Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

На правах рукопису

Сташко Назар Васильович

УДК 537.622.6:544.228

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Федорів Василь Дмитрович
кандидат фіз.-мат. наук, доцент

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

к. ф.-м. н., доцент **Л.С. Яблонь**

_____2015 р.

Івано-Франківськ – 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 4

ВСТУП 5

РОЗДІЛ І ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ГРАНАТОВИХ СТРУКТУР 11

1.1 Способи отримання нанодисперних матеріалів 11

1.2. Структурні властивості гранатових систем, отриманих різними методами 23

1.3. Магнітна мікроструктура чистого та заміщеного залізо-ітрієвого гранату 34

1.4. Магнітні властивості дисперсних гранатових систем 40

Висновки до розділу І 49

РОЗДІЛ ІІ ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 50

2.1. Фізико-хімічні властивості залізо-ітрієвого гранату 50

2.2. Х-променевий структурний аналіз полікристалічних матеріалів 58

2.3. Застосування методу γ-резонансної спектроскопії для дослідження магнітної мікроструктури феритів 64

2.4. Дериватографічні дослідження гранатоутворюючих оксидних систем ... 68

Висновки до розділу ІІ 72

РОЗДІЛ ІІІ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО $Y_3Fe_5O_{12}$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ АВТОГОРІННЯ З НАСТУПНИМ ІЗОТЕРМІЧНИМ ВІДПАЛОМ 73

3.1. Кінетика процесу золь-гель синтезу вихідної нанодисперсної оксидної системи 73

3.2. Морфологічні характеристики вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів з різним рівнем pH 80

3.3. Ізотермічний відпал оксидних систем 87

3.4. Кристалоквазіхімічний опис процесів дефектоутворення в полікристалічному залізо-ітрієвому гранаті 90

Висновки до розділу III 96

РОЗДІЛ IV АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА МАГНІТНОЇ МІКРОСТРУКТУРИ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ ... 97

4.1. Структурні властивості нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату різної морфології 97

4.2. Магнітна мікроструктура та магнітні властивості нанодисперсного $Y_3Fe_5O_{12}$ .. 103

Висновки до розділу IV 111

РОЗДІЛ V ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ З КАТОДОМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ 112

5.1. Дослідження процесу розряду макетів ЛДС з катодом на основі нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату 112

5.2. Вивчення дифузійних процесів йонів літію в електрохімічній системі з катодом на основі нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату 124

Висновки до розділу V 130

ВИСНОВКИ 131

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЗІГ – залізо-ітрієвий гранат

ЗГА – золь-гель автогоріння

ОКР – область когерентного розсіяння

ДТА – диференціально-термічний аналіз

ТГ – термогравіметрія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ІЧ – інфрачервоний

ЛДС – літієве джерело струму

ВСТУП

Актуальність теми. Підвищений інтерес до нанооб’єктів викликаний виявленням у них незвичайних фізичних і хімічних властивостей, які пов’язані із тим що кількість атомів, які знаходяться в приповерхневому шарі і відповідно в інших умовах (координаційне число, симетрія локального оточення і т.д.) є співмірною з кількістю атомів об’єму. З енергетичної точки зору зменшення розмірів частинок призводить до зростання частки поверхневої енергії в їх хімічному потенціалі і, як наслідок, підвищення каталітичної активності, активності в твердотільних реакціях, пришвидшення процесів спікання.

Особливо чітко відмінності між масивним матеріалом і його нанорозмірним аналогом проявляються в їх магнітних властивостях, зокрема саме у магнітних наноматеріалах виявлено ряд незвичайних властивостей – гігантський магнітоопір, аномально великий магнітокалоричний ефект, значне збільшення коерцитивної сили при переході до однодоменних частинок, що важливо для створення постійних магнітів та ін.

Галузь синтезу магнітних наночастинок інтенсивно розвивається як в інтересах фундаментальної науки, так і для багатьох практичних застосувань, таких як підвищення щільності запису інформації, біосенсорики, медицини, в системах магнітного охолодження. Так, зокрема, нанорозмірні кристаліти зі структурою гранату використовуються для магнітного запису інформації, в мікрохвильових пристроях, в якості матеріалів для лазерної техніки, для створення резонаторів в НВЧ діапазоні. Наночастинки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), які впроваджені в матрицю полімеру, виступають в якості мікрохвильового поглинача і виконують роль фільтра.

Фізико-хімічні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної ґратки та ступінь її дефектності, розмір і форму частинок, морфологію, взаємодію частинок з матрицею, що їх оточує і сусідніми частинками. Змінюючи розміри,

форму, склад і будову наночастинок, можна в певних межах керувати характеристиками матеріалів на їх основі.

Тому **актуальною** є задача отримання і дослідження фізико-хімічних властивостей функціональних матеріалів на основі наноструктурованих систем. В зв'язку з цим представляється важливим дослідження кінетики процесу золь-гель синтезу та вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих нанорозмірних частинок залізо-ітрієвого гранату в залежності від умов синтезу і встановлення факторів, що мають визначальний вплив на властивості отриманих зразків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертаційна робота є складовою досліджень наукових лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», зокрема в рамках виконання міжнародного проекту «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії» CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є отримання золь-гель методом з наступним відпалом високодисперсних зразків $Y_3Fe_5O_{12}$ та з'ясування взаємозв'язків між умовами золь-гель синтезу та параметрами кристалічної структури, магнітними мікро- та макропараметрами, морфологією поверхні, а також перебігом електрохімічних процесів в пристроях генерування електричної енергії, сформованих на їх основі.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **задачі дослідження:**

- аналіз кінетики синтезу нанорозмірної гранатової системи $Y_3Fe_5O_{12}$ на основі оксидів, отриманих золь-гель методом автогоріння;
- встановлення оптимальних умов синтезу для отримання високодисперсного полікристалічного залізо-ітрієвого гранату;
- дослідження кристалічної структури та морфології поверхні матеріалу, отриманого за різних умов синтезу;

- з’ясування взаємозв’язку параметрів макро- і мікроструктури нанодисперсного гранату з його магнітними властивостями;
- дослідження процесу дифузії йонів літію в електрохімічній системі на основі залізо-ітрієвого гранату та особливостей електрохімічного впровадження йонів літію в даний матеріал.
- вивчення можливості використання нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату як катодного матеріалу для літієвого джерела струму;

Об’єкт дослідження – явища зміни структурних, морфологічних, магнітних та електрохімічних властивостей нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату в залежності від умов синтезу.

Предмет дослідження – взаємозв’язок між умовами отримання (pH розчину прекурсорів, атмосфера, температура ізотермічного відпалу) та фізико-хімічними властивостями нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату.

Методи дослідження. Для розв’язання поставлених задач дослідження застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методик, таких як методи диференціально-термічного та термогравіметричного аналізів, ІЧ-спектроскопія, Х-променевий структурний і фазовий аналіз, метод мало кутового розсіяння Х-променів, γ-резонансна спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, порометрія, метод вібраційного магнітометра, гальваностатичний експеримент, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, методи математичної обробки результатів у відповідних програмних середовищах.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше на основі результатів малокутового Х-променевого аналізу, γ-резонансної спектроскопії, порометрії та електронної мікроскопії встановлено, що кисле реакційне середовище забезпечує формування золь-гель методом залізовмісних часток з середнім розміром ~4 нм, які перебувають в стані суперпарамагнетизму та часток оксиду ітрію з середнім розміром ~12 нм, в яких наявні мікропори розміром ~2 нм.

2. Зменшення величини температури та ентальпії процесу автогоріння у випадку кислого середовища прекурсорів в порівнянні з нейтральним (для pH=1 – T=403 К, H=435 Дж/г, для pH=7 – T=473 К, H=1200 Дж/г) забезпечило формування гранатоутворюючих оксидних частинок менших розмірів із питомою поверхнею 35 $м^2$/г, що дозволило отримати однофазну гранатову систему при відносно низькій температурі подальшого ізотермічного відпалу – 973 К та дозволило реалізувати менш енергозатратний технологічний процес.
3. Вперше методом малокутової Х-променевої дифракції проаналізовано розподіл пористості дисперсної гранатової системи в залежності від величини температури синтезу. Встановлено, що переважають пори, середні розміри яких становлять 5 нм та 30 нм. При цьому з підвищенням температури відпалу (від 973 до 1373 К) спостерігається пропорційний ріст пор більших розмірів до повного зникнення пор розміром 5 нм.
4. Вперше застосовано кристалоквазіхімічний підхід до аналізу дефектної підсистеми досліджуваного матеріалу та запропоновано відповідні вирази, що описують процеси дефектоутворення.
5. Вперше використано нанорозмірний залізо-ітрієвий гранат як катодний матеріал літієвого джерела струму та досліджено процес електростимульованої дифузії йонів літію в отриманій електрохімічній системі.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлені закономірності впливу pH розчину вихідних прекурсорів, атмосфери та температури ізотермічного відпалу на формування нанорозмірних частинок залізо-ітрієвого гранату можуть бути використані для керування технологічними процесами синтезу.

Проаналізовано вплив кристалічної структури та магнітної мікроструктури на магнітні властивості матеріалу, що дозволяє отримувати ЗІГ з наперед заданими властивостями.

Показано можливість використання нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату в якості катодного матеріалу літієвих джерел струму і отримана питома ємність ~500А год/кг.

Особистий внесок здобувача у публікаціях зі співавторами полягає у постановці завдань дослідження та виборі способів їх розв'язання [1-16]; здійсненні золь-гель синтезу досліджуваних систем [2-4, 7, 12-14]; проведенні Х-променевих структурних та дериватографічних досліджень [1-6, 12-16]; визначенні за експериментальними даними структурних параметрів вихідних та відпалених зразків [12-16]; виготовленні електрохімічних комірок та отриманні розрядних кривих [15]; проведенні імпедансних досліджень [15]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [1-16]; написанні та оформленні публікацій [1-16].

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати дисертаційного дослідження доповідались і обговорювались на: Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2011» з міжнародною участю (Київ, 2011 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011 (Львів, 2011 р.); XIII Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2011 р.); IV-ій науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (Львів-Чинадієво, 2012 р.); IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2012 г.); XIV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2013 р.); конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований» (Одесса, 2013 г.), а також на наукових семінарах кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 16 публікаціях, у тому числі в 9 статтях у фахових наукових журналах, одна з яких – в міжнародному журналі з імпакт-фактором, матеріалах 7 конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 147 сторінках, містить 73 рисунки, 13 таблиць. Бібліографічний список включає 132 літературних джерела.

РОЗДІЛ І
ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ГРАНАТОВИХ СТРУКТУР

1.1 Способи отримання нанодисперних матеріалів

Інтерес до наноструктур в першу чергу пов'язаний з можливістю отримувати матеріали з новими, відмінними від мікрокристалічного стану, фізико-хімічними властивостями. Найбільш привабливою особливістю наносистем є можливість регулювати фізичний відгук матеріалу залежно від розміру часток. Таким чином, очевидно, що контроль розміру, а в багатьох випадках і форми частинок на нанорівні може привести до зміни властивостей добре знайомих матеріалів і відкрити для них застосування в нових галузях [1].

Тому наноматеріали знаходять широке застосування в сучасних галузях техніки і технології. Зокрема, вони відмінно зарекомендували себе в електрохромних пристроях, фото- та електрокаталізі і як антифрикційні матеріали. В останні роки значна увага приділяється застосуванню цих матеріалів в енергоперетворюючих пристроях і при розробці нових енергоакумулюючих систем [2].

Відомі в літературі методи синтезу таких матеріалів мають негативні сторони, які полягають в складному апаратурному оформленні, тривалості процесу одержання внаслідок його багатостадійності, імовірності конгломерації частинок утвореного продукту. Отже, актуальним постає завдання розробки нових доступних та неенергоємних методів синтезу наноматеріалів, оскільки успіхи в науковому дослідженні та використанні наноматеріалів значною мірою залежать від можливостей методів синтезу, тобто від того, чи дозволяє обраний спосіб отримувати частинки, які задовольняють вимогам даної наукової або практичної задачі.

Найбільш важливими факторами, які необхідно враховувати в ході синтезу наночастинок, прийнято вважати наступні:

1. Нерівноважність систем. Практично всі наносистеми термодинамічно нестійкі, і їх отримують в умовах, далеких від рівноважних, що дозволяє домогтися спонтанного зародкоутворення і уникнути зростання та агрегації сформованих наночастинок.
2. Висока хімічна однорідність. Однорідність наноматеріалу забезпечується, якщо в процесі синтезу не відбувається розділення компонентів як в межах однієї наночастинки, так і між частинками.
3. Монодисперсність. Так як властивості наночастинок надзвичайно сильно залежать від їх розміру, для отримання матеріалів з хорошими функціональними характеристиками необхідно синтезувати частинки з досить вузьким розподілом за розмірами.

Всі методи отримання наноматеріалів можна розділити на дві великі групи по типу формування наноструктур: підхід «знизу-вверх» (bottom-up) характеризується ростом наночастинок або складанням наночастинок з окремих атомів; а методи, що відносяться до групи «зверху-вниз» (top-down), засновані на «дробленні» частинок до нанорозмірів (рис. 1.1).

Інша класифікація є дуже умовною і припускає розподіл методів синтезу за способом отримання та стабілізації наночастинок. Відповідно до цієї класифікації методи синтезу наночастинок поділяють на хімічні і фізичні, а іноді виділяють ще й механічні. Однак чіткої межі між цими групами методів не існує [3].

Прикладами хімічних методів є золь-гель синтез, синтез в міцелах, хімічне осадження, видалення одного з компонентів гетерогенної системи. Особливе місце займають методи, де наночастинки утворюються в результаті різних «фізичних» впливів, наприклад, ультразвуку або мікрохвиль. З одного боку, мікроструктура одержуваних в ході впливу наноматеріалів багато в чому визначається параметрами фізичного впливу: частотою, інтенсивністю і так далі. Однак цей вплив ініціює проходження в реакційній суміші різних процесів, в першу чергу, хімічних реакцій, що і призводить до формування

матеріалу з особливою мікроструктурою, фазовим складом, унікальними функціональними властивостями.

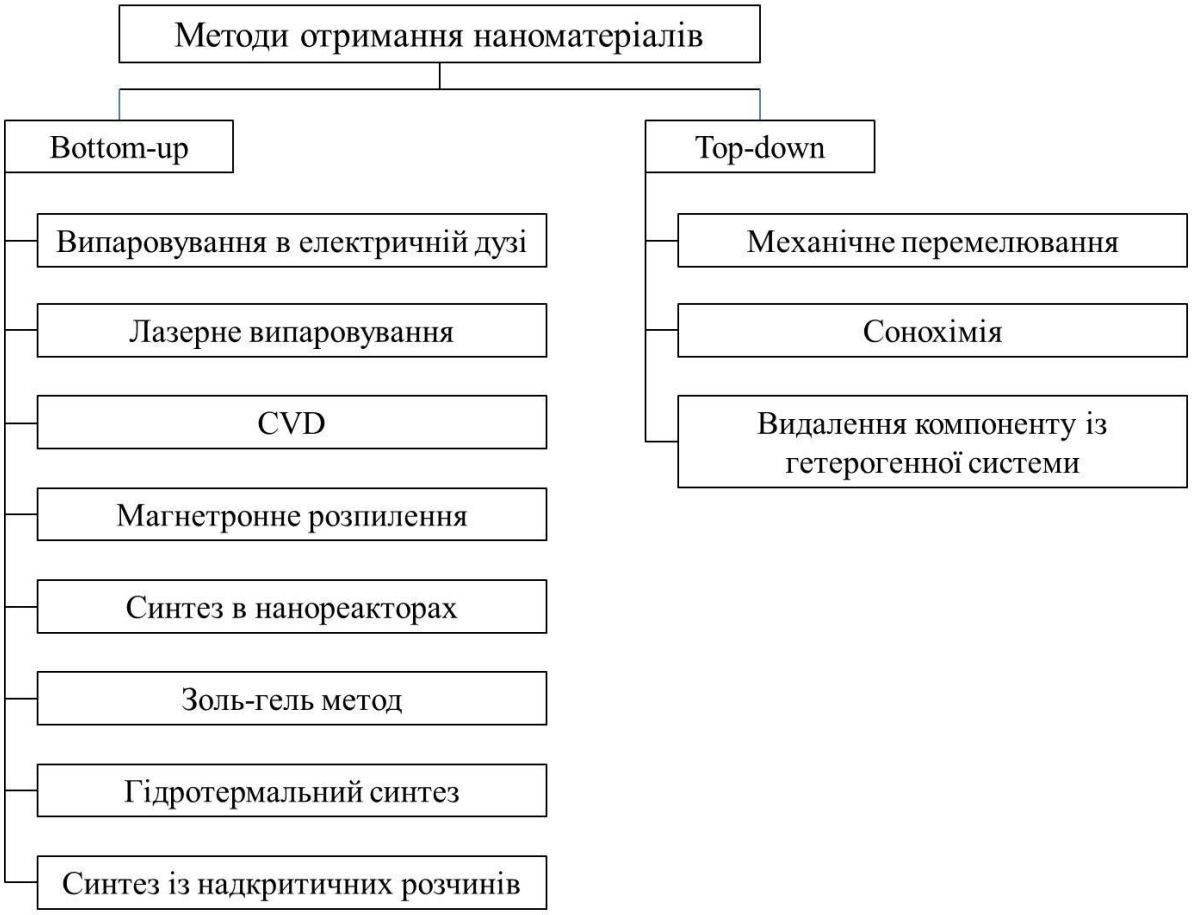


Рис.1.1. *Методи отримання наночастинок [3].*

Слід зазначити, що часто отримати матеріал, який володіє такими властивостями, не використовуючи відповідний «фізичний» вплив, неможливо. Тому ці методи часто відносять до проміжної групи – фізико-хімічної. У цю групу також включають сольвотермальний синтез, синтез в надкритичних розчинах, піроліз аерозолів і більшість методів росту наночастинок або плівок з газової фази, наприклад, хімічне осадження з газової фази (CVD), зростання наноструктур за механізмом пара-рідина-кристал.

Окремо слід згадати методи, які традиційно відносять до чисто фізичних. У відмінності від хімічних та фізико-хімічних методів, чисто фізичні методи не припускають утворення нових сполук із прекурсорів в ході хімічних реакцій, хоча нові хімічні зв'язки при рості наноструктур, безумовно, утворюються. Як приклади можна привести молекулярно-променеву епітаксію і різні способи

випаровування з подальшим контролем росту в інертній атмосфері і стабілізацією наночастинок. Однак, слід зазначити, що якщо ріст наночастинок відбувається не в інертній атмосфері, то можуть відбуватися різні хімічні реакції, що, наприклад, використовується для отримання оксидних наночастинок, які синтезують в присутності кисню.

Механічне перемелювання і механохімічний синтез є також прикладами підходу «зверху-вниз». Перемелювання широко використовується для подрібнення частинок, хоча найчастіше їх кінцевий розмір, строго кажучи, знаходиться не в «нано-» (1-100 нм) а в субмікронному (100-1000 нм) діапазоні. Крім того, за допомогою механічного впливу можна отримувати нові сполуки, синтез яких за допомогою звичайних хімічних методів сильно утруднений.

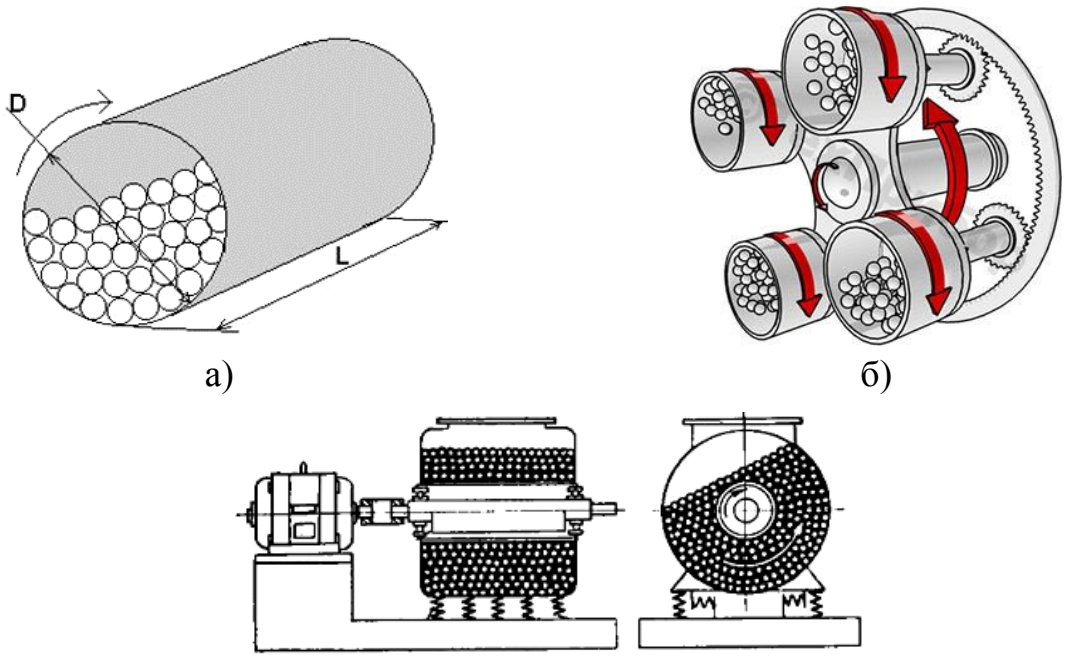
Основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, при якій відбувається подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенос, а також здійснюється перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів.

Механічний вплив при подрібненні матеріалів є імпульсним, тому виникнення поля напружень і його подальша релаксація відбувається не протягом усього часу перебування в реакторі, а тільки в момент зіткнення часток і в короткий час після нього. З цієї причини при механохімічному синтезі потрібно враховувати характер формування поля напруг в часі і кінетику подальших процесів релаксації. Механічна дія не тільки імпульсна, але і локальна, оскільки відбувається не у всій масі твердої речовини, а лише там, де виникає і потім релаксує поле напруг.

Механічне перетирання є найбільш продуктивним способом отримання великих кількостей нанокристалічних порошків різних матеріалів: металів, сплавів, інтерметалідів, які потім використовуються для виготовлення кераміки та різних композитів.

Для розмелювання і механохімічного синтезу застосовують планетарні, кульові і вібраційні млини (рис.1.2). При цьому середній розмір частинок одержуваних порошків варіюється від 5 до 200 нм. Так, механічна обробка

титанату барія $BaTiO_3$ в планетарному млині дозволила отримати нанокристалічний порошок з середнім розміром частинок 5-25 нм [4].



а) б)

в)

Рис.1.2. *Схеми будови кульового (а), планетарного (б) та вібраційного млинів.*

Газофазний синтез являє собою метод, заснований на випаровуванні металу, сплаву або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу холодної поверхні або на ній (рис.1.3). Вивчення випаровування Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO_2 в вакуумі, водні, азоті і вуглекислому газі показало, що розмір одержуваних частинок залежить від тиску та атомної маси газу. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, випаруваної в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють сегрегації (кластери) [5].

Модифікації газофазного методу включають хімічне осадження з газової фази (CVD), розпилювальну сушку, аерозольний метод, парофазне розкладання та ін. В основі всіх цих методів лежить забезпечення переходу прекурсору осаджуваної речовини в газову фазу. Наприклад, метод парофазного розкладання використовується для отримання наночастинок заліза випаровуванням пентакарбонілу заліза, $Fe(CO)_5$, в струмені CO з наступним розкладанням при температурах 473 – 873 К. Розмір і фазовий склад

сформованих наночастинок визначається як температурою синтезу, так і швидкістю подачі прекурсору і витрати газу-носія.

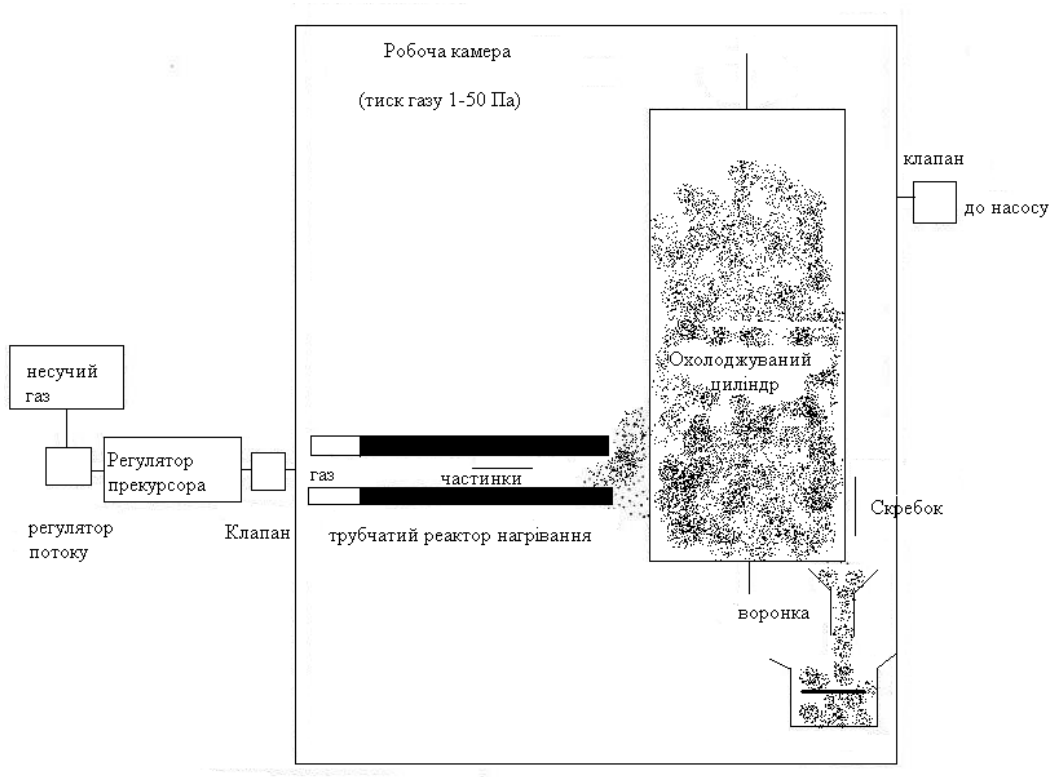


Рис.1.3. *Схема установки для газофазного синтезу.*

Установки, що використовують принцип випаровування-конденсації, відрізняються:

- способом введення випаровуваного матеріалу,
- способом підведення енергії для випаровування,
- робочим середовищем,
- організацією процесу конденсації,
- системою збору отриманого порошку.

Випаровування металу може проходити з тигля або ж метал поступає в зону нагріву у вигляді дроту і випаровується, вприскуваного металевого порошку або в струмені рідини.

Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагрівом, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги в плазмі, індукційним нагрівом струмами високої і надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, электроннопроменевим нагрівом. Останніми роками

газофазний синтез наночастинок отримав помітний розвиток завдяки використанню різноманітних методів нагріву випаровуваної речовини [5].

Випаровування і конденсація можуть протікати у вакуумі, в нерухомому інертному газі, в потоці газу, у тому числі в струмені плазми.

Самостійною задачею є збирання отриманого конденсацією нанокристалічного порошку, оскільки його окремі частинки настільки малі, що знаходяться в постійному броунівському русі і залишаються зваженими в газі, не осідаючи під дією сили тяжіння. Для збору одержуваних порошків використовують спеціальні фільтри і відцентрове осадження; в деяких випадках застосовується виловлювання рідкою плівкою.

Газофазний синтез з використанням лазерного випромінювання для створення і підтримки плазми, в якій відбувається хімічна реакція, виявився ефективним методом отримання молекулярних кластерів. Молекулярні кластери – нова структурна модифікація речовини, тому обговоримо більш детально досягнуті в області **плазмохімічного газофазного синтезу** успіхи і можливості, що відкриваються для створення раніше невідомих поліморфних модифікацій речовин з нанометровими розмірами структурних елементів. Основні умови отримання високодисперсних порошків цим методом – протікання реакції подалі від точки рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази при малій швидкості їх росту. В реальних умовах плазмохімічного синтезу отримання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолоджування потоку плазми, в якому відбувається конденсація з газової фази; завдяки цьому зменшується розмір частинок, що утворюються, а також пригнічується зростання частинок шляхом їх злиття при зіткненні [6].

При плазмохімічному синтезі використовується низькотемпературна азотна, аміачна, вуглеводнева, аргонова плазма дугового, тліючого, високо- або надвисокочастотного розрядів; в якості початкової сировини застосовують елементи, їх галогеніди та інші сполуки. Характеристики порошків залежать від сировини, технології синтезу і типу плазмотрона, що використовується.

Частинки плазмохімічних порошків є монокристалами і мають розміри від 10 до 100-200 нм і більше. Плазмохімічний синтез забезпечує високі швидкості утворення і конденсації сполук і вирізняється достатньо високою продуктивністю. Головні недоліки плазмохімічного синтезу — широкий розподіл частинок за розмірами. Найбільш широко плазмохімічний метод застосовується для синтезу нітридів перехідних металів IV і V груп.

Плазмохімічний синтез включає декілька етапів. На першому відбувається утворення активних частинок в дугових, високочастотних і надвисокочастотних плазмотронах. На наступному етапі в результаті гартування відбувається виділення продуктів взаємодії. Вибір місця і швидкості гартування дозволяє отримати порошки із заданими складом, формою і розміром частинок.

