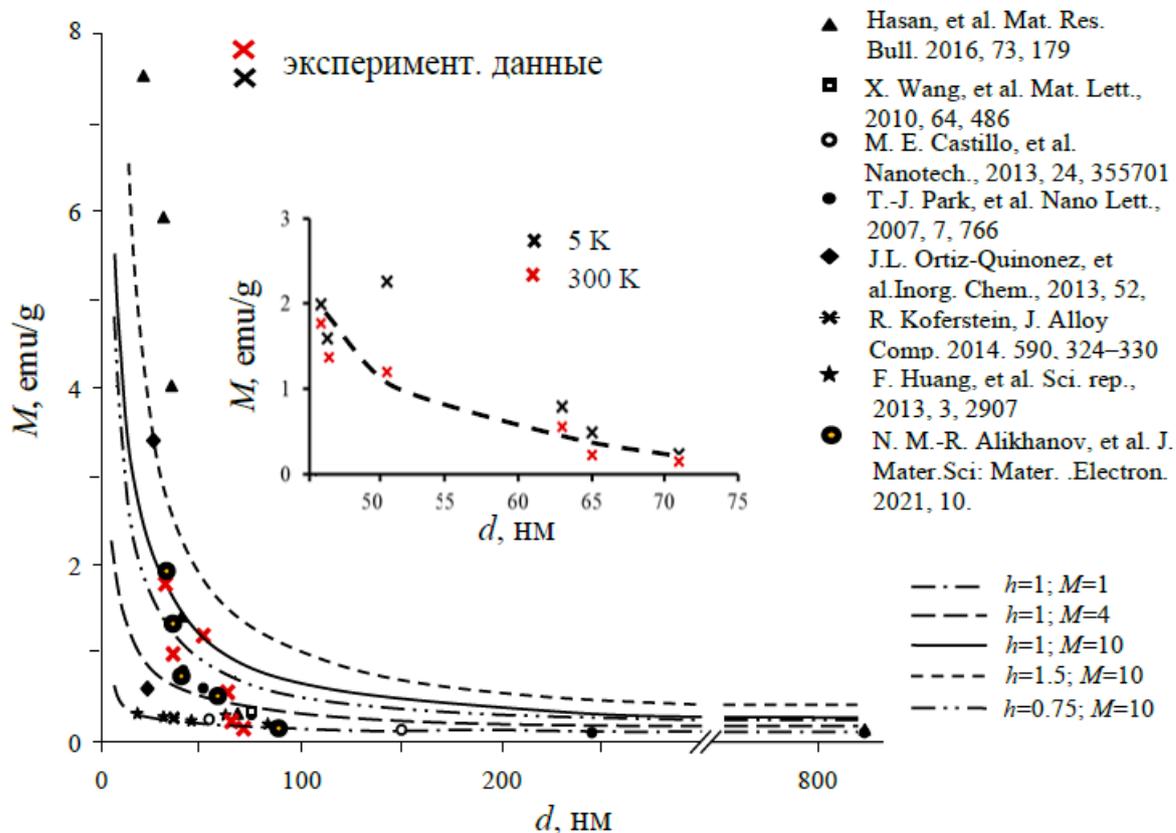


Рисунок 2 - Зависимость намагниченности материалов на основе BiFeO_3 при 300К и 20 кЭ, полученных при различных условиях, от размера нанокристаллов d

Определены фазовые соотношения в частном разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 в области 0–0.86 мол.д. BiFeO_3 . Определено, что температура разложения соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ резко понижается при $m > 5$ (рисунок 3). Уменьшение термической устойчивости фаз Ауривиллиуса с увеличением содержания BiFeO_3 в составе более 70 мол.% связывается с низкой термической устойчивостью этого соединения. Сопоставление данных