До плазмохімічного синтезу достатньо близько наближається газофазний синтез з використанням лазерного нагріву реагуючої газової суміші. Лазерний нагрів забезпечує контрольоване гомогенне зародкоутворення і виключає можливість забруднення. Розмір нанокристалічних частинок зменшується із зростанням інтенсивності (потужності, віднесеної до одиниці площі) лазерного випромінювання завдяки підвищенню температури і швидкості нагріву газів-реагентів. Цим методом з газової суміші силану SiH_4 і аміаку було отримано нітрид кремнію Si_3N_4 з розміром частинок 10-20 нм.

Плазмохімічний метод використовується і для отримання порошків металів. Наприклад, ультрадисперсні порошки міді з розміром частинок менше 100 нм і порівняно вузьким розподілом частинок за розміром одержують відновленням хлориду міді воднем в аргоновій плазмі електродуги з температурою до 1800 К.

В цілому плазмохімічний синтез з різними способами створення плазми – досить перспективний метод отримання різноманітних наноструктурних матеріалів.

Осадження із колоїдних розчинів – спосіб отримання наночастинок, що полягає в їх синтезі з початкових реагентів розчину і перериванні реакції в

певний момент часу, після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий [5].

Серед всіх методів отримання ізольованих наночастинок і нанопорошків метод осадження з колоїдних розчинів володіє найвищою селективністю і дозволяє одержувати стабілізовані нанокластери з дуже вузьким розподілом за розмірами, що є вельми важливо при використанні наночастинок в якості каталізаторів або в пристроях мікроелектроніки.

Існують різні хімічні прийоми отримання наночастинок в колоїдних розчинах, проте у будь-якому випадку необхідно захистити частинки, щоб запобігти їх коалесценції. Стабілізація колоїдних частинок і кластерів досягається за допомогою молекул ліганда. В якості лігандів використовують різні полімери. Схематична реакція отримання стабілізованого лігандом металевого кластера M_n має наступний вигляд:

$$nM^+ + ne^- \xrightarrow{mL} M_n \rightarrow M_nL_m \qquad (1.1)$$

де L – молекула ліганда.

Гідроліз солей металів використовують для отримання колоїдних частинок оксидів. Наприклад, нанокристалічні оксиди титану, цирконію, алюмінію, ітрію можна отримати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоридів. Тонкодисперсний оксид титану одержують також гідролізом титаніл-сульфату з подальшим прожаренням аморфного осаду при 1000 – 1300 К. Для стабілізації колоїдних розчинів щоб уникнути коагуляції наночастинок використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні йони.

Для створення високодисперсних порошків з колоїдних розчинів застосовується також кріогенна сушка. Розчин розпилюється в камеру з кріогенним середовищем і внаслідок цього замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб він був меншим ніж рівноважний тиск над замороженим розчинником, і нагрівають матеріал при безперервному відкачуванні для сублімації розчинника. В результаті утворюються надтонкі пористі гранули однакового складу, прожаренням яких одержують порошки.

Наночастки деяких металів можуть бути отримані **електричним вибухом** при дії на металевий провідник імпульсу великої потужності. Цей метод дозволяє отримувати агрегатовані нанопорошки із середнім діаметром часток від 10 до 100 нм, причому пониження температури газового середовища обмежує процеси об'єднання кластерів. Дисперсність порошку залежить від параметрів електричного вибуху і обернено пропорційна діаметру провідника.

Під терміном «**золь-гель метод**» традиційно розуміють сукупність стадій, що включають приготування розчину прекурсорів, послідовний перехід його спочатку в золь, а потім в гель за рахунок процесів гідролізу і конденсації, подальше старіння, висушування і термообробку продукту. Проте, останнім часом цей термін часто використовується для позначення процесів, в яких відсутня одна з цих стадій [3].

Зазвичай золь-гель метод включає формування металооксополімерних ланцюгів – золю або гелю з розчинних полігідроксокомплексів, що утворилися в результаті гідролізу металоорганічних комплексних або неорганічних сполук. Гідратовані оксиди, що утворюються, надзвичайно хімічно активні. Їх дегідратація відбувається при дуже низьких температурах, іноді безпосередньо в процесі гідролізу, і супроводжується утворенням кристалічних або аморфних оксидів з малим розміром часток($d \leq 10$ нм) і розвиненою поверхнею. При утворенні золів розподіл наночасток за розмірами визначається часом утворення зародків. Як правило розмір колоїдних часток зростає зі збільшенням часу реакції (оскільки до поверхні нанокристала поступає більше речовини) і з підвищенням температури зростає швидкість зростання існуючих зародків.

Особливо важливими для отримання наноструктур із заданими характеристиками являються процеси утворення конденсованих форм при гідролізі прекурсорів. Очевидно, що саме ця стадія визначає морфологію і фазовий склад отримуваних продуктів. Таким чином, для спрямованого отримання наносистем золь-гель методом потрібне знання механізмів гідролізу і поліконденсації. У реальності, синтез складних оксидних матеріалів золь-гель методом виявляється зв'язаний з рядом труднощів. Так, швидкості гідролізу

алкоксидів або неорганічних солей, використовуваних при синтезі, можуть виявитися занадто високими, що призводить до утворення мікронеоднорідностей системи. Крім того, неповне протікання гідролізу часто негативно позначається на хімічній і механічній стабільності сформованих структур і зміну їх параметрів в процесі «корисної роботи» матеріалу.

Універсальними прекурсорами в золь-гель технології є алкоголяти металів. Нині відомі алкоголяти усіх перехідних елементів, металів, а також лантанідів. Ці сполуки надзвичайно реакційно активні по відношенню до нуклеофільних часток, наприклад, таких, як молекули води. Основною гідністю алкоголятів є те, що в результаті гідролізу не утворюється ніяких сторонніх йонів, а молекули спиртів можуть бути легко видалені шляхом промивання або термічною обробкою. Іншим достоїнством є можливість варіювання швидкостей гідролізу і поліконденсації, що визначаються природою алкоксогруп і концентрацією нуклеофільних агентів, що дозволяє точно контролювати процеси гелеутворення. Крім того, реакційну здатність алкоголятів можна варіювати шляхом утворення змішанолігандних комплексів, наприклад, з β-дикетонами.

Співвідношення процесів поліконденсації можна контролювати шляхом підбору алкоксидних груп, pH середовища, концентрації, розчинника і температури.

В якості кількісної характеристики, що відображає можливість спрямованого синтезу гідроксидів і оксидів металів із заданою морфологією часто розглядають співвідношення гідролізу h, яке можна виразити, як:

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}, \qquad (1.2)$$

де z - ступінь окислення атома металу. Підбір цього співвідношення дає можливість контролювати процеси гідролізу і конденсації.

При h<1 в розчині можуть відбуватися процеси утворення олігомерних поліядерних часток і сольватів за механізмом алкоксоляції. При таких співвідношеннях утворення гелів або осадів з полімерною структурою не спостерігається.

При 1<h<z спостерігається утворення полімерів, що мають лінійну або слабо розгалужену структуру в ході процесів оксоляції або оляції. Проте повного заміщення спиртових груп на групи *OH* не відбувається. Часто для формування гелю потрібне досить тривале старіння.

При h>z утворюються розгалужені полімери у формі гелів або осадів. Поліконденсація відбувається переважно шляхом оляції.

Підвищена температура значно прискорює як гідроліз, так і поліконденсацію. Тому отримання золів і гелів з алкоксидів металів з високою реакційною здатністю часто проводять при пониженій температурі.

Популярність класичного варіанту золь-гель методу пов'язана в першу чергу з тим, що отримувані матеріали мають ряд унікальних властивостей. В першу чергу, це висока хімічна однорідність отримуваних продуктів, що дозволяє істотно понизити температуру і тривалість термообробки для отримання функціональної кераміки.

Використання золь-гель методу дозволяє отримувати принципово нові матеріали, такі як органо- неорганічні гібридні матеріали, нові види стекол, керамік і т. д. Золь-гель процес часто використовують для отримання пористих матеріалів, які потім застосовують в якості сорбентів, каталізаторів або носіїв для каталізаторів. Крім того, золь-гель метод синтезу наночасток відносно легко реалізується в лабораторних умовах. Проте цей метод має деякі недоліки. По-перше, він не забезпечує монодисперсності часток. По-друге, на відміну від синтезу в нанореакторах, він не дозволяє отримувати двовимірні і одновимірні наноструктури і контролювати їх параметри анізотропії. По-третє, цим методом не можна синтезувати просторово-впорядковані структури що складаються з наночасток, розташованих на однаковій відстані один від одного, або паралельних нанопластин з прошарками інертної матриці.

В основі **гідротермального методу** синтезу лежить висока розчинність великої кількості неорганічних речовин у воді при підвищених температурі і тиску і можливість наступної кристалізації розчиненого матеріалу з рідкої фази. Висока температура води відіграє важливу роль у трансформації матеріалу

прекурсору, оскільки при цьому створюється підвищений тиск парів, а сама структура води відрізняється від такої при кімнатній температурі. До того ж при високій температурі змінюються властивості самих реагентів (розчинність, швидкість дифузії, реакційна здатність). Контроль тиску парів, температури і часу реакції надає широкі можливості для синтезу високоякісних наночастинок і нанотрубок. В ході процесу ці параметри можуть варіюватися для досягнення максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення і вузького розподілу наночастинок за розмірами.

Вибір розчинника не обмежується лише водою, а включає й інші полярні і неполярні розчинники, такі як толуол, бензол, спирти і т.д. Практично метод реалізується нагріванням суміші реагентів у відповідному розчиннику в автоклаві. Гідротермальний синтез ведеться, як правило, при температурах 373 – 643 К (критична точка води: 647,35 К, 21,4 МПа). У разі використання спеціальних розчинників температура синтезу може досягати 873 К. При більш високих температурах реалізують синтез в надкритичних умовах.

Методи **сольвотермального синтезу і синтезу в надкритичних розчинниках** дозволяють отримувати різні типи наноструктур, починаючи від простих речовин (Ge, Si), оксидів та халькогенідів металів, таких як SiO_2, TiO_2, ZnO, PbS, ZnS, CdS, і закінчуючи складними оксидними сполуками ($SrFe_{12}O_{19}$, $LaMnO_3$, і т. д.) і наноструктурами (цеоліти, мезопористі оксиди) [3]. Нанокристали, отримані цим методом звичайно добре закристалізовані, але мають широкий розподіл за розмірами. Якісний контроль розміру і форми наночастинок, одержуваних гідротермальним синтезом також все ще залишається предметом досліджень.

1.2. Структурні властивості гранатових систем, отриманих різними методами

Фізико-хімічні властивості дисперсних матеріалів залежать від способу та умов синтезу. Розглянемо нанодисперсні порошки залізо-ітрієвого гранату, одержані різними методами та дослідження їх фазової однорідності та

структурних параметрів, зокрема методом Х-променевого структурного аналізу.

Так, в роботі [7] залізо-ітрієвий гранат був синтезований модифікованим методом змішування оксидів заліза та ітрію. Отримана суміш оксидів була в подальшому відпалена за різних температур. На рис.1.4 представлені рентгенограми зразка після попереднього спікання при 1373 К і наступного спікання при 1623 К протягом 8 год на повітрі. Видно чіткі лінії дифракції з піком значної інтенсивності на куті 32,53º, присутні деякі невідомі піки для попередньо відпаленого зразка. Після відпалу при 1623 К інтенсивність цих піків значно зменшується, однак, невелика кількість домішкових фаз залишається. Автори припускають, що ці невідомі піки можуть відповідати оксидам заліза та ітрію, однак чіткої ідентифікації даних рефлексів немає.

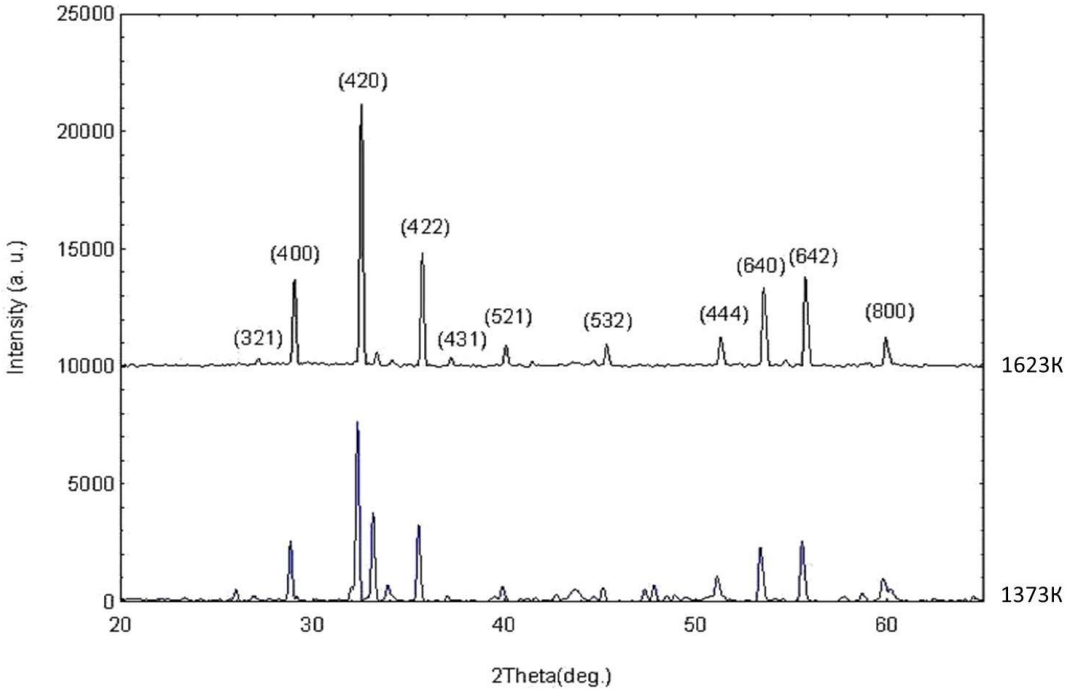


Рис.1.4 *Дифрактограми системи гранатоутворюючих оксидів, відпалених при різних температурах [7].*

Стала гратки була обчислена за формулою:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta}\left(h^2 + k^2 + l^2\right)}, \qquad (1.3)$$

де λ – довжина хвилі $Cu_{K\alpha}$-випромінювання (0,15405 нм) і θ – кут дифракції. Середнє отримане значення сталої гратки – 1,2318 нм.

Рентгенівська густина була обчислена за формулою: $D_X = \frac{8M}{Na^3}$ та отримане значення густини 5,245 г·см$^{-3}$ для зразка, спеченого при температурі 1623 К.

Розмір блоків когерентного розсіяння був розрахований із уширення ліній, використовуючи формулу Шерера, отримане середнє значення 81,83 нм.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, k = 0.9, \lambda = 0.15405 нм \qquad (1.4)$$

Автори [8] крім традиційного керамічного методу синтезували ЗІГ, використовуючи розчин оксидів заліза та ітрію в етиловому спирті, який потім додавали в розплав нітрату амонію, висушували, перемелювали і спікали при різних температурах від 1073 до 1573 К від 1 до 12 год. Отримані зразки порівнювали із зразками, отриманими твердофазною реакцією. Дифрактограми зразків, отриманих різними методами зображені на рис.1.5.

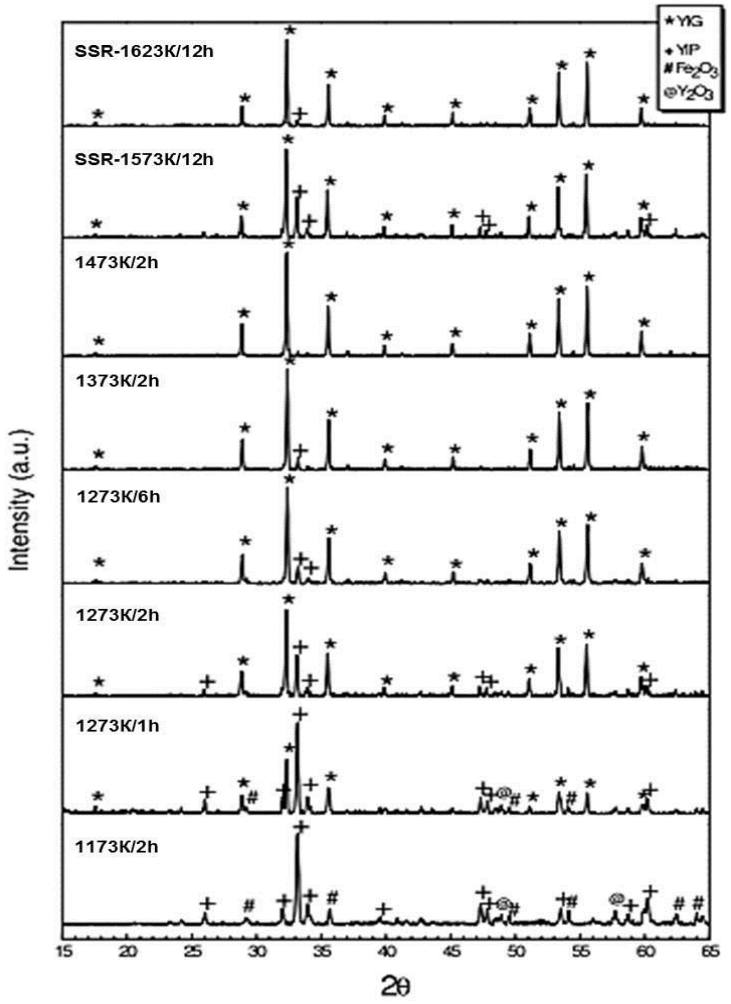


Рис.1.5. *Дифрактограми відпалених гранатоутворюючих систем для синтезу ЗІГ різними методами [8].*

Після відпалу при 1173 К переважаючими фазами є ортоферит ($YFeO_3$) і оксид заліза (Fe_2O_3), вміст фази ЗІГ незначний. Однак в результаті відпалу при 1273 К протягом 1 год внаслідок формування гранату на основі ортоферита та оксиду заліза частка фази $Y_3Fe_5O_{12}$ зросла. Коли зразок був відпалений протягом 2 год і більше при цій же температурі ЗІГ став переважаючою фазою. Для зразка, відпаленого при 1473 К протягом 2 год частка гранату становила 0,95 і залишилась невелика частка ортоферита. Майже чистий ЗІГ був отриманий відпалом при 1573 К протягом 2 год зі сталою кристалічної гратки 1,2359±0,0002 нм. Методом твердофазної реакції формування ЗІГ починається при 1473 К з невеликої частки 0,08 і досягає 0,70 при 12 год відпалу за температури 1573 К. Спікання при 1623 К протягом 12 год не призвело до формування чистої фази гранату.

Одним із способів отримання ЗІГ, який, зокрема, був застосований в роботі [9] є механосинтез, цебто перемелювання зразків перед наступним спіканням. Рентгенограми суміші Y_2O_3 і α-Fe_2O_3 в молярному співвідношенні 3:5, перемеленої протягом різного часу представлені на рис.1.6. Через 10 год подрібнення піки Y_2O_3 майже зникають, а піки α-Fe_2O_3 розширяються і їх інтенсивність зменшується, оскільки зменшуються розміри кристалітів. Одночасно з'являються піки пов'язані з наявністю фази перовскіту, вміст якої зростає зі збільшенням часу подрібнення. Після 75 год подрібнення Y_2O_3 вже не був виявлений. Ніяких додаткових змін не відбулося, коли час перемелювання був продовжений до 100 годин. Із рівняння Шерера розмір кристалітів α-Fe_2O_3 в попередньо подрібненій суміші виявився ~ 20 нм.

Дифрактограми записані після 100 год перемелювання суміші і наступної термічної обробки при різних температурах показані на рис.1.7. Видно, що тільки спікання суміші при 1073 К (12 год) призводить до помітних змін у структурі, піки $YFeO_3$ і α-Fe_2O_3 стають вужчими, що свідчить про збільшення розмірів кристалітів. Відпал суміші при 1173 К (12 год) з подальшим гартом на повітрі призводить до утворення фази $Y_3Fe_5O_{12}$ (~ 30% від профілю).

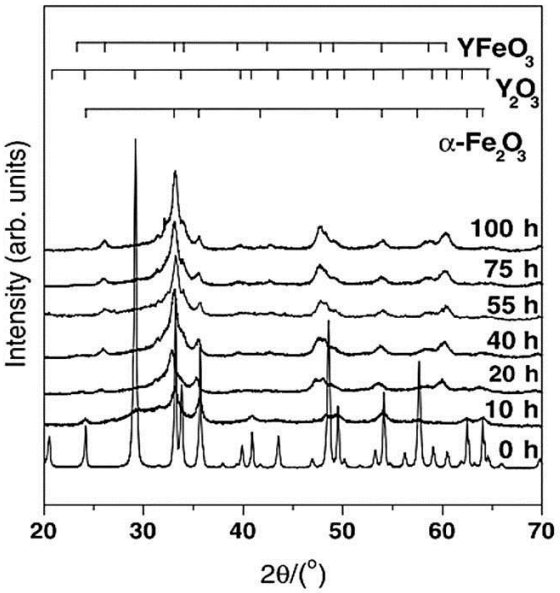


Рис.1.6. *Дифрактограми зразків Y_2O_3 і α-Fe_2O_3, які перемелювалися протягом вказаного часу [9].*

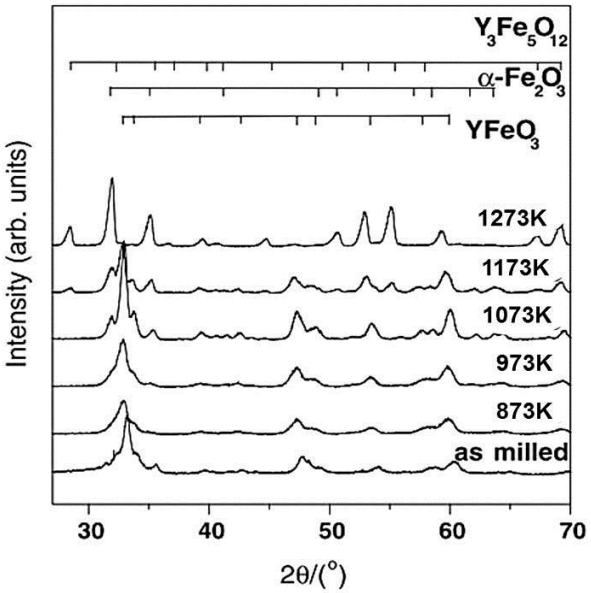


Рис.1.7. *Дифрактограми системи Y_2O_3+α-Fe_2O_3 після перемелювання протягом 100 год і відпалу протягом 12 год при вказаних температурах [9].*

Це очевидно пов'язано з довшим часом подрібнення (100 год). Після 100 год перемелювання і наступного відпалу при 1273 К (12 год), а потім охолодження на повітрі формується однофазний $Y_3Fe_5O_{12}$. Ця температура на 300-400 К нижча, ніж для традиційної методики. Стала гратки – 1,241 нм, що дещо більше, ніж повідомлялося для полікристалічного $Y_3Fe_5O_{12}$ [11]. Дійсно розширення елементарної комірки для наночастинок спостерігається і в інших роботах [12].

Для порівняння ефективності різних методів авторами [13] були синтезовані зразки чотирьох типів YF1, YF2, YF3 і YF4.

Серія YF1 була приготовлена з використанням методу співосадження на основі гідроксидів $3Y(OH)_3$ і $5Fe(OH)_3$. Зразки серій YF2, YF3 і YF4 були приготовлені з використанням керамічної технології. Зразки YF2 і YF4 представляли собою суміш оксидів ітрію та заліза в молярному співвідношенні 3:5 і попередньо перемелювались в кульовому млині протягом 2 год і 5 год відповідно. Зразки серії YF3 були подрібнені і змішані вручну в агатовій ступці. Відпал зразків проводився протягом різного часу і при різних температурах, що зазначено в таблиці 1.1.

Всі зразки показали чітко виражені дифракційні лінії з невеликим збільшенням їх інтенсивності зі збільшенням температури відпалу. Таблиця 1.2 показує відмінності фазового складу зразків в залежності від умов синтезу.

Таблиця 1.1.

Експериментальні умови термічної обробки зразків [13]

Зразки	**Температура відпалу, К**	**Час відпалу, год**
YF1A	1173	2
YF1B	1173	6
YF1C	1173	8
YF1D	1473	2
YF2A, YF3A, YF4A	1173	1
YF2B, YF3B, YF4B	1273	2
YF2C, YF3C, YF4C	1473	2
YF2D, YF3D, YF4D	1573	1

Таблиця 1.2.

Фазовий склад зразків, отриманих різними методами [13]

Зразок	**Фазовий склад**
YF1A	$Y_3Fe_5O_{12}(0,87) + YFeO_3(0,10) + Y_2O_3(0,03)$
YF1B	$Y_3Fe_5O_{12}(0,87) + YFeO_3(0,10) + Y_2O_3(0,03)$
YF1C	$Y_3Fe_5O_{12}(0,90) + YFeO_3(0,08) + Y_2O_3(0,02)$
YF1D	$Y_3Fe_5O_{12}(0,97) + YFeO_3(0,03)$
YF2A	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3 + YFeO_3(0,05)$
YF2B	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3 + YFeO_3(0,15) + Y_3Fe_5O_{12}(0,05)$
YF2C	$Y_3Fe_5O_{12}(0,97) + YFeO_3(0,03)$
YF2D	$Y_3Fe_5O_{12}(0,99) + YFeO_3(0,01)$
YF3A	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3$
YF3B	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3 + YFeO_3(0,05) + Y_3Fe_5O_{12}(0,03)$
YF3C	$YFeO_3(0,30) + Y_3Fe_5O_{12}(0,20) + \alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3$
YF3D	$Y_3Fe_5O_{12}(0,52) + YFeO_3(0,40) + Y_2O_3(0,03) + \alpha\text{-}Fe_2O_3(0,05)$
YF4A	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3 + YFeO_3(0,08)$
YF4B	$YFeO_3(0,25) + Y_3Fe_5O_{12}(0,20) + \alpha\text{-}Fe_2O_3 + Y_2O_3$
YF4C	$Y_3Fe_5O_{12}(0,98) + YFeO_3(0,02)$
YF4D	$Y_3Fe_5O_{12}(0,99) + YFeO_3(0,01)$

Зразки серії YF1, відпалені при 1173 К протягом різного часу містять домінуючу фазу ЗІГ і невелику частку $YFeO_3$ і Y_2O_3 (зразки YF1A, YF1B і YF1C). Зі збільшенням температури відпалу до 1473 К частка ЗІГ збільшилась і залишилась тільки незначна кількість ортоферита (зразок YF1D). Для всіх зразків, отриманих керамічним методом після відпалу при 1173 К формування гранату не спостерігається. Зразки YF2A і YF4A, відпалені при 1173 К містять невелику частку ортоферита, тоді як зразок YF3A, який не був попередньо перемелений, не містить цієї фази. Формування гранатової фази спостерігається для зразків, відпалених при 1273 К, проте її вміст незначний порівняно із системою, отриманою методом співосадження, відпаленою вже при 1173 К.

Для зразків YF2D і YF4D, що були відпалені при1573 К спостерігається формування практично чистої гранатової структури. Зразок YF3D містить велику частку $YFeO_3$, а також невеликі кількості Y_2O_3 і α-Fe_2O_3. Очевидно, що етап подрібнення в кульовому млині є необхідним в процесі синтезу за керамічною технологією.

На рис.1.8 приведені характерні ділянки дифрактограм зразків YF3D і YF4D, що відображає залежність фазового складу кінцевого продукту не тільки від температури відпалу, але і від інших умов синтезу, зокрема способу механічної активації вихідної суміші оксидів.

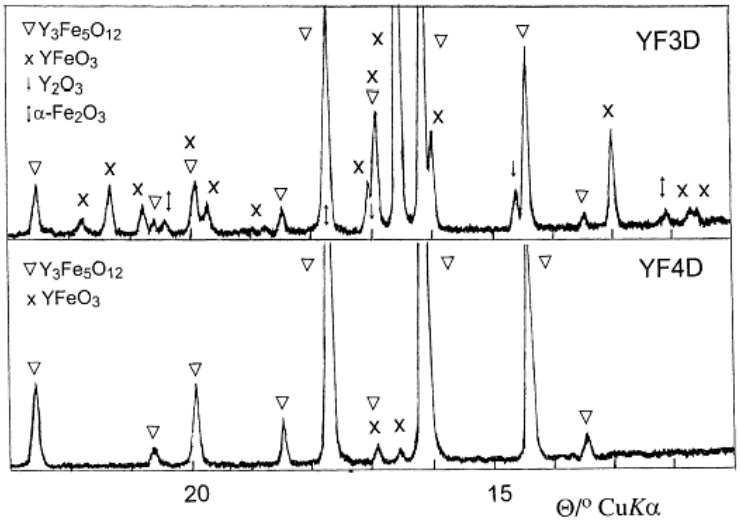


Рис.1.8. *Дифрактограми зразків YF3D і YF4D, записані при кімнатній температурі [13].*

Автори Paz Vaqueiro, M. Arturo Lopez-Quintela та ін. [14] для синтезу гранату використали метод співосадження в мікроемульсії. В якості реагентів були використані наступні речовини: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Igepal CA-520 (pentaethyleneglycol monoisononyl phenyl ether), $(NH_4)_2CO_3$ і гептан, які були надані фірмою Aldrich та водний аміак від Panreac. Igepal CA-520 – це поверхнево-активна речовина, яка утворює мікроемульсії в системі Igepal CA-520/гептан/вода.