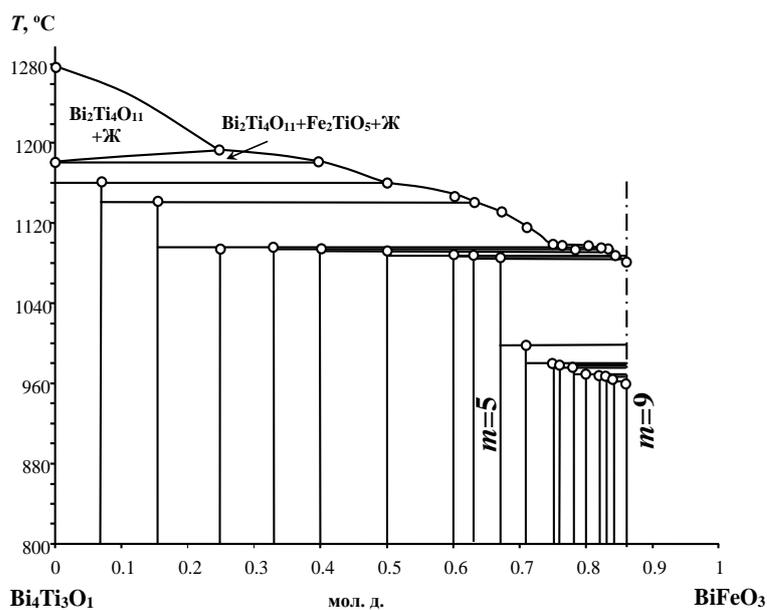


Рисунок 3 - Фазовые соотношения в разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3

по термическому поведению и строению многослойных фаз Ауривиллиуса с $m=5-7$ позволяет заключить, что стабилизирующим фактором для повышения термической устойчивости может являться упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} в структуре (рисунок 4).

Методом мёссбауэровской спектроскопии определено распределение ионов Fe^{3+} по структурно-неэквивалентным позициям перовскитоподобного блока: по внутренним $B(1)$ и внешним $B(2)$ слоям. Показано, что значения изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления (QS) во всех позициях характерны для ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Зависимость $QS_{\text{FeI}}(m)$ свидетельствует об уменьшении искаженности октаэдрического окружения ионов железа кислородом при $m \approx 5$. При этом, степень упорядоченности распределения ионов уменьшается с увеличением m (рисунок 4). Показано, что ионы железа в перовскитоподобном блоке имеют преимущественную локализацию в позиции $B(1)$, а ионы титана, соответственно, - в позиции $B(2)$. При $m \geq 7$ происходит выравнивание степени ионности связи Fe-O во

внутренних $B(1)$ и внешних $B(2)$ позициях, которые занимают ионы железа (рисунок 4).

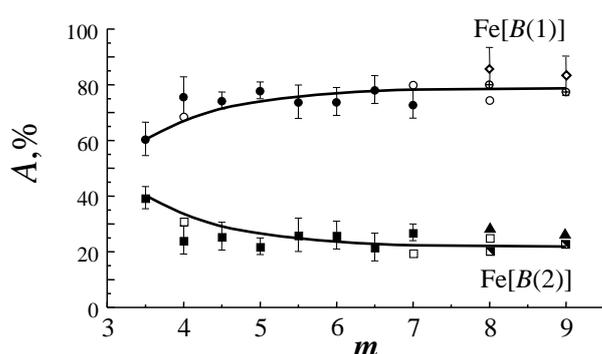


Рисунок 4 - Распределение ионов Fe^{3+} по позициям $B(1)$ и $B(2)$ в зависимости от m

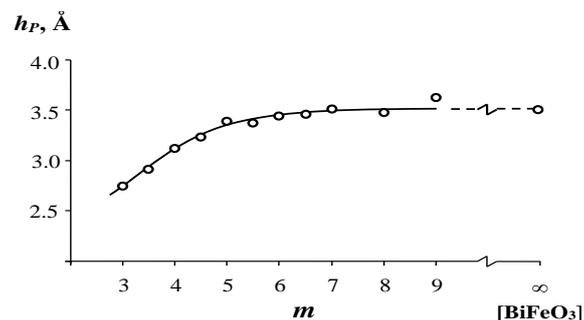


Рисунок 5 - Зависимость толщины перовскитоподобного слоя h_p от m

Резкое изменение симметрии окружения ионов Fe^{3+} в позиции $B(1)$ начиная с $m \approx 5$ сопровождаются изменением структурных параметров фаз Ауривиллиуса (рисунок 5), что позволяет сделать заключение об изменении строения внутренних слоев перовскитоподобного блока при $m > 5$, приближающее его к строению элементарной ячейки BiFeO_3 . Полученная информация о зависимости распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям $B(1)$ и $B(2)$ от состава и строения соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ важна для анализа возможности получения новых соединений со структурой фаз Ауривиллиуса и прогноза их функциональных свойств.