В таблиці 1.3 представлені приготовані зразки і відповідні концентрації та температури і часи відпалу.

Таблиця 1.3.

Умови синтезу систем, отриманих з мікроемульсій [14]

Зразок	**Концентрація осаджувача, моль·дм$^{-3}$**	**Температура відпалу, К**	**Час відпалу, год**
C1	0,6	873	2
C2	0,6	973	2
C3	0,6	1073	2
C4	0,6	1173	2
C5	0,4	1073	2

Дифрактограми зразків, відпалених при 873 К демонструють широкий діапазон, де спостерігається рентгеноаморфний матеріал, але спостерігаються також піки, за якими можна ідентифікувати магеміт (γ-Fe_2O_3), гематит (α-Fe_2O_3) і невеликі кількості гранату (рис.1.9).

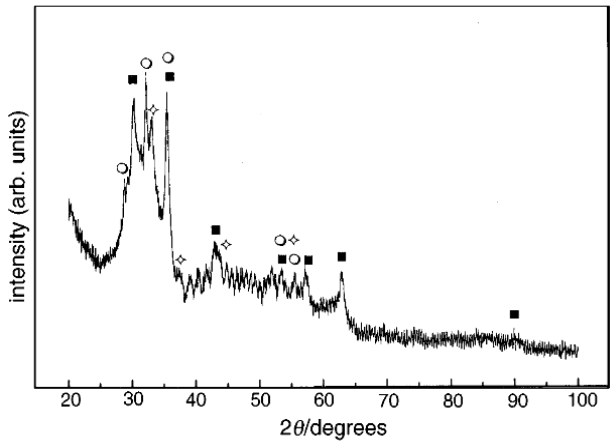


Рис.1.9. *Дифрактограма зразка C1 (відпалений при 873 К/2 год); ■ магеміт, ○ ЗІГ, ◊ гематит [14].*

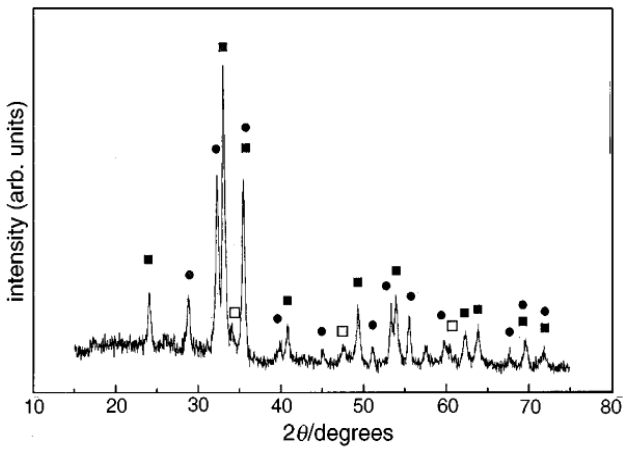


Рис.1.10. *Дифрактограма зразка C5 (відпалений при 1073 К/2 год); ■ гематит, ● ЗІГ, □ перовскіт [14].*

Після відпалу при 973 К протягом 2 год дифрактограми показують характерні піки ЗІГ, хоча зразки в повному обсязі не кристалізуються, так як залишається аморфна складова. Зразки, відпалені за температури вище 973 К не виявляють аморфної частини. Проте залежно від середовища співосадження з'являються додаткові фази крім гранату. Дифрактограма зразка С5, отриманого з 0,4 моль·дм$^{-3}$ $(NH_4)_2CO_3$ (1073 К/2 год) демонструє лінії ЗІГ, гематиту і перовскіту (рис.1.10), і ці три фази також з'являються на дифрактограмі зразка N8, приготованого з 1.5 моль·дм$^{-3}$ водного NH_3 (1073 К/2 год). Дифрактограми зразків, синтезованих при більших концентраціях проявляють лише характерні піки ЗІГ (зразок С3, 1073 К/2 год, рис.1.11).

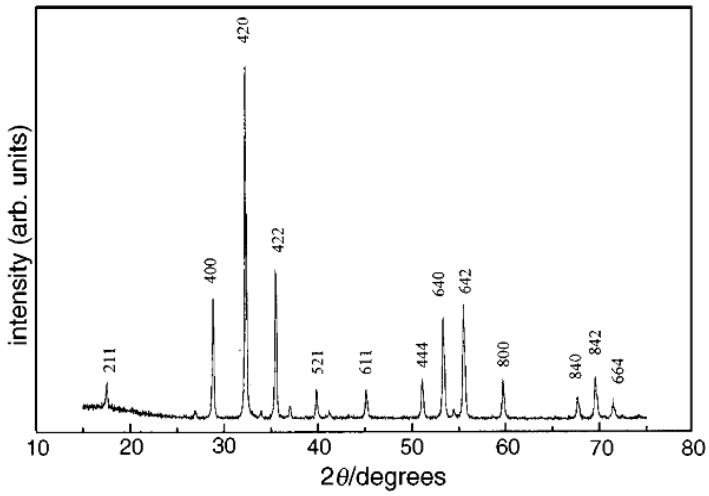


Рис.1.11. *Дифрактограма зразка С3 (відпалений при 1073 К/2 год) [14].*

Метод осадження також був використаний в роботі [15] де вихідними реагентами були $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9%) і сечовина (99%). Інші використані реактиви, такі як азотна кислота і гідроксид амонію, були класу х.ч.

На рис.1.12 представлені дифрактограми відпалених зразків. Для частинок, відпалених при 573 К спостерігаються слабкі піки оксиду заліза і аморфна фаза. Після відпалу при 873 К спостерігається невелика кількість $YFeO_3$ в суміші із α-Fe_2O_3 і Y_2O_3. Дифракційна картина фази ортоферіту стала найбільш інтенсивною після відпалу при 1173 К. В зразку, відпаленому при 1273 К наявні

фази ЗІГ, $YFeO_3$ з невеликою кількістю α-Fe_2O_3. І тільки після відпалу при 1473 К формується однофазний гранат.

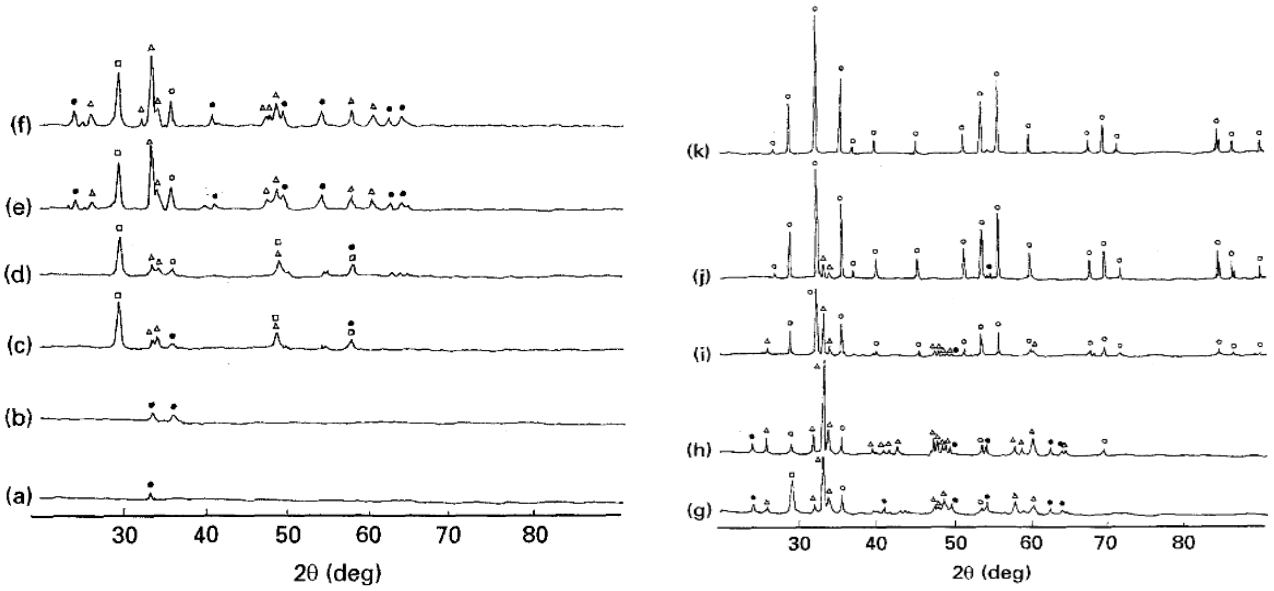


Рис.1.12. *Дифрактограми зразків, отриманих методом співосадження та відпалених на повітрі протягом 6 год при різних температурах. (a) висушений осад, (b) 573 К, (c) 873 К, (d) 923 К, (e) 973 К, (f) 1023 К, (g) 1073 К, (h) 1173 К, (i) 1273 К, (j) 1373 К, (k) 1473 К. ○ $Y_3Fe_5O_{12}$, Δ $YFeO_3$, ● α-Fe_2O_3, □ Y_2O_3 [15].*

Процес формування гранату може бути описаний наступними реакціями:

$$Y_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2YFeO_3 \qquad (1.5)$$

відбувається при температурі близько 873 К

$$3YFeO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Y_3Fe_5O_{12} \qquad (1.6)$$

закінчується приблизно при 1473 К

Кристалізація ортоферіту ітрію почалася приблизно при 873 К і була завершена близько 1173 К. Формування фази гранату почалося приблизно при 923 К і було завершена при 1473 К. Ці дані дали змогу авторам зробити висновок, що кристалізація ЗІГ відбувається за твердотільною реакцією ортоферіту і оксиду заліза в температурному діапазоні 923 – 1473 К.

Золь-гель метод забезпечує формування гранату при більш низьких температурах. Автори [16] для золь-гель синтезу використовували $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ і фільтрований розчин кокосової води. Дифрактограми зразків, відпалених при різних температурах містять піки, які можуть бути ідентифіковані як піки залізо-ітрієвого гранату, а також наявна невелика кількість фаз γ-Fe_2O_3 та $YFeO_3$ (рис.1.13). Значення сталої гратки

визначені за результатами Х-променевого аналізу становлять 1,2039, 1,2027, 1,1933 та 1,1968 нм для зразків відпалених 1073 К, 1173 К, 1273 К і 1373 К відповідно. За формулою Шерера отримані наступні значення розмірів кристалітів 22, 30, 33 і 55 нм відповідно для вище вказаних температур відпалу.

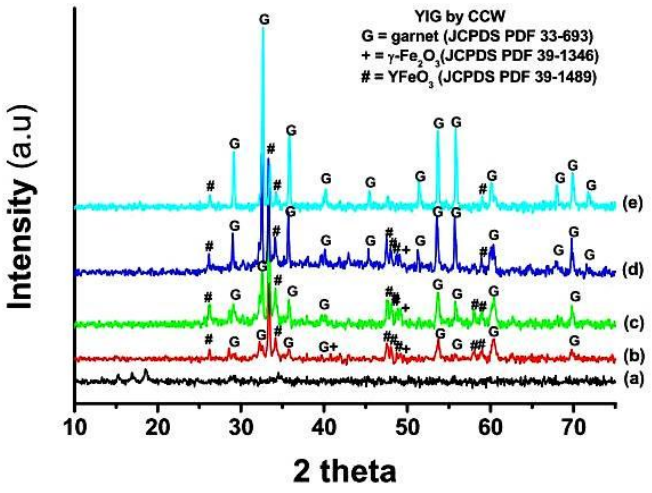


Рис.1.13. *Дифрактограми вихідного зразка (a) і відпалених на повітрі при (b) 1073, (c) 1173, (d) 1273, (e) 1373 К протягом 3 год [16].*

В роботі [17] в якості початкових реагентів золь-гель синтезу були використані $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та моногідрат лимонної кислоти. В даному випадку однофазний ЗІГ вдалося отримати ізотермічним відпалом системи, отриманої з реакційного середовища з pH=1 при 1073 К. Автори вказують, що пряме формування гранату після горіння і термічної обробки при 1073 К зумовлене високим ступенем композиційної гомогенності і виділенням тепла від реакції нітратів і лимонної кислоти. Розмір отриманих кристалітів, складає 38 нм.

Таким чином, проаналізувавши літературні дані, можна зробити висновок, що серед методів групи «зверху-вниз» (top-down) ефективним виявився механосинтез із попереднім перемелюванням системи гранатоутворюючих оксидів протягом 100 год та утворенням гранатової структури при наступному відпалі за температури 1273 К протягом 12 год. Однак, методи так званої групи «знизу-вверх» (bottom-up) – співосадження в мікроемульсії та золь-гель метод показали кращий результат, оскільки дали змогу отримати монофазний нанодисперсний залізо-ітрієвий гранат за температури відпалу 1073 К, що на 500 К нижче, ніж з допомогою традиційної керамічної технології. Отже, застосування даних методик дозволяє реалізувати менш енергоємний технологічний процес.

1.3.Магнітна мікроструктура чистого та заміщеного залізо-ітрієвого гранату

При дослідженні магнітної мікроструктури та кристалічної структури ефективним є метод γ-резонансної спектроскопії. Так в роботі [10] γ-резонансна спектроскопія використана з метою визначення впливу ступення механічного подрібнення та температури подальшого відпалу на формування гранатової структури. Перемелювання оксидів α-Fe_2O_3 і Y_2O_3 чи α-Fe_2O_3 та Gd_2O_3 в співвідношеннях 5:3, відповідно, здійснювали в кульових млинах в атмосфері аргону, а потім відпалювали в повітряній атмосфері при 1273 К та 1373 К протягом 2-3 год.

Результати мессбауерівської спектроскопії перемеленої системи (рис. 1.14) показують, що після 3 годин перемелювання виявлені фаза гематиту і парамагнітний компонент. Параметри спектрів цих зразків представлені в таблиці 1.4. Для довших часів перемелювання (тобто t ≥ 5 год), мессбауерівські спектри демонструють наявність секстиплету в добавок до дублету, інтенсивність якого збільшилась. В даному випадку важко розділити ці два вклади, так як вони можуть належати магнітним частинкам і частинкам, що перебувають в стані суперпарамагнетизму α-Fe_2O_3, $GdFeO_3$ чи навіть $Gd_3Fe_5O_{12}$.

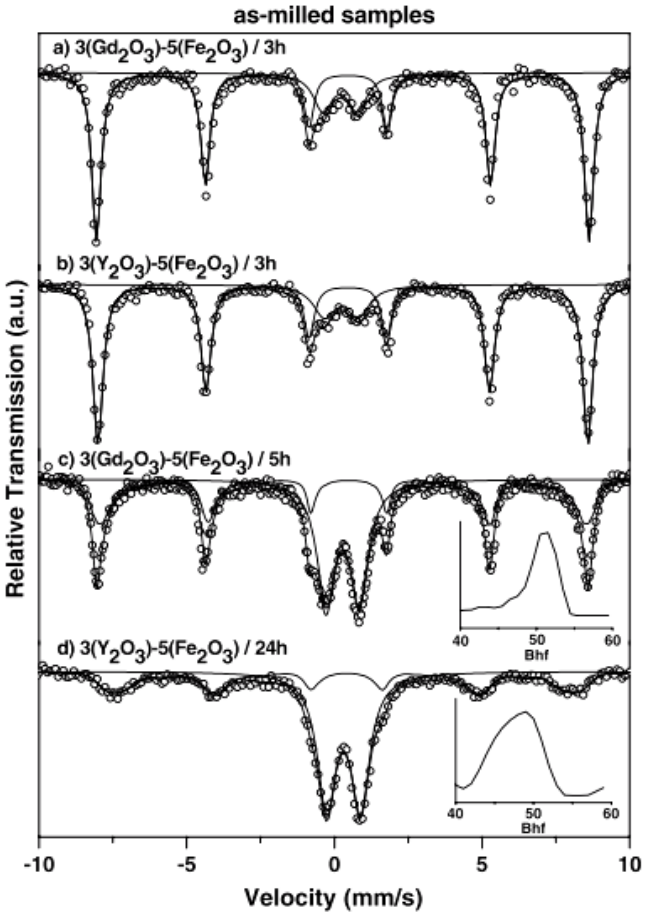


Рис.1.14. *Мессбауерівські спектри перемелених зразків: a) 3(Gd_2O_3) – 5(Fe_2O_3) – 3 год; b) 3(Y_2O_3) – 5(Fe_2O_3) – 3 год; c) 3(Gd_2O_3) – 5(Fe_2O_3) – 5 год і d) 3(Y_2O_3) – 5(Fe_2O_3) – 24 год (на вставці: розподіл магнітного поля на ядрі)[10].*

Таблиця 1.4.

Параметри мессбауерівських спектрів для перемелених зразків 3(Re_2O_3) – 5(Fe_2O_3) [10]

Час помолу, год		***H, кЕ***	***ΔQ, мм/с***	***δ, мм/с***	***S, %***
3(Gd_2O_3) – 5(Fe_2O_3)					
3		–	1,13	0,24	20,0
		514	-0,18	0,37	80,0
5		–	1,16	0,18	43,8
		503	-0,17	0,38	56,2
12	кімн.темп.	–	1,13	0,29	55,0
		498	-0,17	0,36	45,0
	85 К	529	-0,24	0,44	18,0
		531	0,02	0,50	38,9
		–	1,27	0,38	43,1
	5 К	540	-0,28	0,44	18,0
		543	0,11	0,51	37,6
		467	-0,02	0,33	44,4
3(Y_2O_3) – 5(Fe_2O_3)					
3		–	1,16	0,23	17,9
		514	-0,17	0,37	82,1
24		–	1,14	0,30	64,0
		445	-0,10	0,37	36,0

З метою більш якісної інтерпретації спектрів проведено низькотемпературний γ-резонансний аналіз гадоліній вмісних систем перемелюваних протягом 12 годин. Мессбауерівські спектри отримані при 80 К (рис. 1.15 a) містять три складові: два дискретних секстети, які належать α-Fe_2O_3 та дублет перовскіту $GdFeO_3$. При T = 5 К (рис. 1.15 b) парамагнітний дублет повністю зник, що пов’язано із зменшенням частоти осциляції магнітного моменту часток, які перебували в стані суперпарамагнетизму.

Мессбауерівські спектри зразків відпалених при 1373 К (рис.1.16 a, b) містять секстети, які характеризуються магнітними полями на ядрах характерними для ГІГ та ЗІГ (табл.1.5). Для зразків відпалених при 1273 К показали, що крім підспектрів гранату наявні також складові, які можуть бути ідентифіковані як гематит або перовскіт (рис.1.16 c, d).

Таблиця 1.5.

Параметри мессбауерівських спектрів перемелених та відпалених зразків [10]

Час помолу, год	**Температура та час відпалу, К/год**	***H, кЕ***	***ΔQ, мм/с***	***δ, мм/с***	***S, %***
3(Gd$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$)					
5	1373/3	493	0,04	0,38	40,0
		403	0,01	0,17	60,0
6	1273/2	502	0,13	0,40	20,4
		405	0,00	0,16	30,7
		510	-0,12	0,35	48,9
3(Y$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$)					
6	1373/3	495	0,02	0,39	40,0
		396	0,06	0,16	60,0
6	1273/2	511	-0,34	0,32	39,4
		504	0,09	0,38	60,6

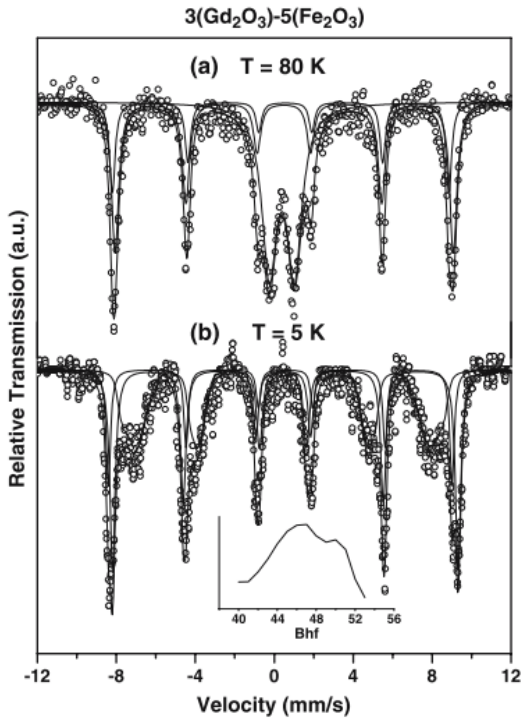


Рис.1.15. *Мессбауерівські спектри перемелених напротязі 12 год оксидів 3(Gd$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$) отримані при температурах: (а) Т = 80 К, (б) Т = 5 К (на вставці: розподіл магнітного поля на ядрі) [10].*

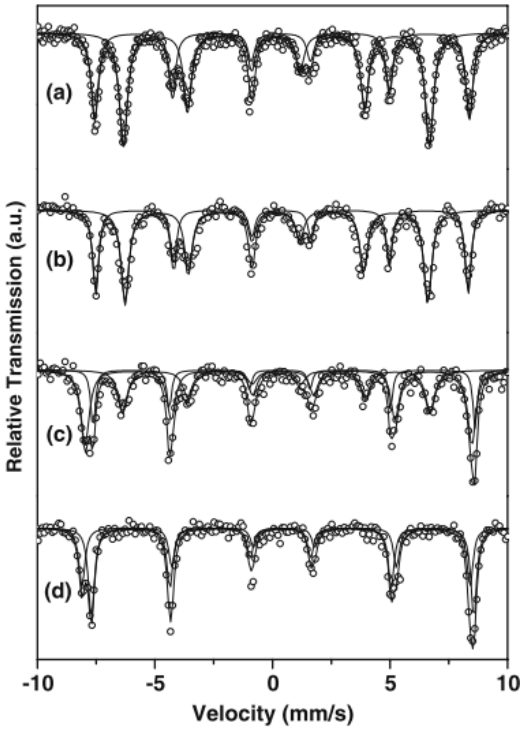


Рис 1.16. *Мессбауерівські спектри отримані для зразків:* ***(а)*** *3(Gd$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$) 5 год перемелювання (1373 К/3 год),* ***(б)*** *3(Y$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$) 6 год перемелювання, (1373 К/3 год),* ***(с)*** *3(Gd$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$) 6 год перемелювання (1273 К/2 год) і* ***(d)*** *3(Y$_2$O$_3$) – 5(Fe$_2$O$_3$) 6 год перемелювання (1273 К/2 год) [10].*

Показано що механічне подрібнення оксидів знижує температуру формування гранату. Формування гранату відбувається через проміжну фазу перовскіт, який утворюється в процесі перемелювання.

Заміщення ітрію рідкоземельними елементами призводить до зміни магнітних характеристик матеріалу. Так зокрема церій заміщений залізо-ітрієвий гранат володіє значним магнітооптичним ефектом, низькою коорцитивною силою, залишковою намагніченістю та малою площею петлі гістерезису. В роботі [18] аналізувалась магнітна мікроструктура гранату $Y_{2.9}Ce_{0.1}Fe_5O_{12}$ синтезованого золь-гель синтезом. Відпал здійснювався в області температур 1073 – 1673 К.

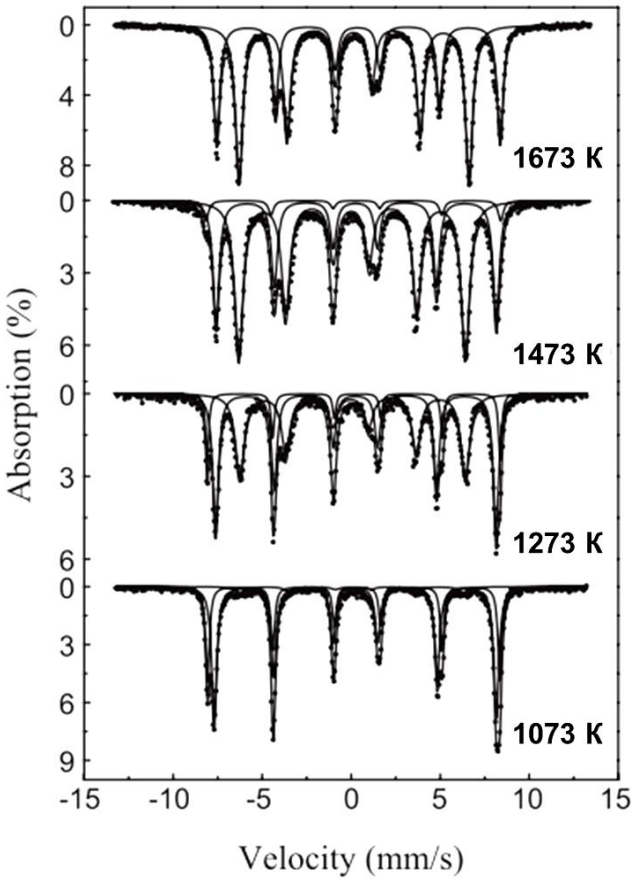


Рис.1.17. *Мессбауерівські спектри зразків $Y_{2.9}Ce_{0.1}Fe_5O_{12}$, відпалених при різних температурах [18].*

Таблиця 1.6.

Параметри γ-резонансних спектрів гранатоутворюючої системи відпаленої при різних температурах [18]

T, K	***Позиція йону***	***H, кЕ***	***ΔQ, мм/с***	***δ, мм/с***	***S, %***
1073	*16(a)*	492	-0,005	0,23	62,1
	24(d)	390	-0,039	0,06	5,1
	$YFeO_3$	510	-0,105	0,24	32,8
1273	*16(a)*	489	0,01	0,25	45,1
	24(d)	393	0,04	0,32	42,5
	$YFeO_3$	511	-0,11	0,24	12,4
1473	*16(a)*	488	0,02	0,26	34,6
	24(d)	395	0,02	0,03	60,7
	$YFeO_3$	513	-0,08	0,21	4,7
1673	*16(a)*	486	0,01	0,26	38,7
	24(d)	394	0,03	0,02	61,3

Результати мессбауерівської спектроскопії (рис.1.17, табл.1.6) показали, що тільки при відпалі за температури 1673 К наявні два зеєманівські секстети, які відповідають йонам заліза в *a*-позиції ($H_{еф}$=486 кЕ) та *d*-позиції ($H_{еф}$=394 кЕ).

Для зразків відпалених при температурах 1073 – 1473 К зеєманівські секстети з магнітними полями на ядрі 510 – 513 кЕ зумовлені наявністю в зразку фази α-Fe_2O_3 або $YFeO_3$. Однак, автори припускають, що даний секстет більш імовірно відповідає фазі ортоферіту, посилаючись на дані Х-променевого структурного аналізу.

Заміщення йонами *La* йонів *Y* в ЗІГ призводить до спотворення кристалічної структури і як наслідок зміни магнітної мікроструктури матеріалу. В роботі **[**19**]** встановлено, що порівнянно із чистим ЗІГ намагніченість насичення більша коли концентрація *La* становить 0,2. Однак при зростанні концентрації *La* вона зменшується. Для пояснення цього ефекту використали результати γ-резонансних досліджень. Досліджувані зразки отримували на основі стехіометричної суміші $Fe(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ та $Y(NO_3)_3$, розчиненої у водному розчині лимонної кислоти, з додаванням $NH_3 \cdot H_2O$ з метою отримання pH = 2. Отриманий розчин нагрівали до 353 К для отримання гелю, який висушували при 383 К впродовж 36 год з подальшою термообробкою від 1023 К до 1373 К на протязі 3 год. Мессбауерівські спектри отримувались на зразках $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_5O_{12}$ і $Y_{2.2}La_{0.8}Fe_5O_{12}$ (рис 1.18). γ-резонансні спектри є суперпозицією чотирьох зеєманівських секстиплетів. Наявність чотирьох секстиплетів з різним квадрупольним розщепленням може бути пов’язана із тим, що йони La^{3+} мають великий йонний радіус 0,1061 нм, що є більшим ніж для Y^{3+} (0,089 нм) і це зумовлює спотворення октаедрів та тетраедрів. Співвідношення інтенсивностей $(S_{a1}+S_{a2})/(S_{d1}+S_{d2}) \approx 2{:}3$ свідчить про те, що йони La^{3+} заміщують тільки іони Y^{3+}. Незначне збільшення ізомерного зсуву як в *a*-, *d*-позиціях йонів Fe^{3+} із зростом концентрації йонів *La* вказує про зменшення густини *s*-електронів на ядрі через збільшення долі ковалентності зв’язку. Заміна частини йонів Y^{3+} на йони La^{3+} призводить до появи нееквівалентних станів іонів заліза як в *a*- так і в *d*- позиціях з від’ємними значеннями ізомерних зсувів (табл.1.7).