Процесс образования нано- и макрочастиц фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ был изучен с использованием комплекса методов - синхронного термического анализа, рентгенодифракционного и мёссбауэровского исследований. Установлено, что формирование нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в процессе термообработки смеси соосаждённых гидроксидов стартует при температуре плавления поверхностной (неавтономной) фазы на основе оксида висмута ($\sim 450^\circ\text{C}$). На начальной стадии синтеза соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m > 5$) при этой температуре, независимо от номинального состава образцов, в качестве основного продукта формируется фаза с $m \approx 5$ и аморфная фаза. Анализ мёссбауэровских спектров образцов после термообработки при 450°C показал, что состояние основной доли вещества

может быть описано двумя дублетами (таблица 1) с параметрами, характерными для $\text{Vi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($m=5$). Отношение интенсивностей дублетов отвечает распределению железа между позициями $B(1)$ и $B(2)$. При этом, спектры образцов с $m>5$ характеризует также дублет $D3$ с параметрами, аналогичными аморфному ViFeO_3 .

Полученные данные позволили заключить, что соединения $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m\leq 5$ образуются в один этап. В то время как, на первом этапе синтеза многослойных соединений с $m>5$ образуется фаза с $m\approx 5$ и аморфный ViFeO_3 , встраивание которого в перовскитоподобный блок целевого продукта происходит после высокотемпературной обработки ($850-890^\circ\text{C}$). На высокотемпературном этапе синтеза происходит увеличение числа слоев m до заданной стехиометрии и установление внутрикристаллического равновесия с перераспределением компонентов по позициям $B(1)$ и $B(2)$. Средний размер кристаллитов (d) целевого продукта в полученных нанопорошках при тех же условиях синтеза зависит от m и составляет 40-100 нм (таблица 1).

Таблица 1 - Параметры мёссбауэровских спектров, фазовое состояние и размер нанокристаллов

| $m/(m_0)^*$ | $T, ^\circ\text{C}$ | Компонент | $IS\pm 0.02, \text{мм/с}$ | $QS\pm 0.03, \text{мм/с}$ | $A, \%$ | Позиция | Фазовое состояние | $d, \text{нм}$ |
|-------------|---------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|---------|---------|-------------------------|----------------|
| 5/(5) | 450 | Doublet1 | 0.410 | 0.574 | 69 | $B(1)$ | Кристалл. | 40±5 |
| | | Doublet2 | 0.280 | 0.604 | 31 | $B(2)$ | | |
| | 890 | Doublet1 | 0.406 | 0.603 | 56 | $B(1)$ | Кристалл. | >100 |
| | | Doublet2 | 0.314 | 0.615 | 44 | $B(2)$ | | |
| 7/(5) | 450 | Doublet1 | 0.412 | 0.573 | 54 | $B(1)$ | Кристалл. + аморфное | 40±5 |
| | | Doublet2 | 0.268 | 0.571 | 35 | $B(2)$ | | |
| | | Doublet3 | 0.318 | 1.258 | 11 | - | | - |
| 7/(7) | 850 | Doublet1 | 0.406 | 0.560 | 51 | $B(1)$ | Кристалл. | 80±10 |
| | | Doublet2 | 0.322 | 0.588 | 49 | $B(2)$ | | |

Примечание: * m, m_0 – номинальное и реальное количество перовскитоподобных слоев в структуре.