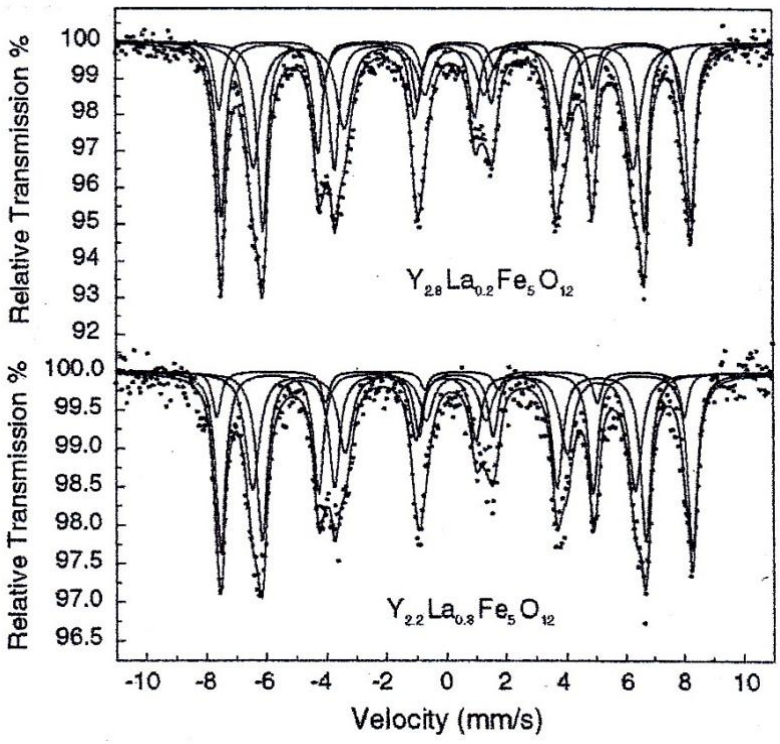


Рис. 1.18. *Мессбауерівські спектри зразків $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_5O_{12}$ і $Y_{2.2}La_{0.8}Fe_5O_{12}$, зняті при кімнатній температурі [19].*

Це вказує на те, що наявність йонів La^{3+} викликає зміну в розподілі електронної густини на ядрі. Із збільшенням концентрації *La* величини квадрупольного розщеплення йонів заліза в a_1- та d_1-станах зменшується, в той час як в a_2- та d_2-станах спостерігається незначне збільшення. Ці зміни в квадрупольному розщепленні обумовлені спотворенням симетрії заряду на ядрі з однієї сторони та зміною електронної густини *d*-рівнів йонів заліза з другої сторони.

Таблиця 1.7.

Параметри мессбауерівських спектрів для $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_5O_{12}$ і $Y_{2.2}La_{0.8}Fe_5O_{12}$ [19]

Зразок	**δ,**	**ΔQ,**	**a,**	**H,**	**S,%**
$Y_{2.8}La_{0.2}Fe_5O_{12}$	0,39	0,08	0,18	488,5	26,82
	0,37	-0,22	0,17	481,5	10,00
	0,17	0,30	0,20	395,6	31,46
	0,15	-0,37	0,29	393,8	31,72
$Y_{2.2}La_{0.8}Fe_5O_{12}$	0,40	0,06	0,19	490,8	31,06
	0,39	-0,31	0,16	486,2	6,70
	0,18	0,29	0,22	398,2	33,22
	0,18	-0,39	0,27	396,9	29,02

Величина магнітного поля на ядрі – векторна сума трьох складових: $H_{еф}$ – зумовлене наявністю спінової густини *s*-електронів на ядрі, яка є домінуючою; $H_{кр}$ – зовнішнє магнітне поле кристалічного оточення; $H_{дип}$ – результуюче поле дипольних магнітних моментів. Заміна йонів *La* не призводить до зміни магнітних полів на ядрах у відповідних станах йонів заліза. Таким чином заміна йонів Y^{3+} йонами La^{3+} призводить до спотворення октаедричного та тетраедричного оточення йонів заліза і як наслідок зміни кута *Fe-O-Fe* у зв'язку, що призводить до зміни ефективних магнітних моментів і відповідно намагніченості насичення.

Отже, аналіз магнітної мікроструктури вказує на те, що часто частинки вихідних гранатоутворюючих систем перебувають в стані суперпарамагнетизму. Для їх ідентифікації необхідно проводити низькотемпературну зйомку мессбауерівських спектрів. Також γ-резонансні дослідження підтвердили, що фаза гранату формується на основі супроводжуючих фаз оксиду заліза та ортоферит. Заміщення ітрію призводить до спотворення кисневих октаедрів та тетраедрів, що відображається в появі нееквівалентних позицій йонів Fe^{3+}.

1.4. Магнітні властивості дисперсних гранатових систем

Магнітні властивості наночастинок залізо-ітрієвого гранату (такі, як коерцитивність, залишкова намагніченість, намагніченість насичення) залежать не тільки від параметрів мікроструктури, а й макроструктури.

В статті [20] аналізували магнітні властивості заміщеного залізо-ітрієвого гранату з хімічною формулою $Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6), синтезованого методом твердотільної реакції. Для цього використали порошки Y_2O_3, InO_2 і Fe_2O_3 в кількості необхідній для утворення гранату. Відповідні оксиди змішували разом і подрібнювали в агатовому млинку протягом 4 годин. Порошок попередньо спікали при температурі 1273 К протягом 12 годин. Фінальне спікання проводилось при температурі 1673 К протягом 24 годин і з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури. Формування

однофазної системи підтверджувалось Х-променевим фазовим аналізом досліджуваних систем (рис.1.19).

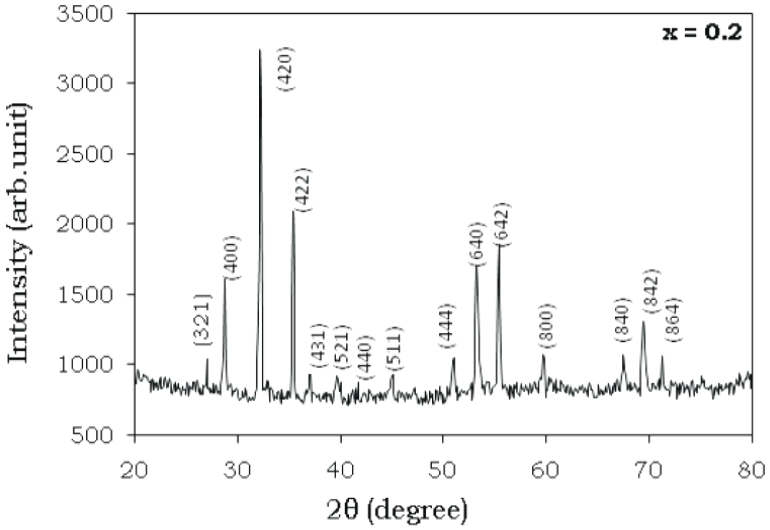


Рис.1.19. *Х-променева дифрактограма Y_3 $In_{0.2}Fe_{4.8}O_{12}$ [20].*

Петлі гістерезису для зразків $Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6) представлені на рис.1.20. Магнітні параметри досліджуваних систем представлені в таблиці 1.8.

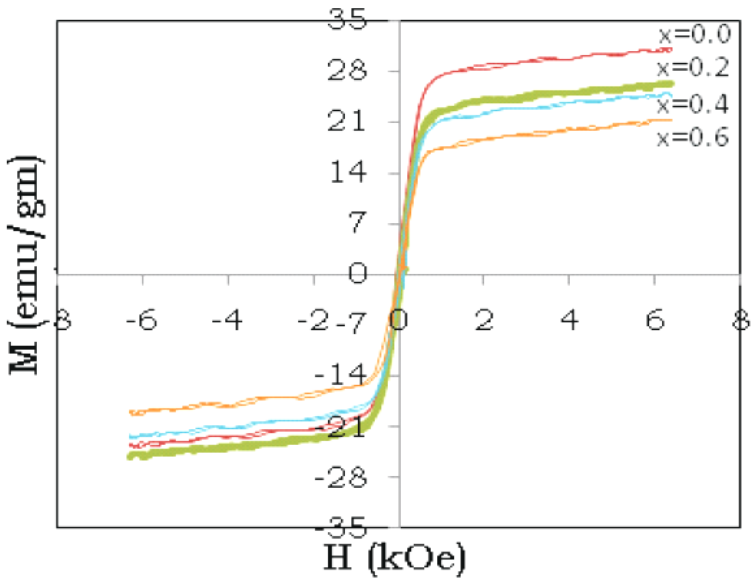


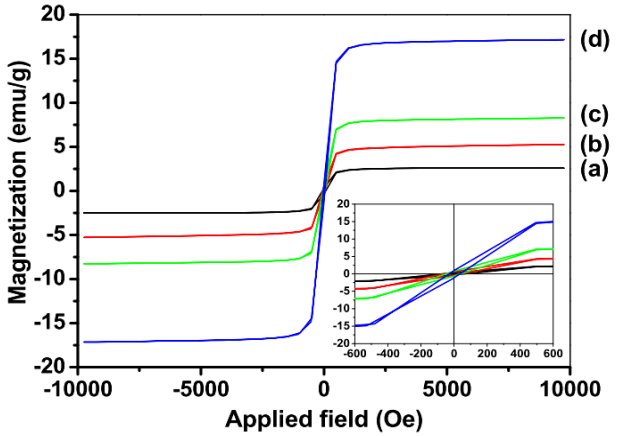
Рис.1.20. *Криві намагніченості зразків $Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$ з різним ступенем заміщення [20].*

Низькі значення величини коерцитивності автори роботи пояснюють тим, що розміри частинок входять в область мікророзмірів. Можна помітити, що величина намагніченості насичення зменшується із збільшенням х відповідно до теорії феримагнетизму Нееля [21].

Таблиця 1.8. *Магнітні параметри зразків $Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$ [20]*

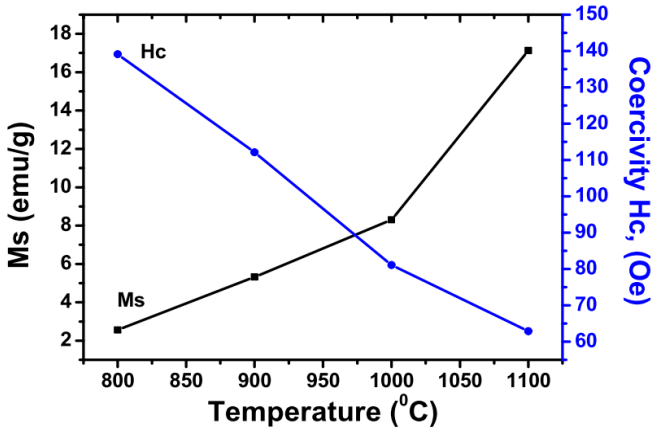
x	Ms (emu/gm)	Mr (emu/gm)	Hc (Oe)	(Mr/Ms)	nB μB
0.0	31.18	0.41	14.05	0.013	4.12
0.2	27.04	1.61	14.91	0.061	3.63
0.4	23.61	0.15	20.05	0.006	3.22
0.6	21.02	1.90	29.31	0.090	2.91

В роботі [16] отриману золь-гель методом систему спікали при температурах 1073, 1173, 1273 та 1373 К протягом 3 год. Криві намагнічення відпалених зразків, отримані при кімнатній температурі, представлені на рис.1.21. Отримані криві типові для магнітно-м'якого матеріалу. Визначена намагніченість насичення величиною 2.6, 5.3, 8.3 та 17.1 emu/g спостерігалась для зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, відпалених при 1073, 1173, 1273 та 1373 К відповідно.



а)

Рис.1.21. *Криві намагніченості зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, відпалених на повітрі при (a) 1073 K, (b) 1173 K, (c) 1273 K та (d) 1373 K [16].*



б)

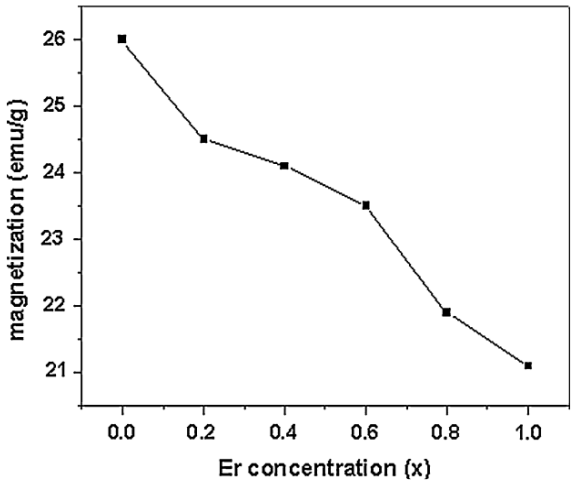
Рис.1.22. *Залежність величини намагніченості насичення та значення коерцитивної сили від температури відпалу гранатової структури [16].*

Ці величини добре корелюють з тими, що були отримані в роботі [22]: 6 – 21 emu/g для наночастинок з розмірами 9 – 25 нм. На рис.1.22 представлено величини намагніченості насичення та коерцитивної сили як функції температури відпалу для синтезованих зразків $Y_3Fe_5O_{12}$. Величина намагніченості зразків збільшується, в той час як коерцитивна сила зменшується при збільшенні розміру частинок що зумовлене більшою анізотропією частинок з меншим розміром $Y_3Fe_5O_{12}$ [22, 23, 24].

В роботі [25] ферит-гранат легований оксидом ербію був синтезований золь-гель методом із використанням лимонної кислоти. Оксид ітрію і оксид ербію були розчинені спочатку в CH_3COOH (що містив небагато азотної кислоти). Чистий розчин ацетату ітрію і ацетату ербію отримали після перемішування протягом 10 год. при температурі 373 K в скляній посудині. Нітрат заліза розчиняли в CH_3COOH перемішуючи протягом 1 год. при температурі 373 K. Після чого додавали лимонну і азотну кислоти для забезпечення pH=2. Формування гелю здійснювалось при температурі 393 K. Для отримання $Y_{3-x}Er_xFe_5O_{12}$ зразки сушили спочатку при температурі 403 K протягом 36 год і надалі піддавали термообробці з різним часом витримки в повітрі в температурному діапазоні від 1073 до 1273 K.

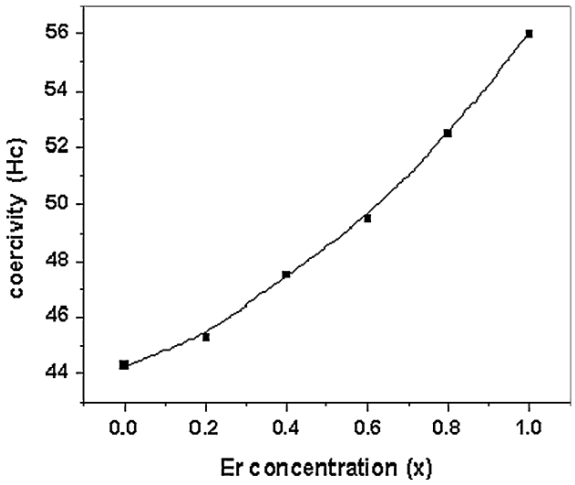
Магнітний момент йонів Er^{3+} в $Y_{3-x}Er_xFe_5O_{12}$ становить 9,6 $А \cdot м^2$ (йони Y^{3+} – не магнітні, їх магнітний момент – 0 $А \cdot м^2$). Згідно теорії Нееля [26] в даній сполуці існуватиме три магнітні підгратки: одна (c), сформована йонами Er^{3+}, що займають додекаедричні місця, друга (a), сформована Fe^{3+}-йонами, що займають октапозиції і третя (d), сформована йонами Fe^{3+} в тетрапозиціях. Результуючий магнітний момент матиме вигляд $M = |M_d – M_a| – M_c$.

На рис.1.23 показана зміна намагніченості насичення зі зміною концентрації йонів Er^{3+}. Зразки були відпалені при 1273 K протягом 3 год.



а)

Рис.1.23. *Залежність величини намагніченості насичення зразків $Y_{3-x}Er_xFe_5O_{12}$ від концентрації Er (x) [25].*



б)

Рис.1.24. *Залежність коерцитивної сили для зразків $Y_{3-x}Er_xFe_5O_{12}$ від концентрації Er (x) [25].*

Намагніченість насичення M_S зменшується зі збільшенням концентрації Er (x). Це пов'язане з тим, що магнітний момент йонів Er^{3+} компенсують протилежно напрямлений сумарний магнітний момент йонів Fe^{3+}.

Для зразків $Y_{2.8}Er_{0.2}Fe_5O_{12}$, відпалених при 1123, 1173 та 1273 К, розміри кристалітів становили 45.2, 52.8 і 55.9 нм і намагніченість насичення 21.1, 23.2 і 24.5 emu/g, відповідно. Таким чином намагніченість насичення збільшується зі збільшенням розміру частинок. Це підвищення може бути пов'язане зі збільшенням співвідношення поверхні до об'єму у менших частинках, що призводить до існування приповерхневого ненамагніченого шару.

Зміна коерцитивної сили зі зміною величини концентрації Er (x) представлена на рис.1.24. Як видно, коерцитивна сила H_C збільшується зі збільшенням концентрації Er (x), що автори пов'язують з необоротнім повертанням доменів. Цей результат добре узгоджується з формулою $H_C = \pm 2K_1/\mu_0 M_S$, де K_1 – константа анізотропії, μ_0 – магнітна стала.

Авторами роботи [27] гель був отриманий з водного розчину лимонної кислоти і нітратів заліза (III) і ітрію (III), після витримки розчину при 378 К протягом 2 годин. Для приготування порошків $Y_3Fe_5O_{12}$, далі цей гель сушили при тій же температурі протягом 36 год і проводили відпал на повітрі при різних температурах (від 673 К до 1273 К) і протягом різного часу (від 2 до 24 год). В залежності від температури відпалу були отримані зразки з розмірами частинок від 45 до 450 нм.

Автори даної роботи використовували «закон наближення до насичення» [28], щоб описати поведінку намагніченості насичення як функцію розміру частинок. Він має наступний вигляд:

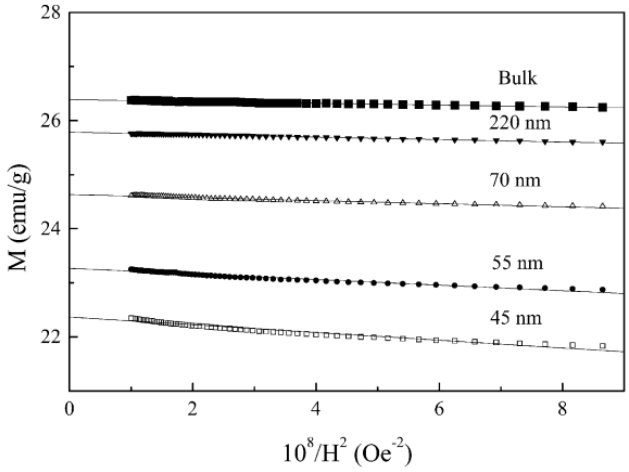
$$M = M_S\left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + \chi_d H, \qquad (1.7)$$

де *a, b і* χ_d – константи. Добуток $\chi_d H$ – це диференціальна сприйнятливість для високих полів і представляє поле викликане збільшенням самовільної намагніченості частинок. Цим доданком, як і доданком, що включає константу *a*, який інтерпретується як вплив дефектів кристалічної структури, можна

знехтувати. Великий теоретичний інтерес представляє доданок b/H^2, так як константу b переважно пов'язують з магнітною анізотропією. Для визначення впливу розміру часток на намагніченість насичення, значення M_S при кімнатній температурі були отримані шляхом екстраполяції до нескінченного поля графіка залежності M від $1/H^2$ (рис.1.25). Намагніченість насичення частинок варіюється від 21,3 до 26,5 emu/g і зростає зі збільшенням розміру частинок. Аналогічне зниження намагніченості спостерігається для дрібних часток заліза [29], γ-Fe_2O_3 [30], $BaFe_{12}O_{19}$ [31], і $MnFe_2O_4$ [32]. На рис.1.26 спостерігається сильне зменшення намагніченості насичення для часток розміром менше 100 нм, подібна поведінка спостерігалась в роботі [33] для наночастинок ЗІГ підготовлених методом співосадження. Це може бути пов'язане із зростанням відношення поверхні до об'єму (S/V) при зменшенні розмірів частинок, що призводить до більшого впливу поверхні. Враховуючи, що S/V ~ 1/D, була отримана залежність M_S від 1/D (вставка рис.1.26). Очевидно, що намагніченість насичення лінійно зменшується при збільшенні величини 1/D. Ця залежність може бути представлена як $M_s(D) = M_s(bulk)[1 - \beta / D]$, де $M_S(D)$ – намагніченість насичення зразка із середнім діаметром D, $M_s(bulk)$ – значення намагніченості насичення об'ємного монокристалу і β є константою. З лінійного регресійного аналізу даних, представлених на вставці рис.1.26, було отримане значення $M_S(bulk)$ = (26,8 ± 0,2) emu/g, що добре підходить для об'ємного матеріалу. Крім того, намагніченості насичення для інших температур також лінійно зменшується зі збільшенням величини 1/D.

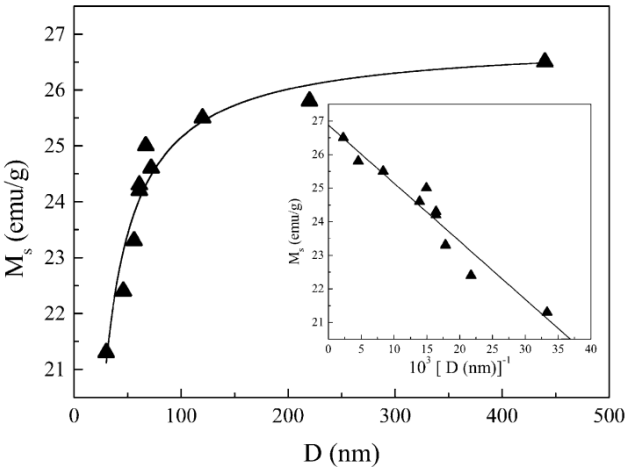
Це зменшення намагніченості насичення може бути пов'язано з наявністю немагнітного поверхневого шару [34] або неколінеарного розташування спінів на поверхні частинок [35]. Однак для того, щоб визначити ступінь спінової розорієнтації на поверхні необхідно провести додаткові експерименти. Якщо припустити, що поверхневий шар має нульову намагніченість, то можна наближено обчислити значення товщини шару. Ця процедура призводить до

значення товщини поверхневого шару близько 1 нм, що добре узгоджується з літературними даними.



а)

Рис.1.25. *Залежність намагніченості насичення від $1/H^2$ при кімнатній температурі [27].*



б)

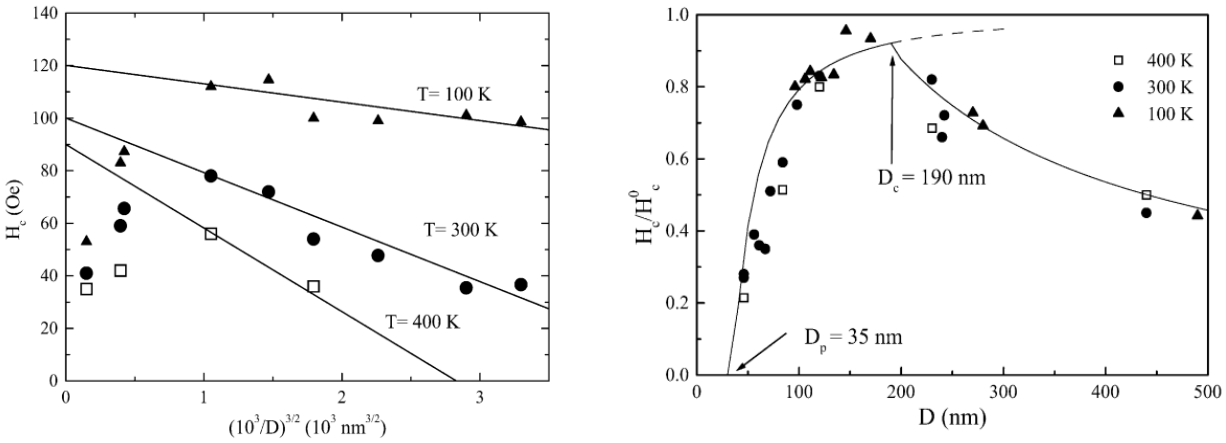
Рис.1.26. *Залежність намагніченості насичення від середнього розміру частинок при кімнатній температурі. Вставка: залежність намагніченості насичення від D^{-1}[27].*

Для малих розмірів частинок ($D \le D_p$), очікуються нульові коерцитивні поля внаслідок суперпарамагнетизму. Для діаметрів більше ніж D_p, магнітні моменти однодоменних частинок блоковані і коерцитивне поле (H_C) залежить від $D^{-3/2}$, поки не досягає максимального значення H_C^0. Це можна представити наступним співвідношенням [36]:

$$H_C = H_C^0\left(1-\sqrt{\frac{D_p^3}{D^3}}\right) \qquad (1.8)$$

На рис.1.27 а коерцитивне поле представлене як функція від $D^{-3/2}$ при трьох температурах. При екстраполяції лінійної частини цих кривих до нескінченних діаметрів ($D\to\infty$) було отримане максимальне коерцитивне поле H_C^0 для кожної температури. Значення H_C^0 можна використати, щоб нормалізувати графік H_C від D, тому що відношення H_C/H_C^0 є функцією тільки величини частинок, а не температури. Нормалізована функція H_C/H_C^0 від D представлена на рис.1.27 б. Як показано на цьому рисунку, відношення H_C/H_C^0 має

максимальне значення при критичному розмірі (D_C). Для однодоменних частинок ($D < D_C$), залежність нормалізованої коерцитивності може бути описана формулою (1.6). Верхня межа для розмірів частинок які проявляють суперпарамагнітну поведінку може бути оцінена із даних рис.1.27 б і формули (1.6). Було отримане значення D_p=35 нм. Вище D_C зміни в поведінці викликані формуванням зародків кристалізації, в яких будуть мати місце некогерентні обертання магнітного моменту [37, 38].



а) б)

Рис.1.27. *а) коерцитивність, виміряна при температурах 100, 300 і 400 К для різних середніх величин частинок як функція від $D^{-3/2}$; б) нормалізована коерцитивність (H_C/H_C^0) як функція середньої величини частинок (D). Суцільні лінії показують поведінку, передбачувану для малих частинок [27].*

Формування стінок між магнітними доменами має місце для критичної величини частинок, які поводять себе ще як однодоменні D_C. Критична величина частинок, нижче якої сферична частинка буде одним доменом в нульовому полі, може бути оцінена із формули [38]:

$$D_S = \frac{9}{2\pi}\left(\frac{\gamma}{M_S^2}\right) \qquad (1.9)$$

де γ – енергія утворення стінок, а M_S – намагніченість насичення. Енергія утворення стінок була обчислена як $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$, де А – константа обміну і K_1 – константа анізотропії. Константа обміну А може бути розрахована із залежності $A(T) = k_B T_C / a\sqrt{1 - T/T_C}$, де T_C – точка Кюрі і a – стала гратки. Наступні значення були взяті із літератури [39]: стала кристалічної гратки (а=12,376·10^{-10} м), точка Кюрі (T_C = 550 К) і константа анізотропії

($K_1=6{,}1\cdot10^3$ erg/cm^3) і потім ми обчислили критичний діаметр D_C ~ 190 нм, використавши формулу (1.7). Розраховане значення формулою (1.7) узгоджується із попередніми оцінками [40], де повідомлялося, що критичний діаметр одного домена <0,2 мкм для ЗІГ.

Таким чином, аналіз літературних даних показує, що величина намагніченості насичення дрібнодисперсного залізо-ітрієвого гранату зменшується зі зменшенням розміру частинок. Це пов’язане зі збільшенням співвідношення поверхня/об’єм для малих частинок, що призводить до неколінеарного розташування спінів на поверхні та існування приповерхневого не намагніченого шару. Заміщення йонів ітрію чи заліза дозволяє змінювати намагніченість насичення зразків, змінюючи ступінь заміщення. Зокрема в розглянутих роботах було відзначено, що зі збільшенням ступеня заміщення величина намагніченості насичення зменшується.

Висновки до розділу І

Проведений аналітичний огляд літературних джерел висвітлює теоретичні та експериментальні аспекти досліджуваної тематики та підтверджує необхідність глибшого дослідження фізико-хімічних властивостей ЗІГ в залежності від технологічних умов синтезу.

Спосіб синтезу наночастинок визначає їх фізико-хімічні властивості, тому дуже важливим є питання вибору доступного та неенергоємного методу синтезу, який би дозволяв отримувати частинки з наперед заданими властивостями.

Рентгеноструктурний аналіз показує, що формування гранатової структури з використанням різних методів синтезу відбувається при температурах ізотермічного відпалу ≥ 1073 К і при збільшенні температури спікання спостерігається ріст розмірів блоків когерентного розсіяння.

Ефективним методом вивчення магнітної мікроструктури залізовмісних складних оксидів є γ-резонансна спектроскопія. В синтезованих золь-гель методом гранатових структурах, спостерігається деформація *a*– і *d*– оточення іонів заліза, на що вказує наявність декількох нееквівалентних станів іонів заліза.

Спостерігається сильне зменшення намагніченості насичення для часток розміром менше 100 нм. Це може бути пов’язано із зростанням відношення поверхні до об’єму (S/V) при зменшенні розмірів частинок, що призводить до більшого впливу поверхні. Розмір частинок, що забезпечує стан суперпарамагнетизму становить ≤ 35 нм; однодоменність частинок забезпечується розміром частинок ≤ 190 нм.

РОЗДІЛ ІІ
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Фізико-хімічні властивості залізо-ітрієвого гранату

Ферогранати вперше синтезовані французькими науковцями Ф.Берто і Ф.Форра в 1956 р. [41] і, незалежно від них, американськими науковцями С.Геллером і М.Джилео в 1957 р. [42]. Ферит-гранати, які належать до просторової групи O_h^{10}(Ia3d), точкової *m-3m,* описуються формулою $\left\{Re_3^{3+}\right\}\left[Fe_2^{3+}\right]\left(Fe_3^{3+}\right)O_{12}^{2-}$, де *Re* - рідкоземельний йон (РЗЙ). Гранати володіють кубічною структурою, в якій РЗЙ та йони заліза займають три типи позицій, що утворені йонами кисню. Ці позиції позначають використовуючи різного виду дужки: { } – для додекаедричних позицій (с), [ ] – для октаедричних (а) позицій і () – для тетраедричних (*d)* позицій з координаційними числами 8, 6 і 4, відповідно. Тобто катіони в зазначених позиціях формують три нееквівалентні підгратки.

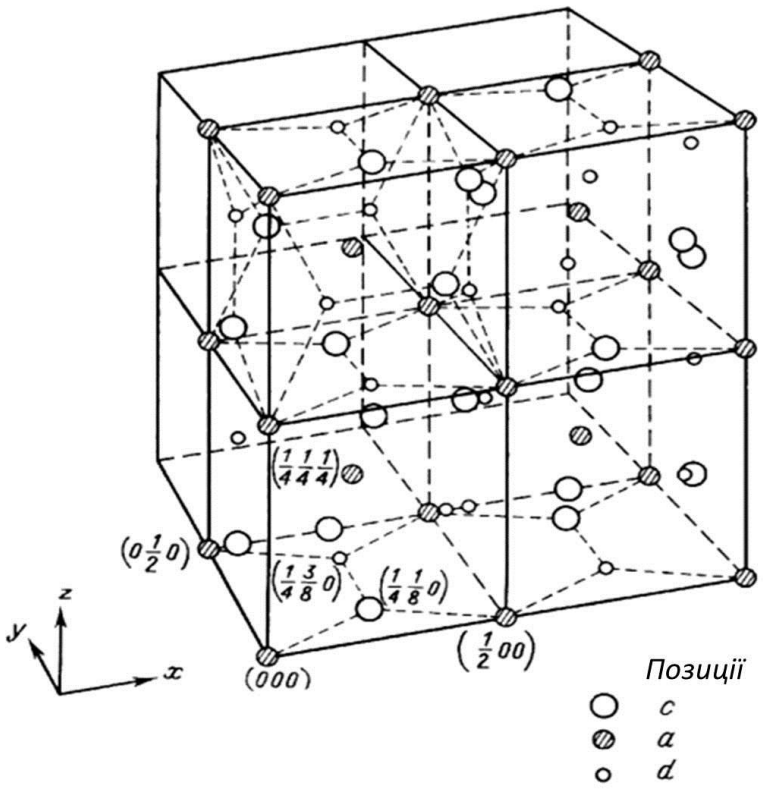
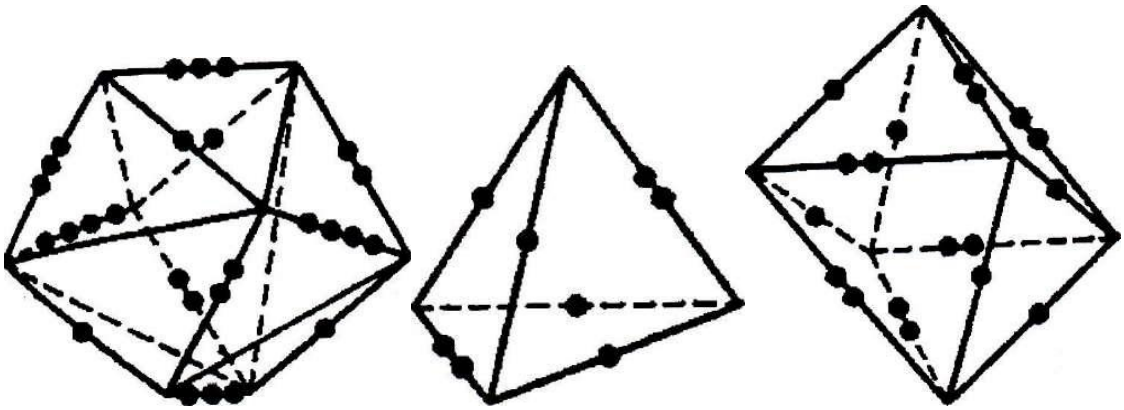


Рис. 2.1. *Розташування с-* , а- і d-*катіонів у чотирьох передніх октантах елементарної комірки гранату [43].*

Об'ємоцентровану елементарну комірку гранату, на яку припадає 160 атомів – 96 йонів кисню та 64 катіона, можна представити як вісім однакових октантів, вміст яких відповідає формульному вмісту гранату (рис. 2.1) [43]. Катіони *a*-позиції знаходяться у вершинах і центрах даних октантів; *d*- і *c*-катіони розміщуються на лінії, яка ділить навпіл кожну грань, на відстанях, що дорівнюють четвертині параметра комірки. Сусідні по грані октанти зв’язані між собою поворотом на 180°. Паралельні октанти мають тільки одну загальну точку дотику [44]. Монокристал ЗІГ характеризується параметром кристалічної гратки а= 1,2374 нм. Для заміщених феррит-гранатів сталу гратки можна знайти з допомогою правила Вегарда, знаючи параметри простих гранатів [45]. Прикладом типового представника гранатів можна навести природний мінерал піроп з хімічною формулою $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, який відноситься до групи ортосилікатів [46].



а) б) в)

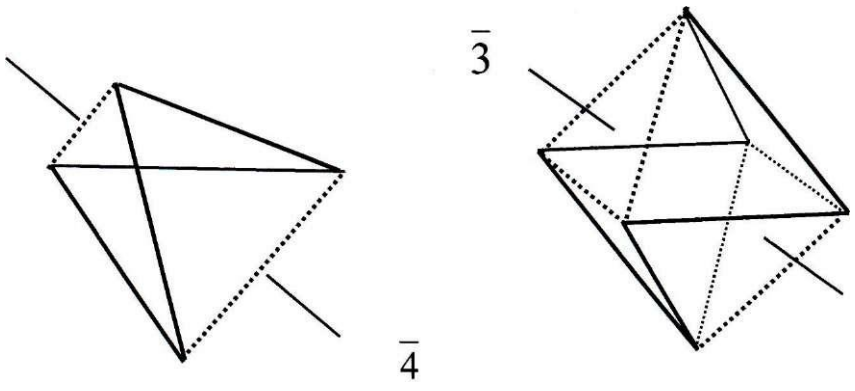
Рис.2.2. *Координаційні поліедри у структурі гранату: а - додекаедр, довжини ребер: 0,268 нм; 0,281 нм; 0,287 нм; 0,296 нм; б - тетраедр: 0,268 нм; 0,299 нм; в - октаедр: 0,316 нм; 0,287 нм.*

Довжини ребер (нм) вказані у порядку зростання кількості точок [42].

Координаційні многогранники, які формуються аніонами, представлено на рис.2.2. На відміну від катіонів, координати яких визначаються завжди як раціональні дробові частини довжини ребер елементарного куба, положення йонів кисню володіють в структурі гранату трьома ступенями вільності, тому їх координати потрібно визначати трьома параметрами *x, y, z*. Коли йони кисню

зміщуються зі своїх ідеальних положень, це призводить до деформації многогранників, яка іноді може бути досить значною. Деформація проявляється в порушенні рівності довжин ребер окремих многогранників. Однак відстані від центру катіону до йонів кисню, що знаходяться у вершинах відповідного многогранника, залишаються однаковими, принаймні для позицій *a* і *d*; в додекаедричних позиціях існують два різних типи вказаних відстаней [41, 46].

Для *d*-позиції катіонів характерна тетрагональна симетрія. Розміщення тетраедрів таке, що вони не мають спільних вершин, однак з додекаедрами вони зв'язані спільними ребрами і чергуються з ними вздовж осі $\bar{4}$. Також уздовж даної осі тетраедри розтягнуті і повернені відносно неї в різні сторони на кут ±15,4° (рис. 2.3, а). Таким чином відносно кристалографічної осі кристалу [100] є два типи катіонних вузлів. Тригональна локальна симетрія має місце для *a*-позицій катіонів, в якій відстань до йонів кисню становить 0,187 нм. Кисневі октаедри розтягнуті вздовж осі $\bar{3}$ і повернуті відносно неї на кут ± 28,6°, що призводить до утворення двох типів нееквівалентних позицій (рис. 2.3, б).



а) б)

Рис. 2.3. *Спотворення кисневого оточення в ЗІГ:*
а - тетраедричного (вісь симетрії вздовж напряму [100]);
б - октаедричного (вісь симетрії вздовж напряму [111]) [46].

Структура гранату з трьома нееквівалентними позиціями дозволяє здійснювати різноманітні заміщення катіонів (повні чи часткові). В залежності від розміру катіонів та конфігурації їх електронних оболонок можуть реалізуватися різні комбінації йонів у структурі гранату. Оскільки

додекаедрична позиція має найбільший розмір, то в неї можуть входити йони розмірами 0,09-0,12 нм, причому з різними електронними конфігураціями. Із магнітних йонів до них належать, найперше рідкоземельні йони, які можуть заміщувати, наприклад ітрій, а також деякі інші йони групи заліза, зокрема Mn^{2+}.

Для тетра- і октапозицій, очевидно, необхідною є сферична симетрія основного стану електронних оболонок йонів в кристалічному полі відповідних позицій. Це обмеження відноситься найперше до йонів перехідних елементів з неповністю заповненою *3d*-оболонкою. Тому, наприклад, йон Fe^{3+} є єдиним магнітним йоном, який може існувати у великих концентраціях в *d*-позиціях. Якщо електронна оболонка йонів володіє сферичною симетрією як в октаедричному, так і в тетраедричному кристалічному полі, то вирішальним для розподілу стає розмір: більші йони розміщуються переважно в *a*-позиціях, менші – в *d*-позиціях [46]. Для заміщення іонів Fe^{3+} часто використовують немагнітні ($A1^{3+}$, Ga^{3+}, Ge^{4+}, Si^{4+}) та магнітні іони (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} і т. п.). [47].

Магнітне впорядкування в структурі ЗІГ визначається величиною електростатичних полів, наведених на ядра заліза йонами гратки і власними електронними оболонками з нецентральносиметричним розподілом заряду.

Взаємодія йонів Fe^{3+} в окта- та тетрапозиціях з оточуючими їх йонами кисню визначає основні магнітні властивості гранату. Через проміжний йон кисню відбувається опосередкована обмінна взаємодія, внаслідок чого виникає магнітне впорядкування [48]. Найсильнішою є надобмінна взаємодія, яка виникає між йонами Fe^{3+}, які розташовані в різних підгратках. Вектори намагніченості *a*- та *d*-підграток мають антипаралельну орієнтацію, причому $\vec{M}_d > \vec{M}_a$, що призводить до виникнення феромагнітного впорядкування.

Геометрія надобмінної взаємодії $Fe_a^{3+} - O^{2-} - Fe_d^{3+}$: кут зв'язку рівний 125,9°, відстань $Fe_a^{3+} - O^{2-}$ – 0,201 нм, $Fe_d^{3+} - O^{2-}$ – 0,187 нм. Хоча взаємодія (*a*) і (*d*) є найсильнішою надобмінною взаємодією , існують і інші, одна (*a*)-(*a*) та

чотири (*d*)-(*d*) взаємодії. Вказані взаємодії обумовлюють формування антиферомагнітного впорядкування (*a*) і (*d*) підграток [44].

Магнітний момент заліза не є повністю локалізованим на йоні Fe^{3+}, а частина спінової густини розподілена в просторі [49]. Таке зменшення магнітного моменту катіону є проявом ступеня ковалентного зв'язку і супроводжується виникненням магнітного моменту на аніоні. При цьому величина магнітного моменту йону заліза на 15-20 % нижча спінових значень для вільного іона Fe^{3+}. Нескомпенсований магнітний момент на кисні паралельний намагніченості тетрапідгратки і рівний 0,032 $\mu_Б$. Входження діамагнітних йонів в *a*- чи *d*-положення замість йону Fe може викликати неколінеарну магнітну структуру [50, 51]. Вона виникає в результаті внутріпідграткової та міжграткової взаємодії, для яких характерним є:

- кожен йон Fe_a^{3+} взаємодіє із 6 найближчими іонами Fe_d^{3+} і 14 іонами Fe_a^{3+};
- Fe_d^{3+} взаємодіє із 4 найближчими Fe_a^{3+} і 18 йонами Fe_d^{3+}.

Задовільне уявлення про намагніченість ЗІГ та залежність від температури дає модель двох підграток. Намагніченість в цілому рівна векторній сумі намагніченостей двох антипаралельних підграток заліза.

Температура Нееля за даними багатьох експериментаторів охоплює інтервал від 500 К до 545 К.

Так як носіями магнетизму у феритах є йони Fe^{3+}, розглянемо електронну будову йону заліза в залежності від зовнішнього оточення з використанням теорії кристалічного поля. Основні положення теорії:

1. Взаємодія центрального йону (Fe^{3+}) і лігандів (O^{2-}) має електростатичний характер.
2. Ліганди розглядаються як точкові заряди і створюють навколо йону електричне поле.
3. Електронна оболонка центрального йону розглядається на основі квантовомеханічної теорії. Вплив електричного поля приводить до розщеплення рівнів енергії зовнішніх електронів центрального йону. Ефект

розщеплення залежить не тільки від числа лігандів, але і від симетрії поля. У випадку ЗІГ йони заліза знаходяться у *a*- і *d*- позиціях.

У вільному йоні заліза *d*-стан виродженний п'ятикратно. В октаедричному полі шести від'ємних зарядів O^{2-} дві із п'яти *d*-орбіталей напрямлені в сторону розміщених лігандів, а саме d_{z^2} – і $d_{z^2-y^2}$ –орбіталі. (рис. 2.4)

Відштовхування електронів на цих орбіталях від від'ємних лігандів значно сильніше ніж на трьох орбіта лях d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}. Тому енергія електронів на орбіталях d_{z^2} і $d_{z^2-y^2}$ є вищою ніж на трьох останніх.

Таким чином початковий *d*-рівень розщеплюється на два підрівні – більш нижчий тричі вироджений (t_{2g}) і більш високий двічі вироджений (e_g) (g-парність відносно інверсії) (рис 2.5) [52]. Відповідний аналіз геометрії розміщення *d*-орбіталей в тетраедрі вказує на те, що *d*-рівень в полі лігандів також розщеплюється на два; більш нижчий двічі вироджений (e_g) та більш високий тричі вироджений (t_{2g}).

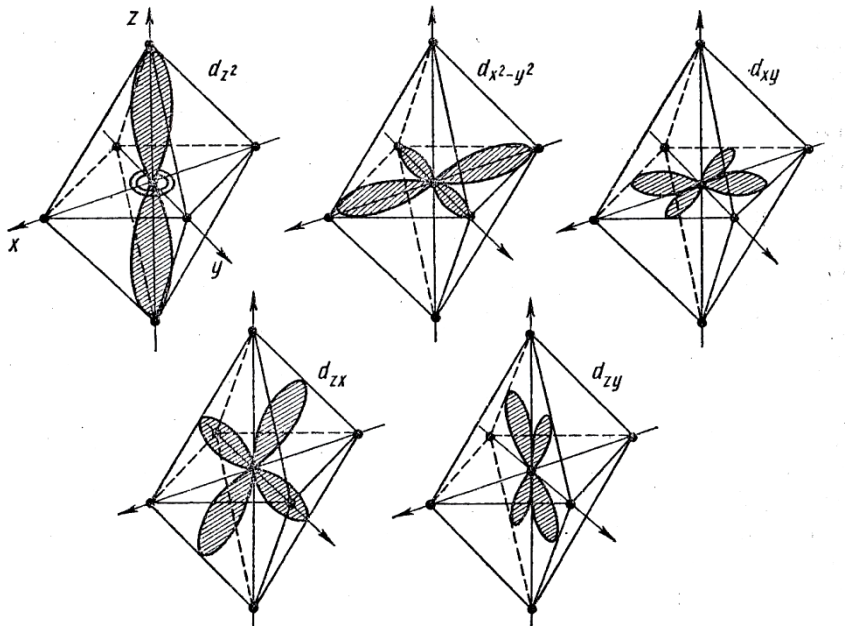


Рис.2.4. *d-орбіталі йону Fe^{3+} в октаедричному полі лігандів.*

При заповнені електронами більш низьких рівнів система стабілізується в порівнянні із довільним заповненням *d*-орбіталей. Виграш енергії, який досягається в цьому випадку називають енергією стабілізації. Різницю енергій між рівнями t_{2g} і e_g позначають через Δ або 10Dg. Розрізняють слабкі і сильні

поля, які створюються лігандами. Границя між ними – 10Dg = 20000 $см^{-1}$. Величина 10Dg для данного йону при заміні лігандів зростає в послідовності, яка отримала назву спектрохімічного ряду. Аналіз ряду вказує на істотний вплив і інших, не електростатичних ефектів на величину розщеплення *d*-рівня (наприклад, π-зв'язків).

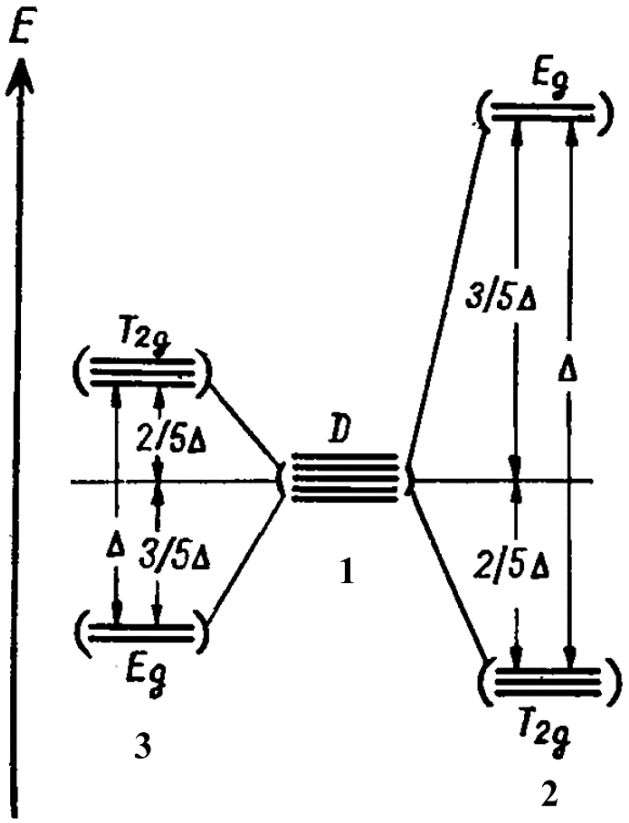


Рис.2.5. *Схема розщеплення рівнів d-орбіталей для комплексів різної симетрії: 1-сферична симетрія, 2-октаедрична симетрія, 3-тетраедрична симетрія [52].*

Розглянемо заповнення t_{2g} і e_g орбіталей електронами йону Fe^{3+}. П'ять зовнішніх електронів заповнюють орбіталі t_{2g} і e_g наступним чином.У випадку октаедричного комплексу три із них розміщуються на трьох t_{2g}-орбіталях з паралельними спінами згідно правила Гунда (рис.2.6), а четвертий та п'ятий може зайняти вільні орбіталі e_g для чого потрібна енергія 10Dg або дві нижні t_{2g}-орбіталі, які уже зайняті електронами. Для цього необхідна енергія яка чисельно рівна енергії відштовхування на орбіталі t_{2g} при спарюванні електронів. Якщо поле сильне (10Dg > $E_в$) відбудеться спарювання електронів. Якщо слабке (10Dg < $E_в$), електрони займуть e_g-орбіталь. Таким

чином в слабкому кристалічному полі йон Fe^{3+} в октаедричному кристалічному полі структури гранату володіє 5 неспареними електронами і його спіновий магнітний момент рівний $5\mu_Б$ [53]. Як видно, сильне поле викликає додаткове спарювання електронів в порівнянні з тим, яке існує у вільному йоні.

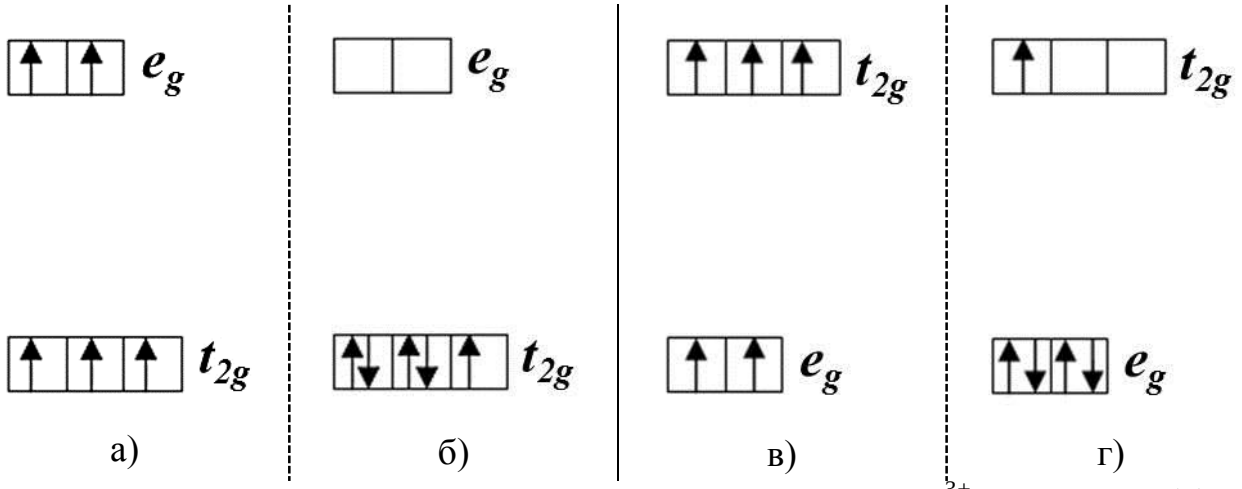


Рис.2.6. *Заповнення електронами d-орбіталей в йоні Fe^{3+} в слабкому (а) та сильному (б) октаедричному полі і слабкому (в) та сильному (г) тетраедричному полі.*

Тому комплекси сильного поля називають низькоспіновими, а комплекси слабкого поля – високоспіновими. Практично 10Dg знаходять із спектрів розчинів по частоті λ_{max} максимуму смуги поглинання: $10Dg = E_{eg} - E_{t2g} \approx 10000 - 30000$ см$^{-1}$. Кристалічне поле тетраедра в гранатовій структурі також відносяться до слабкого і тому магнітний момент Fe^{3+} також рівний $5\mu_Б$.

У ферит-гранатах кутові складові хвильових функцій металічних йонів перекриваються через гантелеподібні хвильові функції p_x, p_y, p_z кисню. Між йонами металу має місце опосередкована обмінна взаємодія, яка і зумовлює магнітне впорядкування. Хвильові функції йонів заліза розміщених в октаедричних позиціях мають пелюстки, напрямлені до відповідних пелюсток хвильвих функцій кисню. Хвильові функції 3d-електронів тетраедичних позицій йонів заліза напрямлені вздовж просторових діагоналей куба до пелюсток функцій *p*-електронів чотирьох найближчих йонів кисню. Таким чином непряма обмінна взаємодія між двома октаедричними йонами зумовлена перекриттям $\boldsymbol{e_g}$-орбіталей через *p*-орбіталі кисню. Обмінна взаємодія між

тетраедричними йонами здійснюється шляхом перекривання t_{2g}-орбіталей через *p*-орбіталі кисню (А-А взаємодія). І обмінна взаємодія між іонами в *a*- і *d*-позиціях здійснюється при перекритті t_{2g}-орбіталей йонів тетрапозицій та e_g-орбіталей йонів октапозицій через *p*-орбіталі кисню.

2.2. Х-променевий структурний аналіз полікристалічних матеріалів

Х-променевий структурний аналіз є широко застосовною методикою, яка дозволяє визначати фазовий склад, параметри елементарної ґратки, мікронапруги, катіонний розподіл і впорядкування у феритах, а також оцінювати ступінь дефектності упаковки кристалічної структури [54, 55, 56].

В основу методу покладено явище дифракції Х-променів на кристалічній гратці. Умовою дифракції рентгенівських променів є умова Вульфа-Брега [57 - 61]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad (2.1)$$

де d - відстань між сусідніми кристалографічними площинами (міжплощинна відстань), з атомами яких взаємодіють Х-промені; θ – кут, під яким спостерігається дифракція; n - порядок дифракційного максимуму (порядок відбивання); λ - довжина хвилі монохроматичних Х-променів, що падають на кристал.

Якщо в ролі об’єкту дослідження вибрати порошок або дрібнокристалічний матеріал (метод Дебая-Шеррера) з по-різному орієнтованими кристалами, то при взаємодії з ним монохроматичних Х-променів завжди знайдеться для кожного сорту площин певне число кристалів, що потрапили в відбиваюче положення. В цьому випадку під кутом θ спостерігатиметься дифракційний максимум для цього сорту площин. Кутове положення максимуму визначатиметься значенням d, що залежить від геометрії кристалічної гратки.

Характерні особливості дифрактограм, отриманих для нанокристалічних матеріалів (підйом фону на малих брегівських кутах, дифузні гало, уширення дифракційних максимумів) зумовлюються малими розмірами областей когерентного розсіювання та значними внутрішніми напругами між ними.

Окрім цих факторів зменшення когерентної складової розсіювання дифрагованих Х-променів визначатимуть концентрація структурних дефектів різного роду (точкових, лінійних, об'ємних) та вплив поверхневих ефектів. Ріст дифузної компоненти зумовлює зміну півширини, форми та положення дифракційних максимумів, що дає можливість отримати інформацію про ступінь структурного впорядкування досліджуваних матеріалів.

У випадку гранатової структури, що належить до кубічної сингонії, формула для обчислення параметра ґратки має вигляд:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\,, \qquad (2.2)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань сімейства відбиваючих площин (*h k l*).

Методи Х-променевого структурного визначення розподілу катіонів за вузлами кристалічної ґратки базуються на залежності інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірці та їх атомного номера.

Інтегральна інтенсивність рефлексу I_{HKL}, отримана від площин з індексами (*h k l*) в *n* - му порядку відбивання, причому *H = nh*, *K= nk*, *L = nl* визначається за формулою [57, 59, 60, 61]:

$$I_{HKL} = C \cdot L(\theta) \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta)\,, \qquad (2.3)$$

де *C* - загальний для усіх ліній дифрактограми множник, що залежить від довжини хвилі випромінювання; $|F_{HKL}|^2$ - структурний фактор, причому:

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}\,, \qquad (2.4)$$

де f_j - атомна амплітуда розсіювання, яка залежить від порядкового номера елемента; x_j, y_j, z_j - координати базисних атомів;

P_{HKL} - фактор повторюваності, що враховує число еквівалентних площин, які дають одну і ту ж дифракційну лінію. Він залежить від типу кристалічної ґратки і сорту площин; e^{-2M} - температурний фактор; $A(\theta)$ - фактор

поглинання, що залежить від досліджуваної речовини, довжини хвилі випромінювання і методу зйомки.

Окрім вказаних вище чинників, інтенсивність рефлексів залежить від режиму роботи Х-променевого апарату: струму, що тече через трубку, напруги на трубці, розміру щілин, режиму роботи лічильника квантів Х-випромінювання, швидкості обертання зразка і лічильника та ін.

Якщо досліджуваний об'єкт складається з декількох фаз, то кожній фазі відповідатиме своя власна дифракційна картина. В такому випадку дифрактограма є накладанням дифрактограм усіх наявних у досліджуваному зразку фаз. Інтенсивність рефлексів кожної фази залежатиме від її кількості у досліджуваній суміші.

Властивості конкретного полікристалічного матеріалу або порошку з кристалічних зерен істотно залежать від розміру кристалів і від напруг, що виникають в них. Обидві характеристики матеріалу залежать від умов синтезу та механічних дій, яким він піддавався [62-65].

Якщо розмір кристалів лежить в інтервалі від 10 до 150 *нм*, то застосовується метод його оцінки по розширенню дифракційних ліній. Оскільки рентгенівський метод, як вже вказувалося вище, заснований на явищі дифракції рентгенівських променів, то правильніше в цьому випадку говорити про розміри областей когерентного розсіяння (ОКР).

Для кубічних кристалів (за відсутності мікронапруг) розміри кристалітів D можуть бути визначені за формулою Селякова-Шеррера [62, 64, 65, 66]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \qquad (2.5)$$

де k –емпіричний коефіцієнт, λ - довжина хвилі, θ - кут дифракції, β - інтегральна ширина, виражена в радіанах – це повна ширина піку на половині його висоти (рис.2.7).

$$\beta = \frac{I_{інтегр}}{I_{\max}}, \qquad (2.6)$$

де $I_{інтегральна}$ - загальна площа піку; $I_{\max}$ - його максимальна висота.

Розширення дифракційних ліній може бути викликане декількома причинами:

- інструментальним розширенням, яке залежить від умов зйомки;

- невеликим спотворенням симетрії кристалу;

- дублетністю *Kα*-випромінювання: дублет розділяється тільки при досить великих кутах θ;

- при малих (<50 *нм*) розмірах кристалітів (блоків когерентного розсіювання);

- варіації в значеннях міжплощинних відстаней, пов'язані з мікронапругами (напруга II роду).