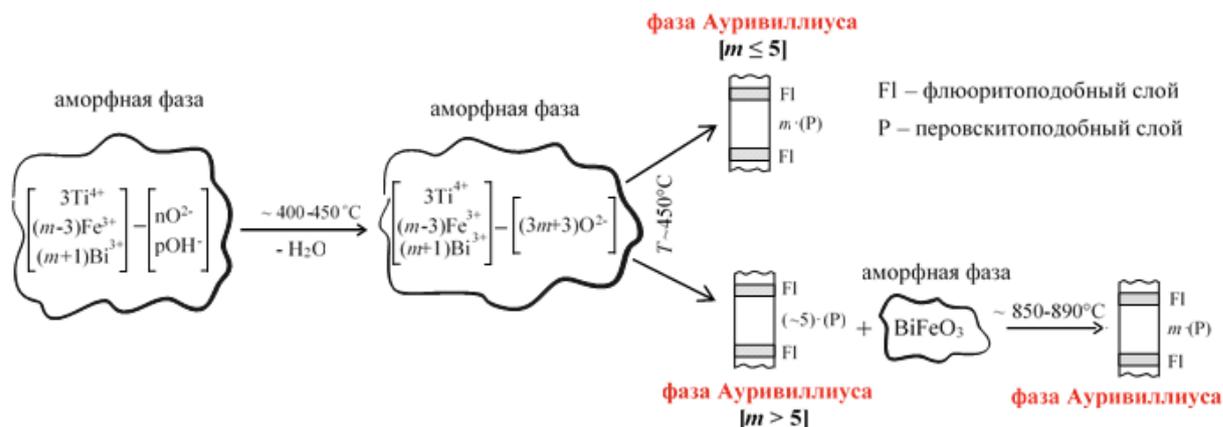


Рисунок 6 - Схема процесса формирования наночастиц $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Результат исследования фазообразования при синтезе нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ коррелирует с данными о формировании поликристаллических материалов. Это показывает, что оно в большей степени зависит от состава фаз Ауривиллиуса, чем от метода и условий синтеза. Так, синтез соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m > 5$ во всех случаях проходит через стадию образования фаз Ауривиллиуса с меньшим значением m . Схематически данный процесс представлен на рисунке 6. Обнаруженная зависимость механизма формирования соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от их состава может быть использована в технологии направленного синтеза слоистых перовскитоподобных материалов.

Исследовано магнитное поведение нано- и макрокристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m=4-9$). Приведенные на рисунке 7 типичные кривые ZFC/FC намагниченности $M(T)$ поликристаллических материалов типичны для парамагнетиков. Температурные зависимости обратной намагниченности $M^{-1}(T)$ соединений с $m < 7$ выше температуры магнитного перехода T_N описываются законом Кюри-Вейсса. В приведенном случае отрицательная константа Вейсса $\theta = -110$ К указывает на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия между ионами железа. Зависимость точки Нееля от числа слоев $T_N(m)$ показывает, что соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \geq 7$ могут находиться в магнитоупорядоченном состоянии вблизи комнатной температуры (Рисунок 8).

Небольшое расхождение кривых FC и ZFC и нелинейный характер

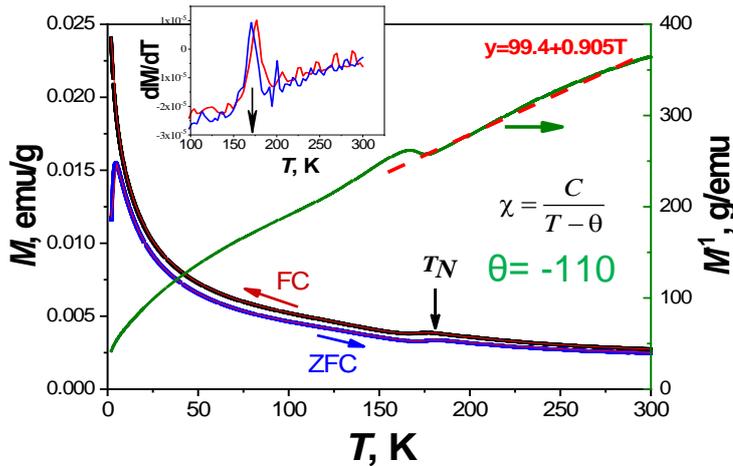


Рисунок 7 - Температурные зависимости FC/ZFC намагниченности M и обратной намагниченности M^{-1} на примере фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ ($m=5.5$)

кривой $M(H)$ при 2К (рисунок 7) для данных материалов связывается с поведением типа спинового стекла, возникающего в результате конкурентного ферро- и антиферромагнитного взаимодействия магнитных моментов.

Определено, что величины M имеют близкие значения для нано- и макрокристаллических материалов, т.е. менее выраженное влияние размерного фактора на магнитный отклик по сравнению с влиянием состава.

Наличие петли гистерезиса на кривых $M(H)$ в диапазоне 2-300К указывает на существование магнитного порядка в широком интервале температур. Вблизи комнатной температуры зависимости $M(H)$ у всех образцов близки к линейным и величина их магнитного момента при 20 кОе составляет 0.1-0.2 emu/g.

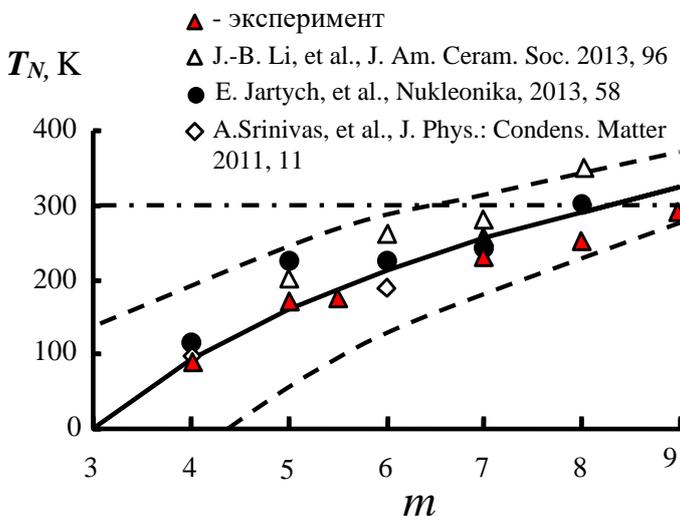


Рисунок 8 - Зависимость T_N от числа перовскитоподобных слоев m

Расчет эффективного магнитного момента μ_{eff} ионов Fe^{3+} соединений с $m \leq 5.5$ показал, что в большинстве случаев величина $\mu_{eff} < 5.92 \mu_B$, т.е. значения, характерного для ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии с полностью замороженным

орбитальным моментом ($J=5/2$). Это может объясняться наличием локализованного АФМ-взаимодействия, возникающего в связи упорядоченным распределением ионов Fe^{3+} в перовскитоподобном блоке. Показано, что для данных материалов величина μ_{eff} очень чувствительна к установлению внутрикристаллического равновесия, которое достигается прецизионным контролем технологических параметров процесса синтеза.

Результат магнитного эксперимента позволяет предположить, что материал упорядочивается по антиферромагнитному типу, а существование ненулевой намагниченности может быть объяснено наличием слабого ферромагнитного взаимодействия, приводящего к скосу подрешеток и появлению полного магнитного момента.

Исследованы электрофизические свойства поликристаллических фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным m . Показано, что зависимость общей проводимости $\sigma_{ac}(1/T)$, измеренная в диапазоне частот 10-1000кГц, подчиняется закону Аррениуса и механизм проводимости образцов при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ изменяется в связи с доминирующим вкладом собственных или примесных дефектов в общую проводимость образца. Величина σ_{ac} постепенно повышается при увеличении m .

На рисунке 10 приведена зависимость энергии активации E , определенной разными методами, от значения m в сравнении с литературными данными. Можно видеть, что во всех случаях величина E сильно зависит от состава только при $m < 5$ и ее частотная зависимость слабо выражена. Это позволяет предположить, что при $m > 5$ распределение электрического заряда во всех соединениях имеет близкий характер. Данное заключение согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии о резком изменении эффективного

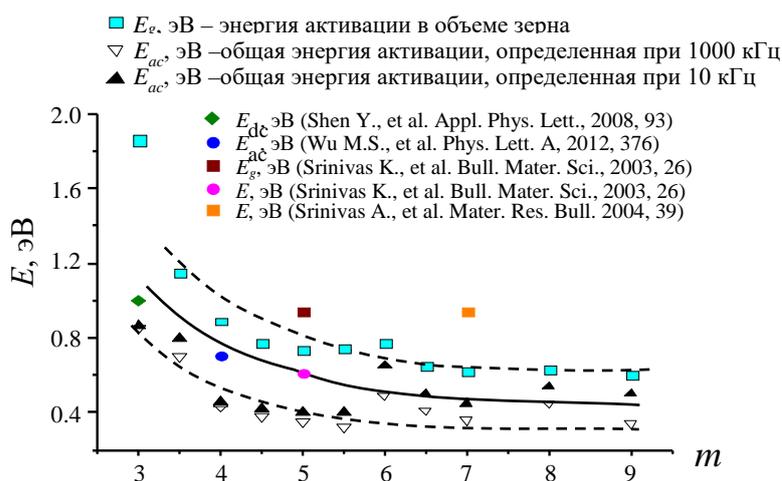


Рисунок 10 - Зависимость энергии активации E от m

блоку при $m \geq 7$. В совокупности с понижением устойчивости соединений, это может свидетельствовать о скачкообразном ослаблении связи между слоем $[\text{Vi}_2\text{O}_2]^{2-}$ и перовскитоподобным блоком.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что температура начала активного образования нанокристаллов ViFeO_3 и фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ определяется температурой плавления поверхностной (неавтономной) фазы наиболее легкоплавкого компонента - Vi_2O_3 ($\sim 450^\circ\text{C}$).
2. Установлено, что механизм формирования нанокристаллов $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ изменяется с увеличением числа перовскитоподобных слоев более $m \approx 5$. Показано, что различия в механизмах формирования $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$ и $m > 5$ коррелируют со значительными различиями в распределении Fe^{3+} и Ti^{4+} между наружными и внутренними слоями перовскитоподобного блока этих соединений.
3. Установлено, что для соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 6$ распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям перовскитоподобного блока является упорядоченным и ионы Fe^{3+} преимущественно заселяют внутренние позиции. Для многослойных фаз