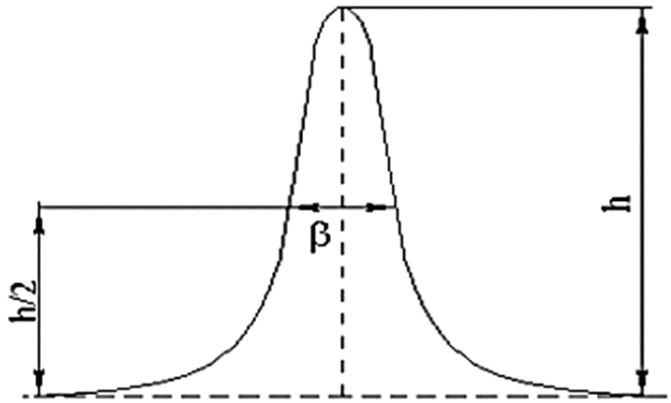


Рис.2.7. *Вимірювання ширини дифракційного відбивання [57].*

Значення *D*, знайдені від ліній з різними індексами, можуть відрізнятися при відхиленні форми часток від кубічної, а також через одночасний вплив на ширину лінії розмірів кристалітів і мікронапруг.

Вплив розмірів кристалітів:

- якщо розміри кристалітів знаходяться в інтервалі від 10 до 150 *нм*;

- якщо блоки мають різні розміри в різних напрямах, то для кристалів кубічної сингонії їх визначити не можна: кожна лінія є сумою ліній з різним порядком *h k l*;

- якщо досліджувана речовина кристалізується не в кубічній сингонії.

Коли для ряду дифракційних відбивань виконується умова:

$$\beta_1 / \beta_2 = \cos\theta_1 / \cos\theta_2 , \qquad (2.7)$$

то розширення дифракційного піку обумовлене розмірами кристалітів.

При тепловому чи механічному впливах на кристал, у ньому виникають напруги, які можна розділити на:

- макронапруги або напруги I-го роду (вони однакові для усіх кристалів у цілому зразку і призводять до зміщення дифракційних ліній щодо їх положення для еталонного недеформованого матеріалу);
- мікронапруги або напруги II-го роду (даний тип напруг змінюється від кристала до кристала і призводить до розширення дифракційних ліній).

Існують методи обробки дифракційних картин, що дозволяють розділити вклад в розширення ліній від малого розміру ОКР і від мікронапруг 2-го роду. Найбільш точним методом розподілу є гармонійний аналіз. Але цей метод вимагає великих витрат часу. Значно простішим є метод апроксимацій.

Рентгеноструктурні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі *ДРОН*–3.0 у випромінюванні $Cu_{K\alpha}$ при анодній напрузі $28\,кВ$ і анодному струмі $14\,мА$. Реєстрація інтенсивності дифракційних максимумів здійснювалась шляхом неперервного запису характеристики лічильника імпульсів у відповідний файл персонального комп'ютера. Обробка Х-променевих дифракційних спектрів здійснювалася за допомогою комп'ютерної програми *FullProf*, що була розроблена для аналізу даних нейтронної та Х-променевої дифракцій при сталому чи змінному кроці кутів 2θ.

Фазовий склад досліджуваних систем визначався шляхом аналітичної обробки рентгеноструктурних даних за методом Рітвельда [67, 68]. Дифрактограма порошкоподібного зразка для дискретного ряду кутів θ та інтенсивності Y представлялася у вигляді масиву $\{\theta_i, Y_i\}_{i=1,\dots,n}$. Профіль інтенсивності моделювався з використанням ряду $y_{c,i}$ при i- му кроці шляхом сумування вкладу від сусідніх брегівських відбивань плюс фон:

$$y_{i,c} = \sum_{Ø} S_{Ø} \sum_{h} I_{Ø,\bar{h}} \Omega \left(T_i - T_{Ø,\bar{h}}\right) + b_i, \qquad (2.8)$$

де $\vec{h}$ вектор дифракції, індекс $ø$ позначає фазу і змінюється від 1 до числа кількості фаз, що існують в моделі. Загальний вираз інтегральної інтенсивності задається рівністю

$$I_{Ø,\vec{h}} = \left\{ LAPCF^2 \right\}_{Ø,\vec{h}} \qquad (2.9)$$

Зміст позначень, що входять у формули (2.8) і (2.9), наступні: $s_ø$ – масштабний множник, виходячи з якого обчислюється процентний вміст фази *Ø* в досліджуваному матеріалі; $L_{\vec{h}}$ – величина враховує лоренцівський та поляризаційний фактори, та фактор повторюваності; $F_{\vec{h}}$ – структурний фактор; $A_{\vec{h}}$ – поправка на поглинання; $P_{\vec{h}}$ –фактор, що враховує наявність переважаючої орієнтації кристалітів (текстури); Ω – функція профілю відбивання, що моделює як вплив приладу, так і зразка; $C_{\vec{h}}$ – включає спеціальні поправки (нелінійність, спеціальні поправки на поглинання, екстинцію); b_i – інтенсивність фону.

Для розрахунку кутової залежності півширини лінії на половині її висоти FWHM використовують модифіковану формулу Кегліоті:

$$FWHM^2 = U\,\mathrm{tg}(\theta)^2 + V\,\mathrm{tg}(\theta) + W + Z/\cos(\theta) \qquad (2.10)$$

Коефіцієнти *U*, *V*, *W* та *Z* враховують залежність півширини дифракційного рефлексу на його піввисоті від середньозважених значень розміру ОКР, величин мікронапруг між ними та кута розорієнтації.

Дифракційні профілі апроксимувалися функцією псевдо – Фойгта у формі: $\Omega(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x)$, де $0 \le \eta \le 1$, функція $pV(x)$ є лінійною комбінацією лоренціани L' і гауссіани G' з одним і тим самим значенням $FWHM\ (H)^2$.

Метод Рітвельда базується на мінімізації середньо квадратичного відхилення між спостережуваним $\{y_i\}_{i=1,\ldots,n}$ та розрахованим масивом $\{y_i(\vec{a})\}_{i=1,\ldots,n}$. Функція мінімізації в даному методі задається рівністю $\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \left\{ y_i - y_{c,i}(\vec{\alpha}) \right\}^2$ із $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, де σ_i^2 – дисперсія “спостережуваного” y_i.

2.3. Застосування методу γ-резонансної спектроскопії для дослідження магнітної мікроструктури феритів

Гама-резонансна спектроскопія є ефективним методом дослідження у фізиці твердого тіла. Завдяки високій роздільній здатності методу γ-резонансної спектроскопії можна вивчати магнітні надтонкі розщеплення ядерних рівнів. Величина розщеплення залежить як від магнітних властивостей окремих атомів, так і від їх оточення [69-72].

Гранати є складними магнітними системами і характер магнітного впорядкування у них описується моделлю Нееля-Потене, за якою повний магнітний момент формується в результаті конкуренції внутріпідґраткової та міжпідґраткової непрямих обмінних взаємодій. Наявність двох нееквівалентних у кристалографічному відношенні підґраток приводить до деякої кількості магніто-нееквівалентних підґраток, тому розшифрування таких спектрів можливе при достатньо повній апріорній інформації про об’єкт дослідження.

У результаті мессбауерівського експерименту отримують спектр поглинання γ-квантів в досліджуваному зразку – залежність інтенсивності I випромінювання, яке пройшло через зразок (поглинач) від швидкості υ руху джерела (або поглинача). ГРС, отримані від різних речовин різні, за кількістю і формою ліній, їх шириною, інтенсивністю, площею і положенням тощо. На рис. 2.8 наведено ряд ліній поглинання, спостережуваних при проведені експерименту. Як видно із рисунка лінія може бути синглетною (а), мати форму дублета (б), або мати більш складну розщеплену форму, яка відповідає зеєманівській надтонкій взаємодії в досліджуваній речовині (в).

Ізомерний або хімічний зсув спектральної лінії поглинання відносно джерела випромінювання характеризується наступним виразом:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left({R_{збур}}^2 - {R_{осн}}^2 \right) \left(\left| \Psi_{погл}(0) \right|^2 - \left| \Psi_{дж}(0) \right|^2 \right) \qquad (2.11)$$

Перший множник містить тільки ядерні параметри (заряд ядра *Ze*, радіус ядра *R*), а другий – атомні $(e|\psi(0)|)^2$ – густина електричного заряду в області ядра). Зарядова густина на ядрах створюється тільки *s*-електронами, хвильові

функції яких мають сферичну симетрію. У сумарну зарядову густину роблять внесок і *d*-електрони внаслідок дії екрануючого впливу на 3*s*-електрони.

Енергія резонансного переходу залежить від електростатичної взаємодії ядра з оточуючими його електронами. Взаємодія квадрупольного моменту з градієнтом електричного поля приводить до розщеплення рівня ядра на підрівні.

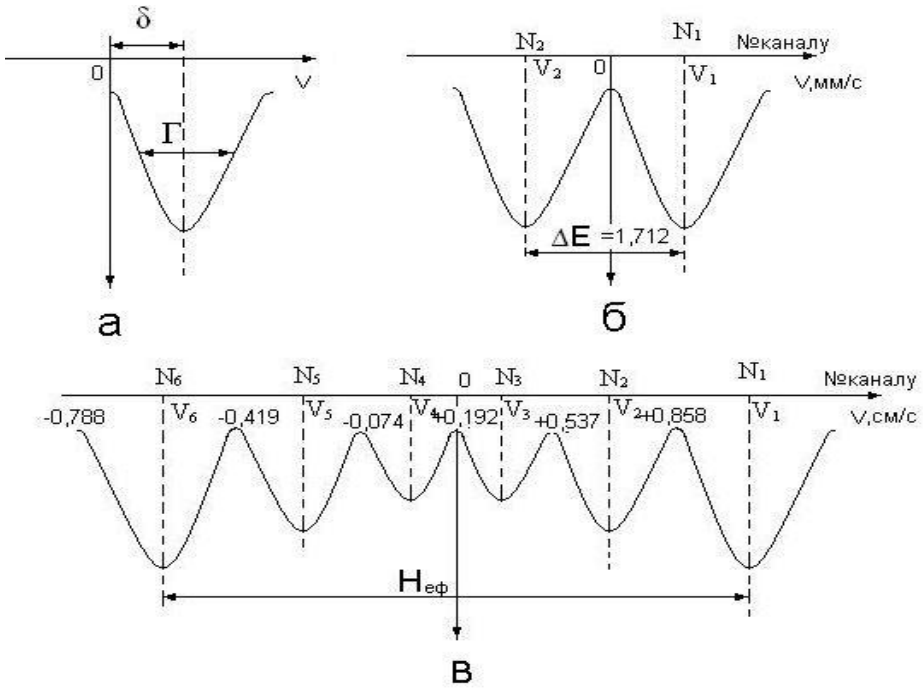


Рис. 2.8. *Типові форми месбауерівських спектрів поглинання: а) синглетна лоренцівська лінія з ізомерним зсувом; б) квадрупольне розчеплення мессбауерівської лінії; в) магнітне розщеплення мессбауерівської лінії.*

У цьому випадку повне розщеплення ядерного рівня (з спіном 3/2) визначається виразом:

$$E_a = \frac{1}{2} e^2 q' Q (1 - \gamma_\infty) \ , \qquad (2.12)$$

де $(1 - \gamma_\infty)$ – фактор антиекранування, який дозволяє враховувати вплив частково заповнених електронних оболонок мессбауерівського атома на градієнт електричного поля eq', Q – квадрупольний момент. E_a визначається добутком ядерного і атомного співмножників. Q – ядерна стала (знаходять експериментально). Атомний множник $q'(1 - \gamma_\infty)$ – розраховують теоретично.

Взаємодія магнітного моменту з магнітним полем приводить до усунення виродження ядерних рівнів як основного, так і збудженого атомів. Магнітне

надтонке розщеплення месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного поля $H_{еф}$ ядерних рівнів Відповідні схеми переходів між рівнями, для трьох наведених випадків, зображені на рис. 2.9.

У першому наближенні результуючий мессбауерівський спектр від феритів, у яких атоми заліза розподілені між тетра- та октавузлами, є суперпозицією двох компонент, отриманих в результаті поглинання γ - променів у цих вузлах.

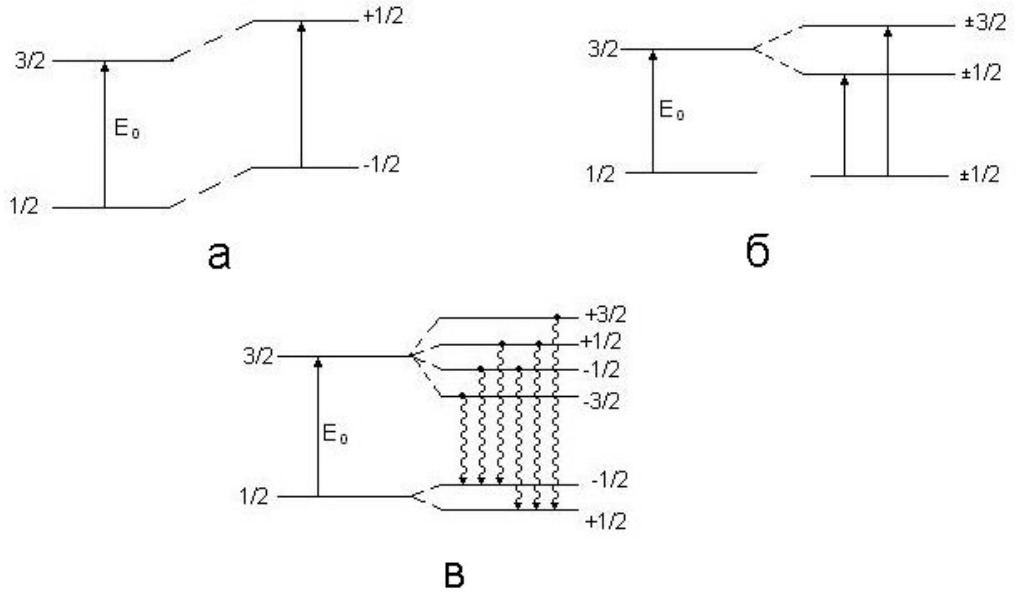


Рис. 2.9. *Схеми зміщення та розщеплення рівнів, які ілюструють: а) ізомерний зсув резонансного поглинання; б) квадрупольне розщеплення спектра; в) магнітне розщеплення спектра.*

Аналіз мессбауерівських досліджень таких систем показує, що ефективні магнітні поля на ядрах октаедричних катіонів Fe^{3+} мають вищі значення, ніж на ядрах тетраедричних йонів Fe^{3+}. Згідно з теорією Яна-Теллера, зниження симетрії у тетравузлах є більшим, ніж в октаедричних, внаслідок додатнього вкладу від дипольних моментів сусідніх йонів, що відбивається на величині різниці $H_{еф}$ у цих вузлах.

Ефективне магнітне поле на ядрі мессбауерівського атома пропорційне намагніченості тієї підґратки, в якій цей атом знаходиться. Тому, вимірюючи з високою точністю $H_{еф}$, можна визначити намагніченість підґраток та її

залежність від температури, тоді як інші методи дають інформацію про повну намагніченість і загальний магнітний момент всього кристала. Крім того, γ-резонанс дуже чутливий до впливу внутрішніх електричних полів у кристалі, реагує на зміну хімічного зв'язку і кристалічної структури [73, 74].

Для пояснення спостережуваних значень магнітних полів в роботі використано модель Джиллео [70, 71, 73], згідно з якою магнітний катіон, що має менше, ніж два магнітні зв'язки з іонами другої підґратки, не вносить вклад у сумарну намагніченість і поводить себе як парамагнітний іон.

Систематичні дослідження ізомерного хімічного зсуву γ- лінії 14,4 кеВ Fe^{57} для різних сполук заліза дозволили встановити, що положення лінії в йонних сполуках двовалентного і тривалентного заліза відмінні й існує залежність цих положень від електронної густини *4s* – електронів внаслідок прояву ефектів ковалентності в даних структурах.

Спектри поглинання для досліджуваних матеріалів отримано на мессбауерівському спектрометрі MS-1104Em, який працював у режимі "часового аналізу" при використанні схеми "стиснутої" геометрії зйомки та режимі задання швидкості "трикутником" [75]. Джерелом γ-квантів служив Co^{57} активністю *100 мКю* у хромовій матриці, діаметр активної плями – *8 мм.* Калібрування спектрів поглинання заліза проводилось відносно металічного $\alpha - Fe$. Нестабільність нульового рівня сигналу швидкості за час набору спектру в *512 каналів* не перевищувала $\pm$*0,8 мкм/с*, нелінійність в системі руху спектрометра не перевищувала 0,015 % від максимальної амплітуди швидкості ($V_{max} = 11{,}92$ *мм/с*), півширина лінії на нітропрусиді натрію – *0,26 мм/с*, величина ефекту мессбауерівського спектру по зовнішнім лініям металічного $\alpha - Fe$ в режимі роботи "трикутником" >20 %. Зйомки проводились при температурі $T = 290$ *K*, точність підтримки температури – < 0,2 К.

Відновлення параметрів надтонких взаємодій на ядрах Fe^{57} проводилося за допомогою універсальної програми для аналізу мессбауерівських спектрів "UnivemMS" (версія 2.07), яка призначена для розкладу мессбауерівських

спектрів на компоненти шляхом його апроксимації сумою аналітичних функцій, які описують окремі компоненти [76]. Якість апроксимації оцінюють за співпаданням сумарної теоретичної функції та набору експериментальних точок за умови досягнення мінімуму суми квадратів відхилень виміряних значень від розрахункових (критерій χ^2). До числа параметрів, значення яких можна задавати та варіювати ними при підгонці спектрів входять: відносна амплітуда абсорбційних ліній; ізомерний зсув I_S; квадрупольне розщеплення ΔQ_S; величина ефективного магнітного поля на мессбауерівському ядрі $H_{еф}$; ширина абсорбційних ліній ω. Повний набір числових значень даних параметрів дозволяє робити однозначні висновки про стан мессбауерівського ядра, зумовлений його локальним оточенням.

2.4. Дериватографічні дослідження гранатоутворюючих оксидних систем

Термоаналітичні методи служать для дослідження хімічних реакцій і фізичних перетворень, що відбуваються під впливом тепла в хімічних сполуках, або у разі багатокомпонентних систем між окремими компонентами. Термічні процеси, будь це хімічні реакції, зміни стану або перетворення фази, супроводжуються завжди зміною внутрішньої теплоємності системи. Перетворення спричиняє за собою поглинання тепла (ендотермічне перетворення) або виділення тепла (екзотермічне перетворення). Такі теплоефекти можуть бути чутливо виявлені методом диференціально-термічного аналізу (ДТА). Перетворення у багатьох випадках пов'язане також і із зміною маси, яка може бути, у свою чергу, з великою точністю визначена за допомогою термогравіметричного (ТГ) методу.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА), термогравіметрія (ТГ) та диференціальна термогравіметрія (ДТГ) є найбільш поширеними методами термічного аналізу [77]. Ендотермічні і екзотермічні ефекти на температурній кривій нагрівання будуть помітні, але мало виразні, тоді як на диференціальній кривій тим самим ефектам відповідатимуть дуже чіткі піки. ДТА дозволяє якісно та кількісно визначити зміну характерної ентальпії речовини. Суть

даного методу полягає в реєстрації зміни різниці температур між досліджуваним матеріалом та еталонною інертною речовиною, що не зазнає ніяких змін під впливом тепла, але що створює умови теплопередачі, майже тотожні умовам, в яких знаходиться досліджувана речовина. Реєстрація зміни теплоємності речовини здійснюється за допомогою диференціальної термопари. Диференціальна термопара складається з двох з'єднаних термопар, підключених до пристрою, що фіксує зміну електрорушійної сили, яка утворюється при нагріванні спаїв термопар. Один спай диференціальної термопари поміщують в тигель з досліджуваною речовиною, а інший – в інертне середовище. За однакових температур спаїв в термопарах виникає електрорушійна сила, яка взаємно компенсується, не викликаючи відхилення стрілки гальванометру, тому диференціальна термограма аналізу має вигляд прямої лінії. В залежності від виду перетворення, що проходить в досліджуваному зразку, його температура буде відрізнятися від температури еталонної речовини. У такому випадку на диференціальній кривій з'явиться температурний пік. Як правило, більшість перетворень супроводжуються ендотермічними ефектами, які можуть викликатися такими фізичними явищами як плавлення, випаровування та хімічними реакціями дегідратації і дисоціації. До екзотермічних ефектів належать тільки окислювально-відновні процеси та деякі структурні перетворення. Термічні перетворення зазвичай характеризують в першу чергу, піковими температурними значеннями, іншими словами, температурою, по якій швидкість протікання процесу досягає максимальної величини, або ж в більш окремих випадках описують їх температурами початку і кінця термічного процесу. Пікові значення температури представляють собою не температуру перетворення, а температуру інертної речовини в той момент, коли швидкість перетворення в досліджуваній речовині досягає свого максимального значення.

Один диференціальний запис сам по собі не може бути повноцінним, оскільки, виявляючи навіть самі незначні термічні ефекти, він не дозволяє визначити температури цих процесів. Тому його завжди комбінують з простим

термічним аналізом і одержують таким чином одночасно дві термограми: просту для визначення температур тих або інших ефектів, і диференціальну – для збільшення чутливості установки.

В більшості випадків внаслідок впливу температури проходить зміна маси речовини, що безперервно вимірюється і реєструється з допомогою термоваг [78]. Зразок поміщають в тиглі, що спирається на коромисло вагів (рис.2.10). Тигель нагрівають електричною піччю так, щоб його температура рівномірно підвищувалася.

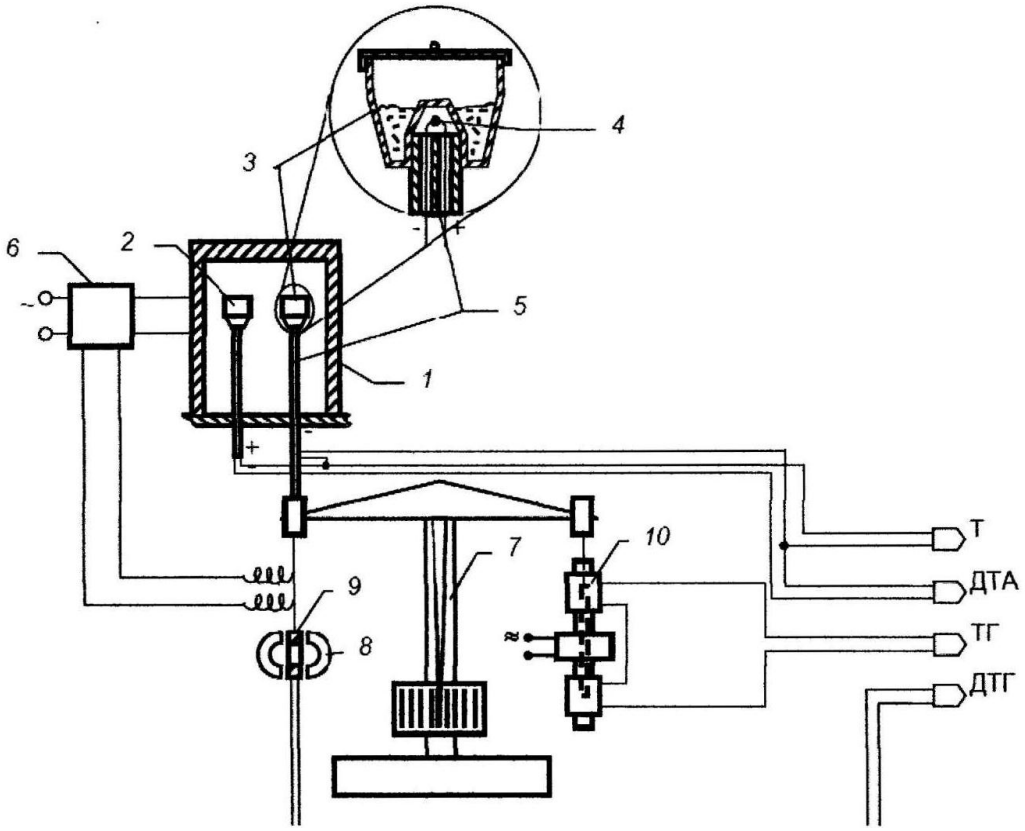


Рис.2.10. *Принципова схема дериватографа: 1 - піч; 2 - утримувач для інертної речовини; 3 - утримувач проби; 4 - термопара; 5 - керамічна трубка; 6 - регулятор нагріву; 7 - ваги; 8 - магніт; 9 - котушка; 10 - диференціальний трансформатор перетворення ТГ.*

Температуру печі вимірюють за допомогою термопари, що знаходиться в ній, і час від часу (наприклад, кожні 5-10°С) відлічують на вагах вагу зразка. Графічно зображені результати дають термогравіметричну криву [79]. ТГ-крива демонструє зміну маси досліджуваної речовини при її нагріванні, що дозволяє однозначно виявити характер процесів в матеріалі, що досить складно зробити тільки за даними ДТА. Якщо при нагріві не відбувається ніяких фізико-

хімічних змін, що відбиваються на зміні маси і, таким чином, на формі ТГ-кривої, то це свідчить про термічну стабільність матеріалу в заданих температурних інтервалах. Міру зміни ваги можна визначити залежно від типу термовагів з точністю приблизно від 0,5 до 0,1 %, тому на підставі результатів виміру можна проводити точні стехіометричні або процентні розрахунки.

Аналіз зміни термогравіметричних характеристик продуктів кислотної обробки гелів, синтезованих при високому і низькому pH, дозволяє зробити наступні висновки.

Термічний аналіз ксерогелів, отриманих із розчинів з різним рівнем pH здійснювався на дериватографі Q-1500D та термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter в атмосфері статичного повітря та продувки аргоном відповідно з швидкістю лінійного нагріву 10 К/хв в діапазоні температур 293 – 1273 К. Перед зйомкою зразка знімалась корекційна крива порожнього фарфорового тигля за відповідною температурною програмою. В якості еталону використано порошок Al_2O_3. Сумісне використання двох приладів дало змогу проаналізувати процеси окислення та вивільнення залишків органіки, що відбувається в процесі нагріву досліджуваних вихідних гранатоутворюючих систем на повітрі, та виявити відсутність даних екзотермічних ефектів під час зйомки в атмосфері аргону. Такі дослідження допомогли виявити вплив атмосфери відпалу на формування гранатової структури, а також обчислити величину ентальпії спостережуваних ефектів.

Висновки до розділу ІІ

Розглянуто властивості феритів зі структурою гранату. Магнітне впорядкування в структурі ЗІГ визначається величиною електростатичних полів, наведених на ядра заліза йонами гратки і власними електронними оболонками з нецентральносиметричним розподілом заряду.

Використання Х-променевого структурного та фазового аналізу дозволяє вивчати фазовий склад досліджуваних систем, параметри елементарної гратки, мікронапруги, розміри кристалітів, катіонний розподіл, що дає змогу однозначно ідентифікувати отримані матеріали та їх структурні властивості.

Розглянуто особливості застосування методу γ-резонансної спектроскопії до аналізу магнітної мікроструктури та кристалічної структури нанодисперсних гранатових систем. Завдяки високій роздільній здатності методу γ-резонансної спектроскопії можна вивчати магнітні надтонкі розщеплення ядерних рівнів. Метод дозволяє дослідити кристалохімічні особливості стану катіонів заліза в структурі гранату (валентність, координацію, розподіл по нееквівалентних позиціях, внутрішні магнітні поля на їх ядрах), а також стехіометричність його складу.

Методи термічного аналізу дають змогу досліджувати процеси, що відбуваються в матеріалі під впливом температури. Зокрема, диференціально-термічні та термогравіметричні дослідження висушених гелів, отриманих з розчинів з різним рівнем pH, дозволили ефективно проаналізувати кінетику синтезу гранатової структури та вплив на її формування умов золь-гель синтезу.

РОЗДІЛ ІІІ
СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО $Y_3Fe_5O_{12}$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ АВТОГОРІННЯ З НАСТУПНИМ ІЗОТЕРМІЧНИМ ВІДПАЛОМ

3.1. Кінетика процесу золь-гель синтезу вихідної нанодисперсної оксидної системи

Сучасні методи синтезу наночастинок магнітних матеріалів можна розділити на дві групи – засновані на отриманні наночастинок з компактних матеріалів, або навпаки, на «складанні» наночастинок з атомів, йонів, молекул. У порівнянні з методами отримання магнітних наночастинок за принципом подрібнення (випаровування-конденсація [80], лазерна абляція [81, 82], дроблення компактних матеріалів в кульових млинах [83, 84]), концепція збірки «знизу» дає більше можливостей для контролю розмірів, форми, складу, структури, процесів самоорганізації та фізичних властивостей наночастинок. Зручним інструментом для втілення такого підходу є методи хімічного синтезу наночастинок, що поєднують в собі неорганічний, металорганічний і органічний синтез з процесами гетерогенного фазоутворення в колоїдних системах.

Найбільш поширеним способом синтезу $Y_3Fe_5O_{12}$ є твердофазний. Однак для реалізації цього методу потрібні високі температури синтезу, при цьому отримують частинки з великими розмірами і обмеженим ступенем однорідності. Так, автори [85] отримали порошки $Y_3Fe_5O_{12}$ після відпалу при 1573 К протягом 8 год з розмірами частинок 2-10 мкм.