заряда ионов Fe^{3+} и симметрии их ближайшего окружения при $m \approx 5$, а также о приближении их распределения к статистическому и выравниванию его эффективного заряд по перовскитоподобному

Ауривиллиуса это распределение приближается к случайному и при значениях $m=8-9$ концентрации ионов Fe^{3+} в обеих позициях выравниваются.

4. Показана корреляция резкого уменьшения термической стабильности фаз Ауривиллиуса с изменением распределения ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ по структурно-неэквивалентным позициям при $m>5$.

5. Показано, что при размерах кристаллитов $d<50$ нм существенное влияние на величину удельной намагниченности нанокристаллических материалов на основе BiFeO_3 оказывает поверхностная намагниченность. Показано, что посредством изменения метода и условий их формирования возможно изменение магнитного отклика материала в несколько раз.

6. Показано, что для нано- и макрокристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ характерно упорядочивание антиферромагнитного типа и существование ненулевой намагниченности.

7. Установлено, что величина энергии активации проводимости носителей заряда в объеме зерен имеет выраженную зависимость от состава материалов на основе $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, которая согласуется с данными о характере распределения катионов в перовскитоподобном блоке и изменении устойчивости фаз Ауривиллиуса при $m\approx 5$.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи

1. **Ломанова, Н. А.** Формирование нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4\div 9$) при термическом разложении соосажденных гидроксидов / Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, А. В. Осипов, В.Л. Уголков, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, В.В. Гусаров // Журн. неорган. хим. - 2021. - Т. 66. № 5.- С. 658-668.
2. **Lomanova, N.** Synthesis features, thermal behavior, and physical properties of $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$ ceramic material / N. Lomanova // Mater. Chem. Phys. - 2021. - V.263. - ArtNo: #124386
3. **Ломанова, Н.А.** Магнитные характеристики нанокристаллических материалов на основе BiFeO_3 , синтезированных методом растворного горения

/ Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, Д.П. Данилович, А.В. Осипов, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, И.В. Плешаков, М.П. Волков, В.В. Гусаров // Неорг. матер. – 2020. - Т.56. – №12. – С.1342-1349

4. **Lomanova, N.A.** Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects / N.A. Lomanova, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov // *Ferroelectrics.* - 2020. - V.56. -№ 9. - №1. – С. 240-250

5. **Ломанова, Н.А.** Синтез нанокристаллических материалов на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, А.В. Осипов, В.Л. Уголков // *Ж. общ. хим.* – 2019. - Т.89. - № 10. – С. 1587-1594

6. **Lomanova, N.A.** Thermal and magnetic behavior of BiFeO_3 nanoparticles prepared by glycine-nitrate combustion / N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugolkov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov // *J. Nanopart. Res.* – 2018. -V.20. – № 2. -ArtNo: #17

7. **Ломанова, Н.А.** Формирование и термическое поведение нанокристаллического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, В.В. Соколов, В.Л. Уголков, // *Ж. общ. хим.* – 2018. - Т.88. - № 12. -С. 1937-1942

8. **Lomanova, N.A.** The thermal behavior of mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ / N.A. Lomanova, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov // *J. Therm. Anal. Calorim.* –2018. – Vol. 131. – P. 473-478.

9. **Lomanova, N.A.** Magnetic properties of Aurivillius phases $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ with $m = 5, 7, 8$ / N. A. Lomanova, I. V. Pleshakov, M. P. Volkov, V.V. Gusarov // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2016. – Vol. 214. – P. 51-56.

10. **Ломанова, Н.А.** Особенности формирования нанокристаллического BiFeO_3 методом глицин-нитратного горения / Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, В.В. Соколов, В.В. Гусаров // *Ж. общ. хим.* – 2016. – Т.86. – № 10. – С. 1605-1612

11. **Lomanova, N.A.** Influence of synthesis temperature on BiFeO_3 nanoparticles formation / N.A. Lomanova, V.V. Gusarov // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2013. –Т.4. – № 5. – С. 696-705

12. **Lomanova, N. A.** Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ / N. A. Lomanova, V. G. Semenov, V. V. Panchuk, V.V. Gusarov // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 528. – P.103 –108.
13. **Ломанова, Н.А.** Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т.3. – № 6. – С. 112-122
14. **Ломанова, Н.А.** О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Наносистемы: физика, химия, математика* – 2011. – Т.2. –№ 3. –С. 93-101
15. **Ломанова, Н. А.** Фазовые состояния в разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // *Ж. неорган. хим.* – 2011. – Т. 56. – № 4. – С. 661-665.
16. **Ломанова, Н.А.** Влияние фазового состава исходных компонентов на формирование соединения $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ со слоистой перовскитоподобной структурой / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Ж. неорг. хим.* – 2010. –Т.55. – № 10. – С. 1634-1638

Тезисы докладов

1. **Ломанова, Н.А.** Синтез и исследование нано- и макрокристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ / Н.А. Ломанова, А.В. Осипов, В.Л. Уголков, В.Г. Семенов, И.В. Плешаков, М.П. Волков, В.В. Гусаров // *Научн. вестник Сам ГУ. –Матер. Межд. конф. «Sol-gel -2020».* – Узбекистан. Самарканд. – 11-15 октября 2021. –С. 57-58.
2. **Ломанова, Н.А.** Образование нанокристаллов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Тез. 9-го семинара СО РАН-Ур РАН «Термодинамика и материаловедение».* Россия. Новосибирск. 30 июня-4 июля 2014. - С. 159.
3. **Lomanova, N.A.** Characteristics of Nanostructural Bismuth Orthoferrite, Produced by Glycine–nitrate Combustion: Mössbauer Study and Magnetometry / N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Panchuk,

V.G. Semenov, V.V. Sokolov, V.V. Gusarov // Тез. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect «ICAME 2017». Russia. Saint-Peterburg. 3-8 September 2017. – P. 133.

4. **Ломанова, Н.А.** Получение наноразмерного BiFeO_3 методом растворного горения / Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // Тез. Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Россия. С-Петербург. - 4-7 июля 2016г. - С. 360-361

5. **Ломанова, Н.А.** Внутрикристаллическое распределение компонентов и устойчивость фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 / Ломанова Н.А., Семенов В.Г., Панчук В.В., Гусаров В.В. // Сб. трудов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы -2016» и XI Семинара СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Россия. Екатеринбург. 20-23 сентября 2016 г. - С.216-217

6. Semenov, V. Distribution of Fe atoms in Aurivillius phases obtained with NGR spectroscopy / V. Semenov, V. Panchuk, **N. Lomanova**, V. Gusarov // Book of abstracts International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications «HYPERFINE 2016». Belgium. Leuven. July 3 –8 2016. - P2A37.

7. **Ломанова, Н.А.** Магнитные свойства соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ / Н.А. Ломанова, М.П. Волков, И.В. Плешаков, В.В. Гусаров // Тез. 10-го Всероссийского симпозиума с межд. участ. «Термодинамика и материаловедение». Россия. Санкт-Петербург. 7-11 сентября 2015. - С.199.

8. **Ломанова, Н.А.** Диэлектрические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ по данным импедансной спектроскопии / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // Сб. трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Россия. Санкт-Петербург. 7-10 июля 2014. - С. 360.

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю Виктору Владимировичу Гусарову за внимательное руководство и неоценимую помощь в работе, а также постоянную мотивацию к изучению перовскитоподобных материалов.

Автор выражает благодарность В.Г. Семенову и В.В. Панчуку (СПбГУ), М.В. Томкович (ФТИ РАН), А.В. Осипову и В.Л. Уголкову (ИХС РАН), Д.П. Даниловичу (СПбГТИ(ТУ)), М.П. Волкову, И.В. Плешакову и С.Г. Ястребову (ФТИ РАН) за многолетнее сотрудничество, неослабевающий интерес к фазам Ауривиллиуса и другим описанным материалам, помощь в получении результатов и их плодотворное обсуждение.

Автор благодарит коллектив лаборатории новых неорганических материалов ФТИ РАН – за интерес к работе и научную дискуссию.

Автор благодарен своей семье – за вдохновение.