В даний час для синтезу порошків складних оксидів великий інтерес викликає золь-гель метод автогоріння. Цей метод забезпечує низьку температуру синтезу і високу однорідність частинок за розмірами, а також він досить простий і не потребує ніякої складної апаратури. Перевага цього способу полягає також в тому, що через значне газовиділення утворюється високодисперсний слабоагломерований порошок, в якому оксиди металів змішані практично на молекулярному рівні. Тому подальша термообробка за

порівняно низьких для утворення гранатових структур температур (973-1273 К) може призвести до утворення гранатових фаз [86]. Іншою важливою перевагою є можливість контролювати розмір часток і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу. Попри простоту і універсальність цієї схеми властивості оксидного матеріалу виявляються надзвичайно чутливими до умов процесу на всіх його етапах. Систематичне дослідження реакційних параметрів, таких як час реакції, температура, концентрація і хімічний склад реагентів дозволяє контролювати розмір, форму і якість нанокристалів.

В процесі проведення досліджень було синтезовано три гранатоутворюючі оксидні системи, що відрізнялися між собою умовами синтезу, а саме рівнем pH розчину прекурсорів, відповідно pH=1, 3.5 і 7. Системи, отримані із pH=3.5 і 7 фактично не відрізнялися за своїми властивостями, тому надалі будемо розглядати дві системи, отримані з розчинів із pH=1 і 7.

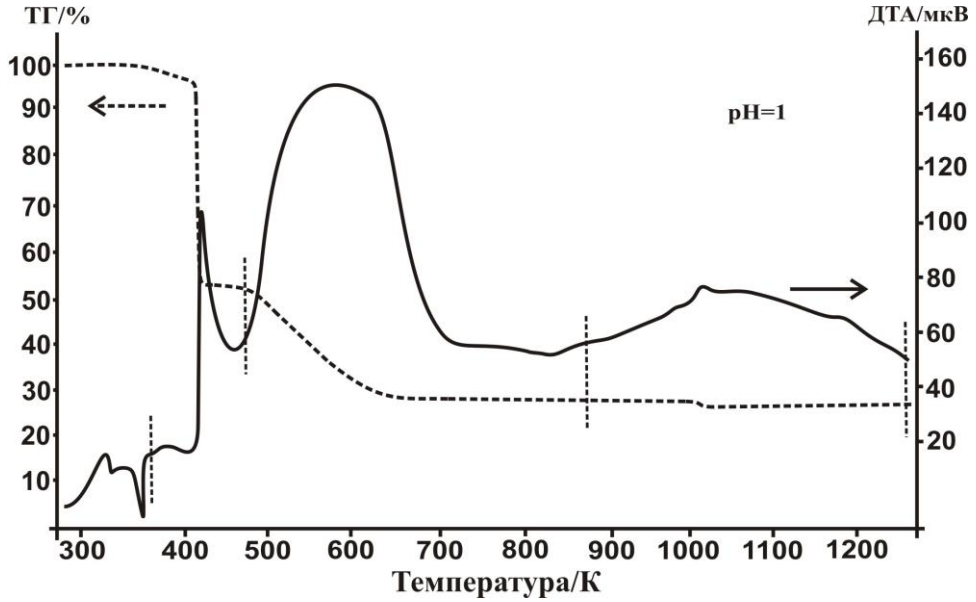
Як початкові реагенти були застосовані: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (кристалогідрати нітратів Y і Fe відповідно), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (моногідрат лимонної кислоти) та NH_4OH (аміачна вода).

На першому етапі готували водні розчини даних прекурсорів. Після цього крапельним методом розчини нітратів Y і Fe вводили у розчин лимонної кислоти. Аміачна вода застосовувалась для підняття рівня pH реакційного середовища. Після перемішування утворюється золь цитратів ітрію та заліза. Однорідність розчину забезпечували магнітним змішувачем. Формування в'язкого гелю відбувалось при 343 К в процесі неперервного перемішування. Далі проводилось висушування золю при температурі 353 К, в результаті чого отримали ксерогель – губкоподібна маса, яка часто може мати форму півсфери, що утворилася внаслідок сил поверхневого натягу. При подальшому підвищенні температури до 403-473 К відбулось автогоріння ксерогелю з утворенням вихідної шихти [87].

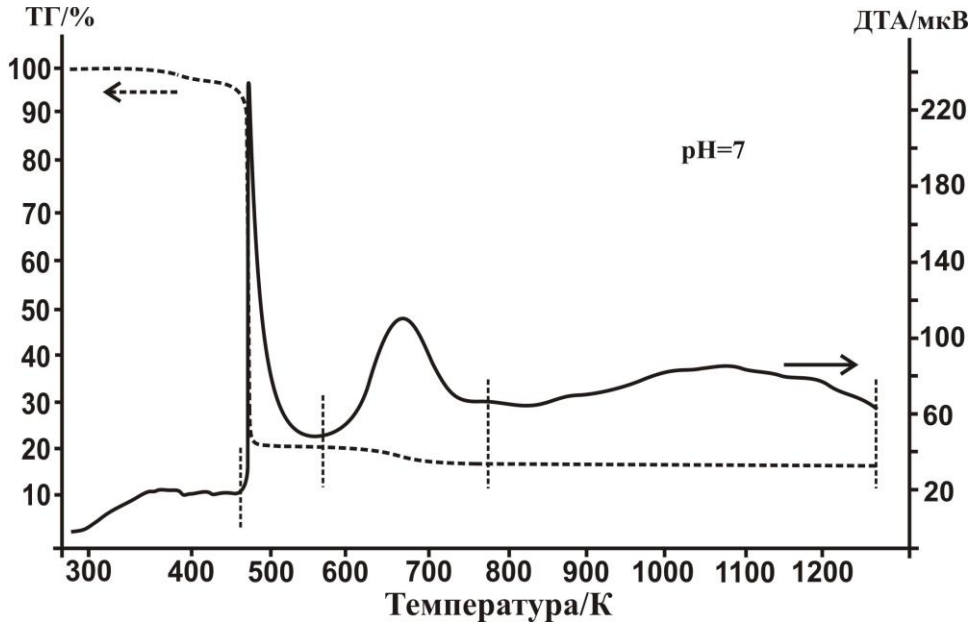
Сукупність методів диференціально-термічного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу забезпечує високу достовірність інформації про кінетику процесу синтезу гранатової системи від стадії розчину

прекурсорів до утворення однофазної системи полікристалічного гранату, що дозволяє оптимізувати технологічний процес.

Експериментальні дослідження показали що як початкова температура, так і швидкість автогоріння, і виділена при цьому кількість теплоти залежать від pH розчину прекурсорів (рис.3.1).



а)



б)

Рис.3.1. *Дериватограми висушених гелів, отриманих золь-гель методом автогоріння із розчинів з різним рівнем pH: а) pH=1, б) pH=7. Зйомка в атмосфері повітря. Пунктирними лініями вказані значення температур, після яких оксидні системи аналізувались методом ІЧ-спектроскопії.*

Диференціальний термічний аналіз висушених гелів вказує на наявність характерних двох ендотермічних піків на кривих ДТА (для pH=1 – T=343÷373 K, pH=7 – T=383÷453 K), що зумовлені втратою адсорбованих порошковою системою газів та води. При цьому спостерігаємо незначне зменшення маси, яке у випадку pH=1 становить 5%, а для системи із pH=7 – 3% (рис.3.1, а, б).

Для висушеного гелю, який отриманий при pH=1 спостерігаємо два екзотермічні піки, перший із яких характеризує процес автогоріння. Початкова температура автогоріння становить ~403 K що є на 30 K нижче результату отриманого в аналогічному випадку авторами роботи [17]. При цьому втрата маси становить 45%. Другий екзотермічний пік в інтервалі температур 450-700 K обумовлений довготривалим неперервним процесом, який призводить до зменшення маси ще на 20% і при T=673 K маса системи становить 30% від початкової (рис.3.1, а).

На рис.3.2 представлені ІЧ-спектри поглинання даної системи, попередньо нагрітої до 353, 473, 873 і 1273 K, що дозволяє проаналізувати процеси, які відбуваються в системі в під час нагрівання.

Нагадаємо, що для отримання золю використовувались водні розчини нітратів ітрію, заліза та лимонної кислоти в розрахунку молярних мас нітратів металів до лимонної кислоти 1:1. Формування на початковому етапі процесу метал-органічних комплексів, що нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині, сприяє його гомогенізації і дозволяє уникнути сепарації компонентів на наступних стадіях синтезу [88].

При змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, в результаті чого формуються гідрокомплекси металів, склад і зарядовий стан яких в подальшому залежить від ступеня гідролізації та значення pH реакційного середовища. На основі цих комплексів в подальшому формуються моно- та поліядерні комплекси цитратів металів різного складу [89].

На ІЧ-спектрі зразка, отриманого прогріванням до 353 K (рис. 3.2, крива 1) спостерігаємо смуги поглинання в околі 1620 $см^{-1}$ та 1550 $см^{-1}$, які пов’язують

відповідно із деформаційними коливаннями гідроксильних та валентними коливаннями карбонільних груп в карбоксилі [15, 90, 91]. Смугу поглинання при 1460 $см^{-1}$ можна пов'язати із йонами NO_3^{2-} [13, 92, 93]. Як видно на кривій 2 смуги 1620 $см^{-1}$ та 1460 $см^{-1}$ зникають, залишається тільки смуга, пов'язана з групою C=O. Отже, процес горіння ксерогелю можна розглядати як термічно індуковану окисно-відновну реакцію, при якій цитратні йони діють як відновник, а нітратні – як окисник [17, 94, 95]. Після прогрівання системи до 873 К значно зменшується інтенсивність смуги поглинання 1480 $см^{-1}$ (рис. 3.2, крива 3), що дає змогу інтерпретувати другий екзотермічний пік, як окислення і вивільнення залишкового вуглецю. На кривій 4 з'являються три яскраво виражені смуги поглинання 670 $см^{-1}$, 610 $см^{-1}$ та 565 $см^{-1}$ які ряд авторів ідентифікують як коливні моди елементарної комірки залізо-ітрієвого гранату [96-98]. Екзотермічний пік на кривій ДТА при 973 К обумовлений формуванням гранату на основі супроводжуючих фаз $YFeO_3$ та α-Fe_2O_3.

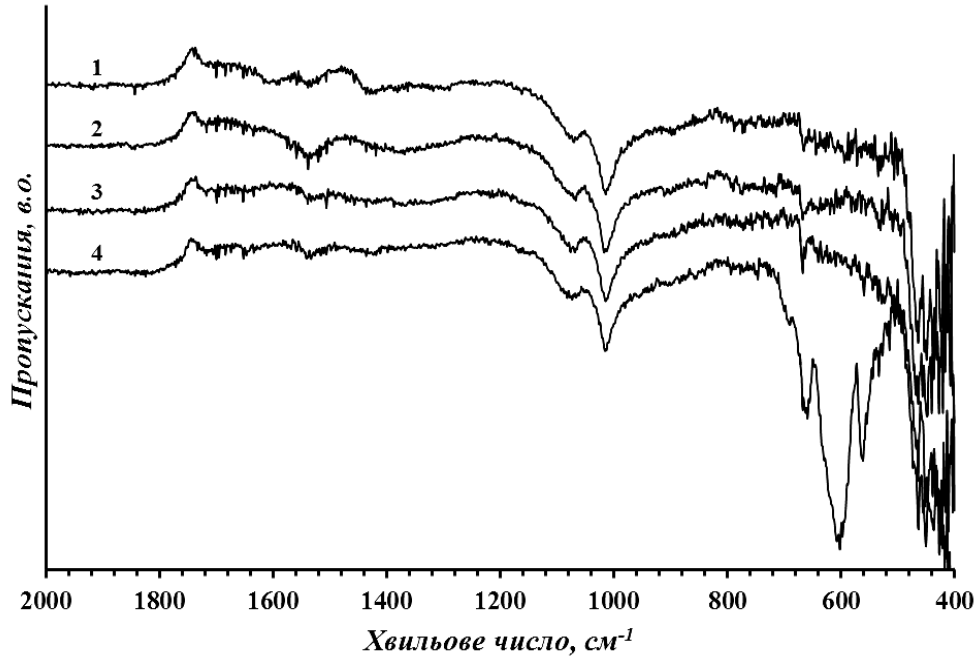


Рис.3.2. *ІЧ-спектри поглинання системи, отриманої з розчину із pH=1 і нагрітої до різних температур:* ***1*** *– 353 К,* ***2*** *– 473 К,* ***3*** *– 873 К,* ***4*** *– 1273 К.*

Нейтралізація середовища розчину прекурсорів призводить до росту температури автогоріння. Початкова температура автогоріння в цьому випадку становить 473 К (рис.3.1,б). На відміну від порошкової системи отриманої при

pH=1 основна втрата маси відбувається під час автогоріння і становить ~80%. Наявність екзотермічного ефекту в околі температур 620-720 К як і у випадку із pH=1 можна пов'язати із окисленням та виділенням залишкового вуглецю. Цей процес на відміну від випадку із pH=1 супроводжується незначною втратою маси 1-2%.

ІЧ-спектри поглинання висушеного гелю, отриманого з розчину із pH=7 та попередньо нагрітого до 453, 563, 773 і 1273 К представлені на рис.3.3. Для зразка, отриманого нагріванням до 453 К (крива 1) спостерігаємо незначні смуги поглинання в околі 1620 $см^{-1}$ та 1530 $см^{-1}$, що аналогічно як і для попередньої системи відповідає карбоксильній групі. Посилення поглинання в області 1500 – 1270 $см^{-1}$ обумовлено тим, що в результаті реакції нейтралізації при додаванні аміачної води відбувається утворення нітрату амонію NH_4NO_3. Таким чином, спостерігаються валентні коливання $\nu(NO)$ нітрат-йону (1458 $см^{-1}$) та деформаційні коливання $\delta(NH)$ йону NH_4^+ (1340 $см^{-1}$) [13, 98]. Процес згорання органіки підсилюється розкладанням утвореного нітрату амонію з виділенням кисню [95], що відбувається саме близько 473 К:

$$NH_4NO_3 \rightarrow NO_x + O_2 + H_2O + 38\ кДж/моль \qquad (3.1)$$

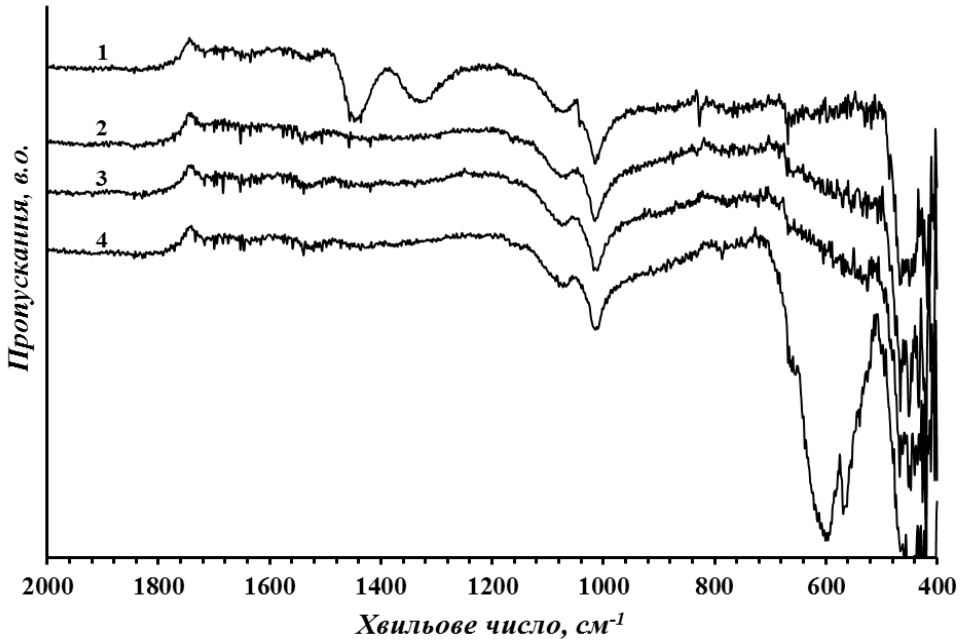


Рис.3.3 *ІЧ-спектри поглинання системи, отриманої з розчину із pH=7 і нагрітої до різних температур:* ***1*** *– 453 К,* ***2*** *– 563 К,* ***3*** *– 773 К,* ***4*** *– 1273 К.*

Після автогоріння (крива 2) дані смуги практично зникають, залишається тільки слабке поглинання груп C=O, вивільненням яких зумовлена незначна втрата маси в околі 673 К. На кривій 4 після прогрівання до 1273 К спостерігається поглинання для 610 $см^{-1}$ при 570 $см^{-1}$, що відповідають асиметричним валентним коливанням зв'язків Fe–O в тетраедричних та октаедричних позиціях гранату та ортоферита $YFeO_3$ [92, 97].

На дериватограмі це підтверджується тим, що вище температури 773 К маса матеріалу не змінюється, теплові ефекти не спостерігаються. Відхилення базової лінії ДТА від прямої вказує на зміни теплопровідності і теплоємності зразка в результаті змін фазового складу системи при нагріванні. В даному випадку формування однофазної системи гранату не спостерігається, що підтверджується даними Х-променевого структурного аналізу (рис.3.4).

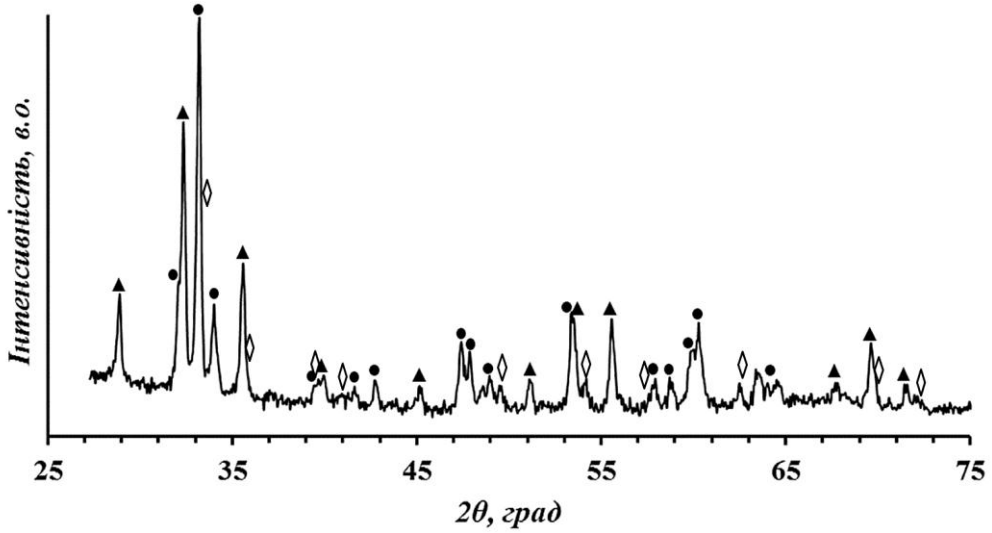


Рис.3.4. *Дифрактограма системи, отриманої з нейтрального середовища після зйомки в дериватографі до 1273 К в атмосфері статичного повітря (*$Cu_{K\alpha}$ *- випромінювання).* ▲ – $Y_3Fe_5O_{12}$, ● – $YFeO_3$, ◊ – α-Fe_2O_3.

Необхідно відмітити що із ростом pH характерні температури вказаних процесів зміщуються в область більших значень.

Значення величин ентальпії процесу горіння визначили на основі аналізу екзотермічних піків ДТА кривих отриманих на термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter із використанням обдуву зразків аргоном (рис.3.5, а, б). Для системи із pH=1 величина ентальпії становить ~435 Дж/г, а для систем із pH=7 – ~1200 Дж/г.

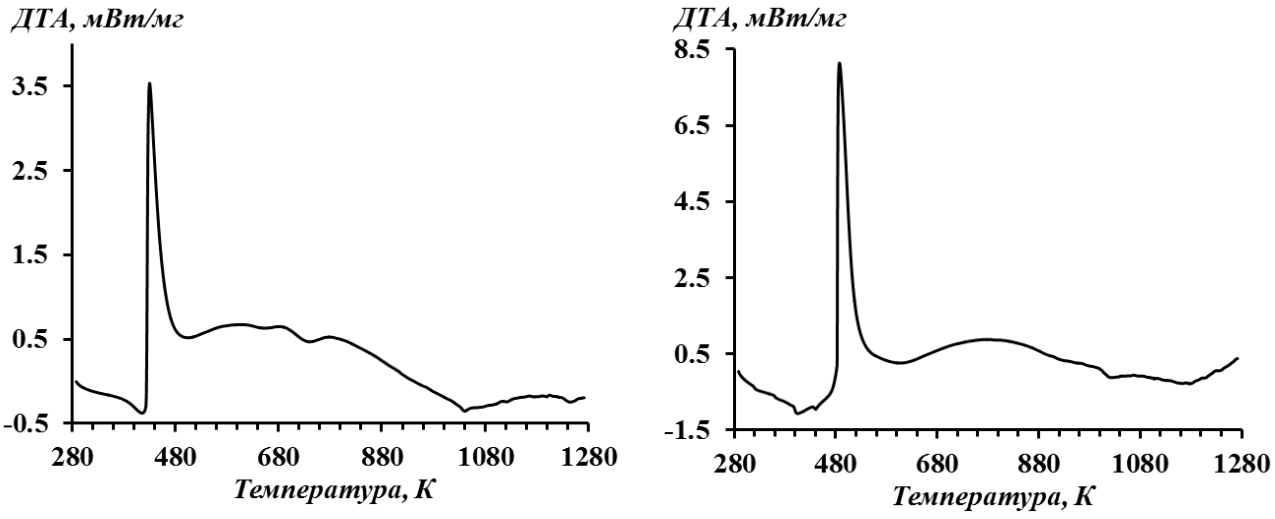


Рис.3.5. *Дериватограми висушених гелів, отриманих золь-гель методом із розчину з різним рівнем pH: а) pH=1, б) pH=7. Зйомка в атмосфері аргону.*

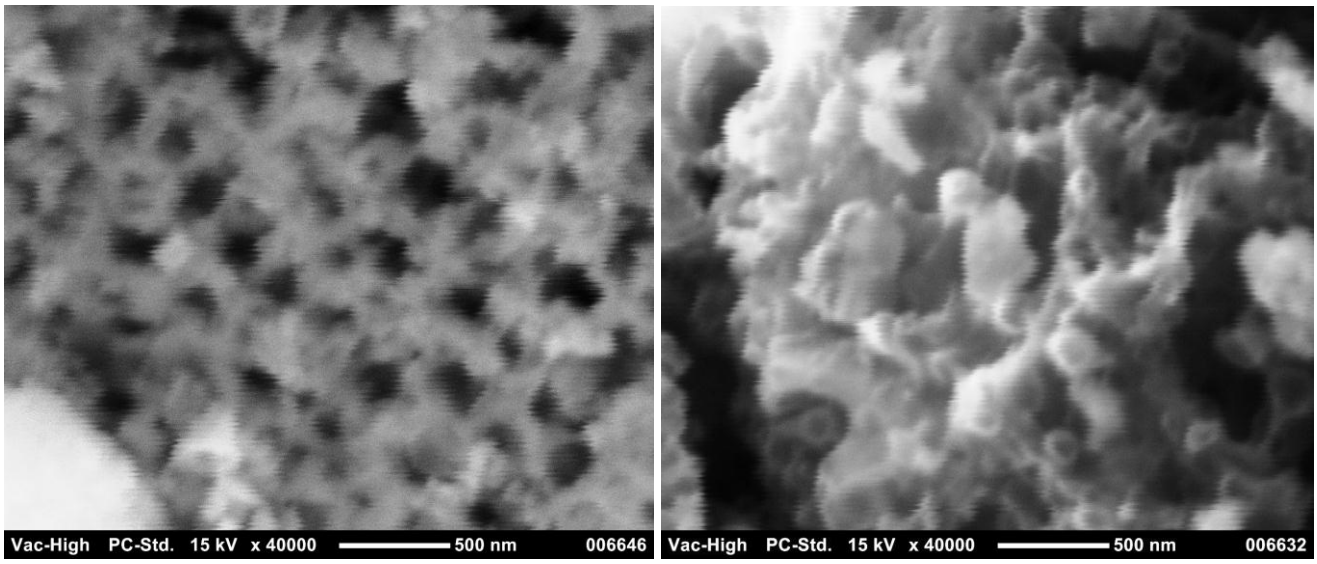
Підтвердженням факту окислення залишкового вуглецю є відсутність характерних екзотермічних ефектів на ДТА кривих отриманих в атмосфері аргону. Це вказує на те, що атмосфера відпалу визначає процеси, що відбуваються при спіканні гранату [100].

3.2. Морфологічні характеристики вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів з різним рівнем pH

Вихідні оксидні системи були отримані в результаті процесу автогоріння ксерогелю. На рис.3.6 представлені СЕМ зображення вихідних порошків, отриманих із розчинів з різним рівнем pH. Як видно із зображень, частинки оксидних систем взаємодіють між собою, що призводить до утворення агломератів. Пористість агломератів пов’язана із вивільненням великої кількості газу в процесі автогоріння. Вихідний зразок системи, отриманої з кислого середовища виявився більш дрібнодисперсний, ніж отриманий з нейтрального середовища, що при подальшому ізотермічному відпалі дозволило отримати гранатову систему вже при 973 К [101].

Дослідження питомої поверхні методом вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту також підтверджують, що вихідна система, отримана із розчину з pH=1 більш дрібнодисперсна і має питому поверхню 35 $м^2/г$, тоді як

відповідна система, отримана із розчину із pH=7 має питому поверхню 20,3 $м^2/г$.



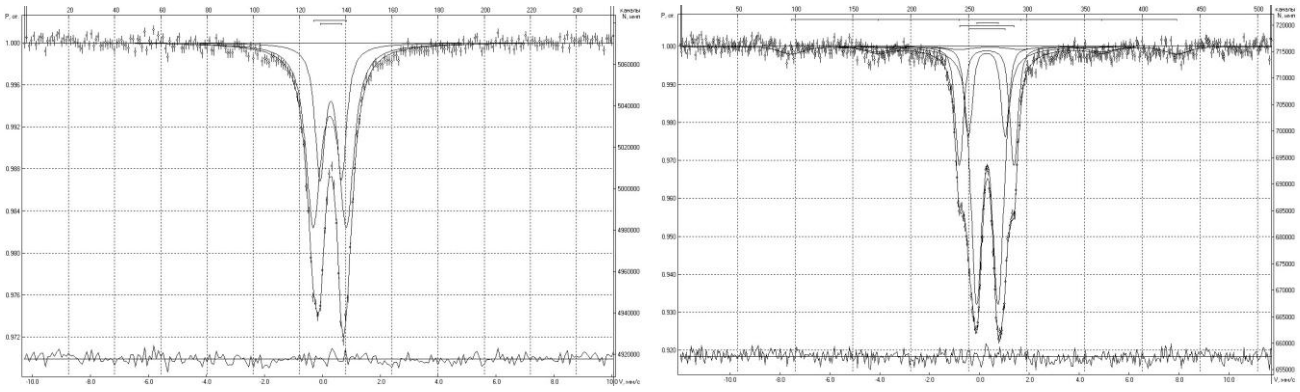
а) б)

Рис.3.6. *СЕМ зображення вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів із pH=1 (а) та pH=7 (б).*

Як було зазначено вище, підняття рівня pH призвело до підвищення температури початку автогоріння та збільшення вивільненої енергії, що, очевидно, зумовило формування оксидної системи з частками більшого розміру та менш розвиненою поверхнею.

На рис.3.7 представлені результати досліджень вихідних систем з допомогою γ-резонансної спектроскопії. Вихідна система, отримана з кислого середовища, характеризується двома парамагнітними дублетами та відсутністю зеєманівського секстиплета (рис.3.7 а). Наявність складного парамагнітного дублету, очевидно, обумовлена гідрооксидом заліза *FeOOH* та $\gamma - Fe_2O_3$, розміри часток якого забезпечують стан суперпарамагнетизму і становлять <6 нм [102].

Для випадку системи, отриманої із нейтрального середовища наявність мессбауерівської шестірки в складовій мессбауерівського спектра із середнім значенням ширини ліній *1,16 мм/с* та магнітним полем 481 кЕ вказує на наявність залізовмісних часток, розміри яких знаходяться в області ~6-7 нм (рис.3.7 б).

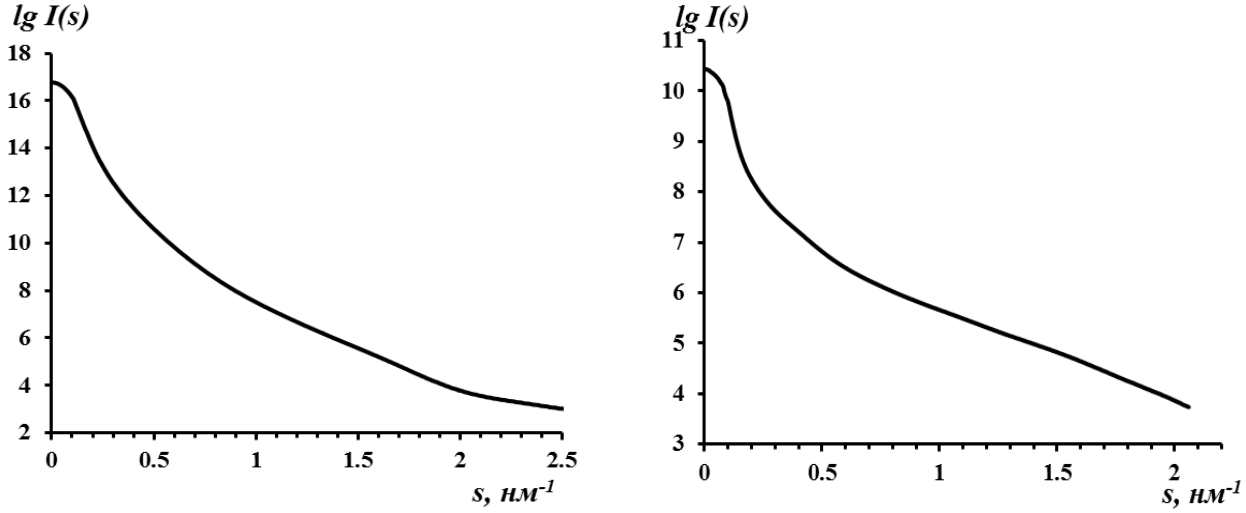


а) б)

Рис.3.7. *Месбауерівські спектри вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів з різним рівнем pH: а) pH=1, б) pH=7.*

Отже, середній розмір залізовмісних часток є меншим для вихідної гранатоутворюючої системи, отриманої із розчину з pH=1, ніж у випадку вихідної системи отриманої з реакційного середовища з pH=7.

Криві інтенсивності малокутового розсіяння Х-променів вихідних оксидних систем представлені на рис. 3.8. Спостерігається монотонний спад інтенсивності в усьому кутовому інтервалі вимірювання, що свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей і відповідно відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні.



а) б)

Рис. 3.8. *Криві інтенсивності малокутового розсіяння Х-променів вихідних оксидних систем, отриманих із розчинів з pH=1 (а) та pH=7(б).*

Для зразка, отриманого в кислому середовищі, використовуючи модель полідисперсних однорідних шарів, тобто вважаючи форму пор близькою до

сферичної, можна розрахувати функцію розподілу розмірів пор $F_N(R)$ за відомою формулою:

$$F_N(R) = \frac{1}{R^2}\int_0^{\infty}\{s^4[I(s)-c_o]-c_4\}\cdot\{\cos(2sR)\cdot[1-\frac{2}{(sR)^2}]-\frac{\sin(2sR)}{sR}\cdot[1-\frac{1}{2(sR)^2}]\}ds \quad (3.2)$$

(c_0, c_4- константи, що визначаються поведінкою кривих інтенсивності при $s \to \infty$. Згідно закону Порода для точкової колімаційної системи при $s \to \infty$ інтенсивність розсіяння пропорційна s^{-4} і може бути представлена у вигляді залежності $I(s) = c_o + \frac{c_4}{s^4}$ або $s^4 I(s) = c_o s^4 + c_4$. Доданок c_0 характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода c_4 є пропорційною до повної площі поверхні пор. Для визначення даних параметрів слід перебудувати криві інтенсивності в координатах $s^4 I(s) = f(s^4)$, що представлено на рис. 3.9.

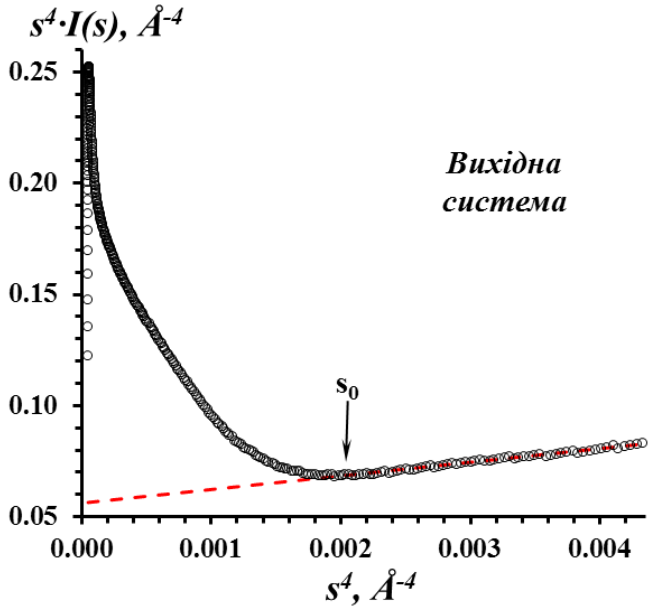


Рис. 3.9. *Крива інтенсивності розсіяння вихідної системи отриманої з кислого середовища, представлена в координатах* $s^4 I(s) = f(s^4)$ *(пунктирна лінія відповідає залежності* $s^4 I(s) = c_o s^4 + c_4$*).*

Як видно з рис. 3.9, лінійна залежність спостерігається в діапазоні значень хвильового вектора (s_0, s_{max}), що дозволяє визначити параметри c_o, c_4 методом найменших квадратів. Згідно моделі однорідного наближення, в області хвильових векторів (0, s_0) розсіяння визначається формою частинок, що

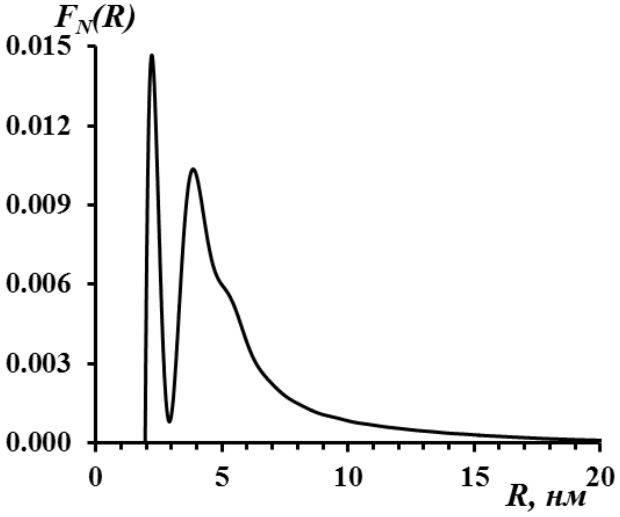
дозволяє використовувати даний інтервал для аналізу їх структурних характеристик.

Функція розподілу розмірів пор дозволяє розрахувати середні значення радіусів пор за їх числом *(R_N)* та об'ємом *(R_V)*:

$$R_N = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R \cdot F_N(R)dR\,,\ (R_V)^3 = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^3 F_N(R)dR \qquad (3.3)$$

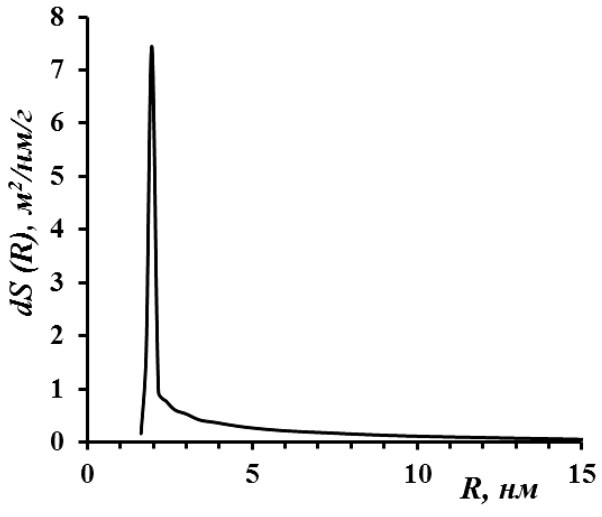
Нормована функція розподілу пор наведена на рис. 3.10.

Як видно, на кривій розподілу пор у вихідному зразку присутній вузький пік з максимумом при $R_{ім.}=2$ *нм*, що свідчить про формування однорідних мікроскопічних пор, наявність яких підтверджується також методом вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 3.11). Їх внесок в загальне число пор, розраховане за формулою $\frac{\Delta N}{N} = \int_{R_1}^{R_2} F_N(R)dR$ становить близько 20 %. Максимум, локалізований близько 4 нм, ймовірно відповідає залізовмісним наночастинкам, які перебувають в стані суперпарамагнетизму. Наплив в діапазоні 5-20 нм відображає розміри частинок оксиду ітрію.



а

Рис. 3.10. *Функція розподілу за розмірами пор та частинок вихідного матеріалу, отримана методом малокутового розсіяння Х-променів (реакційне середовище – pH=1).*



б

Рис. 3.11. *Функція розподілу радіусів пор вихідного матеріалу, отримана методом порометрії для вихідної оксидної системи, отриманої із розчину з pH=1.*

Значення параметрів c_o, c_4 та s_o дозволяють розрахувати інтегральний інваріант Порода Q:

$$Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \int_0^{s_o} s^2 I(s) ds + \frac{c_4}{s_o}, \qquad (3.4)$$

значення якого для даної системи становить 22,8 Å^{-3}

Для встановлення характеру неоднорідностей вихідної системи, отриманої з нейтрального середовища, криві інтенсивності I(s) перебудуємо в логарифмічних координатах $\lg I(s) = f\{\lg(s)\}$ (рис.3.11). Як видно, на кривій I(s) спостерігається лінійна ділянка в інтервалі хвильових векторів $s=0.30 - 085nm^{-1}$, що вказує на степеневий характер залежності $I(s) \sim s^{-n}$. Нахил лінійної ділянки $n=3.80$ потрапляє в інтервал $3<n<4$, що характерно для розсіяння від тривимірних об'єктів зі слабо вираженою фрактальною поверхнею (для гладкої поверхні $n=4$). Фрактальна розмірність поверхні вихідного матеріалу відповідно рівна $D_s = 6 - n = 2.20$. Окрім лінійної ділянки на кривій $\lg I(s) = f(\lg s)$ спостерігаються дві ділянки, в яких дана залежність виявляє суттєво нелінійний характер.

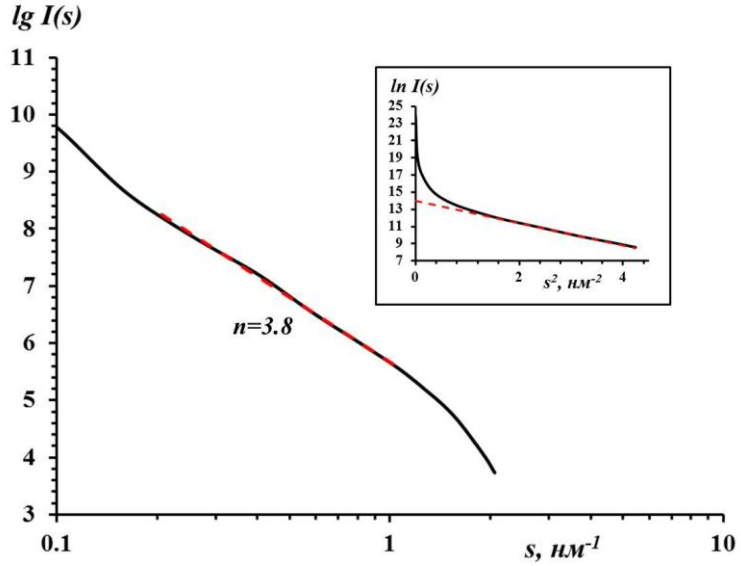


Рис.3.12. *Крива інтенсивності вихідного матеріалу (нейтральне середовище), побудована в логарифмічних координатах (на вставці – крива, перебудована в координатах Гіньє* $\lg I(s) = f(s^2)$*).*

Для встановлення природи неоднорідностей, що зумовлюють такий характер розсіяння, криві інтенсивності слід перебудувати в координатах Гіньє $\ln I(s) = f(s^2)$ (Рис. 3.12, вставка). Як видно, в широкому діапазоні хвильових векторів *s=1.15-2.05 nm*$^{-1}$ дана залежність виявляє лінійний характер, що вказує на виконання закону Гіньє – розсіяння однорідною системою ізотропних неоднорідностей:

$$\lg I(s) = \lg I(0) - \frac{1}{3} s^2 r_g{}^2, \; r_g \text{ - радіус інерції частинок} \qquad (3.5)$$

Можна припустити, що в даному кутовому інтервалі спостерігається розсіяння мікроскопічними порами найменшого розміру $r_g = 2.0\,нм$ згідно формули (3.5). Зауважимо, що нелінійна ділянка охоплює більш широкий інтервал *s=0.85-2.05 nm*$^{-1}$, що вказує на присутність пор з більшими розмірами.

Відхилення від лінійної залежності $\lg I(s) = f(\lg s)$ спостерігається також в ділянці найменших кутів розсіяння, що відповідає інтервалу *s=0.1-0.30 nm*$^{-1}$. Як правило, таку зміну механізму розсіяння прийнято пояснювати переходом до режиму розсіяння тривимірними кластерами аморфної фази (режим Гіньє). В даному інтервалі виконується закон Гіньє:

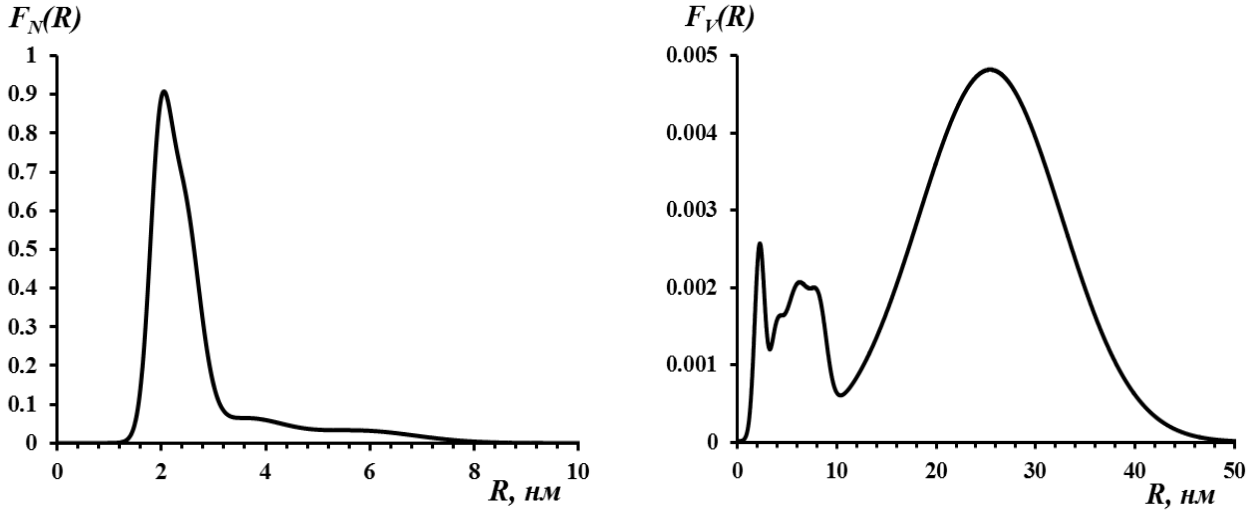
$$\lg I(s) = \lg I(0) - \frac{1}{3} s^2 R_g{}^2, \; R_g \text{ - радіус інерції кластерів} \qquad (3.6)$$

Як показали результати обробки даних з допомогою програми GNOM, у вихідному матеріалі радіус інерції кластерів $R_g = 22.6 \pm 0.1\,нм$. Розрахунок функцій розподілу розмірів неоднорідностей проводився в моделі полідисперсних сферичних частинок. На рис. 3.13 наведені функції розподілу:

1) $F_N(R)$ – функція розподілу, що визначає кількість неоднорідностей , радіуси яких змінюються в інтервалі $(R, R+dR)$, $\Delta N = N \cdot F_N(R) \cdot \Delta R$;

2) $F_V(R)$ – функція розподілу, що визначає об'єм неоднорідностей , радіуси яких змінюються в інтервалі $(R, R+dR)$, $\Delta V = N \cdot F_V(R) \cdot \Delta R$, $F_V(R) = \frac{4}{3} R^3 \cdot F_N(R)$.

Як видно з Рис.3.13, основний внесок в число неоднорідностей вносять мікропори з радіусом 2 нм (рис.3.13, а). Максимум в області розмірів 4-8 нм відповідає залізовмісним часткам. Слід відзначити, що основний внесок в загальний об'єм неоднорідностей спостерігається від кластерів, радіуси яких симетрично розподілені в інтервалі 10-50 нм з найбільш ймовірним радіусом R=25.4 нм, що задовільно корелює зі значенням радіуса інерції R_g = 22.6 нм. Ці кластери, як і у випадку кислого середовища, можна співставити із частинками оксиду ітрію (рис.3.13, б).



а б

Рис. 3.13. *Функції розподілу радіусів пор та частинок за кількістю (а) та внеском об'єм (б) для вихідного матеріалу, отриманого в нейтральному середовищі.*

3.3. Ізотермічний відпал оксидних систем

Синтезовані нами вихідні матеріали для отримання полікристалічного $Y_3Fe_5O_{12}$ в подальшому були відпалені при різних температурах [103].

Під час відпалу відбувається складний комплекс різноманітних фізико-хімічних явищ, які протікають одночасно чи послідовно: зміна розмірів, структури і властивостей вихідного матеріалу, протікають процеси поверхневої, граничної і об'ємної само- і гетеродифузії, різноманітні дислокаційні явища, здійснюються перенесення речовини через газову фазу, хімічні реакції, що залежать від температури і складу газової атмосфери, в якій

відбувається синтез, релаксація мікро- і макронапруг, рекристалізація частинок та ін. [104].

Спікання керамічних матеріалів при високих температурах і тривалих витримках економічно недоцільне. Ефективніше змінювати активність порошків, що дозволяє в ряді випадків понизити температуру спікання на 300-400 К. При формуванні мікроструктури особливої уваги заслуговують не стільки методи диспергування, скільки методи конденсації (гетерофазне осадження, золь-гель процес та ін.), які дозволяють отримати вузькофракційні сферичні порошки мікро- і нанорозмірів, що дозволяє суттєво збільшити надлишкову поверхневу енергію системи (енергію нескомпенсованих атомних зв'язків на поверхні дисперсних частинок і пор), яка є рушійною силою під час синтезу керамічних матеріалів [105].

У вихідному стані дрібнодисперсна пориста система є значно віддалена від стану термодинамічної рівноваги одночасно за багатьма параметрами. Це зумовлено значною розвиненістю вільної поверхні окремих порошинок і поверхні між дисперсними елементами структури порошинок, наявністю мікроспотворень типу дислокацій, надлишкових вакансій, дефектів упаковки; мікропорожнин всередині порошинок та ін. У випадку суміші порошків різних речовин нерівноважність системи зумовлена також полем градієнтів концентрацій атомів різних сортів. Таким чином, висока дисперсність порошків є важливим позитивним фактором при спіканні керамічних матеріалів.

Відпал супроводжується зменшенням пористості і вільної поверхні, і представляє собою самочинний процес через надлишкову енергію поверхні частинок і капілярного тиску в пористому середовищі [104, 106]. Під час спікання виникають і розвиваються зв'язки між частинками, відбувається укрупнення і ущільнення зразка. Для високодисперсних порошків в ряді випадків вважають імовірним механізм спікання за рахунок ковзання частинок з наступною побудовою границь, при одночасній деформації частинок за рахунок об'ємної дифузії. Такий механізм запропонований В.Д. Джонсом і розвинутий в роботах Я.Е.Гегузіна [104]. В літературі [107] цей механізм

представлений як один із основних при ущільненні порошків з розміром частинок, що становить декілька десятків нанометрів. Таке спікання цілком імовірно, так як сили всестороннього стиску, які виникають за рахунок поверхневого натягу в пористій системі при розмірі часток близько 1 мкм становлять ~0,5 МПа.

В процесі відпалу безпосередній контакт між частинками вихідної оксидної системи можливий тільки в початковий момент часу. Потім реагуючі компоненти розділяються прошарком продукту реакції і подальше протікання процесу можливе тільки шляхом масопереносу через цей прошарок.

З усіх процесів, що впливають на протікання твердофазних реакцій, варто виділити два головних. Вони в більшості випадків визначають механізм і кінетику реакцій:

- дифузія реагуючих частинок через шар продуктів реакції;
- хімічна взаємодія на межі вихідний матеріал – продукт реакції.

Швидкість твердофазної реакції лімітується повільнішим із цих процесів. Так як процес дифузії в твердих тілах протікає вкрай повільно, то швидкість реакції визначається саме швидкістю дифузії компонентів через шар продуктів реакції.

В роботі [104] встановлено взаємозв’язок між часами, необхідними для здійснення однакового ступеня спікання і перетворення сукупності сферичних частинок, початкові радіуси яких відрізняються в k разів, тобто $R_{02}=kR_{01}$. При цьому показано, що в даному випадку справедливий так званий «закон розмірів»:

$$\tau_2=k^{\gamma}\tau_1 \qquad (3.7)$$

Значення величини γ залежить від механізму переносу речовини: у випадку в’язкої текучості γ=1, переносу речовини через газову фазу γ=2, об’ємної дифузії γ=3, поверхневої дифузії γ=4.

Поверхнева дифузія відбувається звичайно значно легше, ніж об’ємна, чи дифузія вздовж границь зерен. Енергії активації цих трьох видів дифузії співвідносяться наступним чином $E_{пов.}<E_{гран.}<E_{об.}$ Відповідно за інших

однакових умов $D_{пов.}>D_{гран.}>D_{об.}$. Важливим параметром, що визначає швидкість дифузії є коефіцієнт дифузії D. Він залежить від температури наступним чином:

$$D = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (3.8)$$

де E – енергія активації дифузії, коефіцієнт A, який часто позначається як D_0, формально рівний коефіцієнту дифузії при температурі, що рівна нескінченності.

Якщо розглянути безрозмірне співвідношення потоків речовини в область контактного перешийка, які відповідають механізмам поверхневої та об'ємної дифузії: $\chi = J_{пов} / J_{об} = D_{пов} aR / D_{об} x^2$, то в умовах ізотермічного відпалу при досягненні певного ступеня спікання $c=x/R$ роль поверхневої дифузії буде тим більша, чим менший лінійний розмір частинок, так як $\chi \sim \left(c^2 R\right)^{-1}$.

Отже, в нашому випадку, за рахунок того, що частинки гранатоутворюючої системи, отриманої із розчину з pH=1, меншого розміру, ніж частинки відповідної системи, отриманої із нейтрального реакційного середовища, то це дозволило отримати нанодисперсний залізо-ітрієвий гранат вже при температурі 973 К [108]. Високодисперсність вихідної системи дала змогу активізувати дифузійні процеси переносу речовини через прошарок продукту реакції під час спікання. Це дозволило реалізувати менш енергоємний процес синтезу гранатової структури.

3.4. Кристалоквазіхімічний опис процесів дефектоутворення в полікристалічному залізо-ітрієвому гранаті

Типом точкових дефектів можна керувати технологічними умовами синтезу. При цьому кристали при певній температурі насичуються тим чи іншим елементом, що призводить до відхилення від стехіометричного складу і формування певних точкових дефектів. Кристалоквазіхімічний метод базується на відомостях про кристалічну структуру сполук. За якою можна пояснити природу точкових дефектів у кристалах, встановивши розподіл йонів у

кристалографічних позиціях кристалічної гратки. Даний метод був ефективно нами використаний для аналізу дефектної підсистеми халькогенідів цинку [109-112].

Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь грунтуються на правильному формуванні кластеру, який відображає механізм утворення дефектів в структурі. Потім даний кластер накладають (суперпозиція, резонанс) на кристалохімічну формулу сполуки, в нашому випадку – це формула залізо-ітрієвого гранату $\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12}^{\times}\right)_O$, де *A*, *B*, *C* – тетра-, окта- та додекаедричні позиції в кисневій підгратці. Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати процеси нестехіометрії та легування. Заряди дефектів в кристалоквазіхімії представляють в позначеннях Крегера-Вінка: x – нейтральні, $\cdot$ – позитивні, $'$ – негативні, кількість цих знаків відповідає кратності йонізації, e' – концентрація електронів, h$^{\cdot}$ – концентрація дірок.

Кристалоквазіхімічні формули, крім того, дають можливість розрахувати залежність концентрації дефектів від величини відхилення від стехіометричного складу.

Розглянемо нестехіометрію по кисню, що виникає в процесі відпалу матеріалу. Нестача кисню може викликати кисневі вакансії або впровадження металів. В такій структурі як гранат впровадження металів у міжвузля може мати перевагу над вакансіями.

Якщо кисневі вакансії є переважаючими дефектами, то в позначеннях Крегера-Вінка [113] механізм дефектоутворення можна виразити формулою:

$$\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12}^{\times}\right)_O \rightarrow \left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(V_{12}^{\cdot\cdot}\right)_O + 6O_2\uparrow + 24e' \quad (3.9)$$

Наклавши утворений кластер на кристалохімічну формулу гранату, отримаємо:

$$\begin{gathered}(1-\alpha)\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12}^{\times}\right)_O + \alpha\left(\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(V_{12}^{\cdot\cdot}\right)_O + 24e'\right) \rightarrow \\ \rightarrow \left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12(1-\alpha)}^{\times}V_{12\alpha}^{\cdot\cdot}\right)_O + 24\alpha e'\end{gathered} \quad (3.10)$$

Введемо нове позначення: нехай $12\alpha=\theta$, тоді отриману формулу можна переписати наступним чином:

$$\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12-\theta}^{\times}V_{\theta}^{\bullet\bullet}\right)_O+2\theta e', \qquad (3.11)$$

де θ – відхилення від стехіометрії по кисню.

При переважанні міжвузельних металів формування дефектів може бути представлене наступним чином:

$$\begin{gathered}\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12}^{\times}\right)_O\rightarrow\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(V_{12}^{\bullet\bullet}\right)_O+6O_2\uparrow+24e'\rightarrow\\ \rightarrow\left\{V_3^{'''}\right\}_C\left[V_2^{'''}\right]_B\left(V_3^{'''}\right)_A\left(V_{12}^{\bullet\bullet}\right)_O\left(Y_3^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i\left(Fe_5^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+6O_2\uparrow+24e'\end{gathered} \qquad (3.12)$$

В даній формулі можна відкинути сукупність вакансій $\left\{V_3^{'''}\right\}_C\left[V_2^{'''}\right]_B\left(V_3^{'''}\right)_A\left(V_{12}^{\bullet\bullet}\right)_O$, яку ще називають антиструктурою, тоді отримаємо:

$$\left(Y_3^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i\left(Fe_5^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+6O_2\uparrow+24e' \qquad (3.13)$$

Накладання отриманого кластеру на кристалохімічну формулу залізо-ітрієвого гранату, дасть наступне:

$$\begin{gathered}(1-\alpha)\left\{Y_3^{\times}\right\}_C\left[Fe_2^{\times}\right]_B\left(Fe_3^{\times}\right)_A\left(O_{12}^{\times}\right)_O+\alpha\left(\left(Y_3^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i\left(Fe_3^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+24e'\right)\rightarrow\\ \rightarrow\left\{Y_{3(1-\alpha)}^{\times}\right\}_C\left[Fe_{2(1-\alpha)}^{\times}\right]_B\left(Fe_{3(1-\alpha)}^{\times}\right)_A\left(O_{12(1-\alpha)}^{\times}\right)_O\left(Y_{3\alpha}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i\left(Fe_{5\alpha}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+24\alpha e'\end{gathered} \qquad (3.14)$$

В отриманих формулах коефіцієнт θ заданий в одиницях мольних часток – кількість дефектів, які припадають на 1 моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок у одиниці об’єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів через їхні мольні частки.

Згідно [113] концентрація частинок в 1 см^3 визначається:

$$N=\frac{\rho N_A}{M_{\phi}}\cdot\theta, \qquad (3.15)$$

де ρ – рентгенівська густина (г / см^3);

$N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$;

M_{ϕ} – формульна маса (г/моль).

Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної

ґратки (а) як

$$\rho = \frac{M_\phi Z}{N_A} \cdot \frac{1}{a^3}, \qquad (3.16)$$

де Z – координаційне число ($Z=8$).

Для N остаточно отримаємо $N = \frac{Z}{a^3} \cdot \theta$ (3.17), де a – стала ґратки гранату ($a=1{,}237$ *нм*).

Таким чином, виходячи із кристалоквазіхімічних формул (3.11) та (3.14), отримаємо залежності концентрацій дефектів та носіїв струму від відхилення від стехіометрії. У випадку формування кисневих вакансій згідно формули (3.11) будемо мати:

$$\left[V_O^{\bullet\bullet}\right] = \frac{Z\theta}{a^3},\ n = \frac{2Z\theta}{a^3} \qquad (3.18)$$

Коли ж переважає формування міжвузельних атомів, то врахувавши перехід до коефіцієнту θ, із формули (3.14) отримаємо:

$$\left[Y_i^{\bullet\bullet\bullet}\right] = \frac{Z\theta}{4a^3},\ \left[Fe_i^{\bullet\bullet\bullet}\right] = \frac{5Z\theta}{12a^3},\ n = \frac{2Z\theta}{a^3} \qquad (3.19)$$

Як видно, пропорційно утвореним дефектам будуть вивільнятися електрони, які в подальшому, ймовірно, будуть локалізовані на йонах Fe^{3+}, утворюючи при цьому йони Fe^{2+}. Виходячи із загальної переваги йонів Fe^{2+} для октаедричної позиції в порівнянні із Fe^{3+}, локалізація електронів, ймовірно, буде відбуватися на октапозиціях катіонів.

Автори K.T. Jacob та G. Rajitha [114] вказують на наступну залежність коефіцієнта нестехіометрії по кисню від парціального тиску кисню:

$$\ln(\theta) = -0.1906 \ln\left(P_{O_2} / P^0\right) - 7.272, \qquad (3.20)$$

де P_{O_2} – парціальний тиск кисню, P^0 – нормальний атмосферний тиск. Відповідний графік залежності представлений на рис.3.14. Залежність концентрації дефектів та вивільнених електронів, що зумовлюють появу йонів Fe^{2+} від величини відхилення від стехіометрії представлено на рис.3.15.

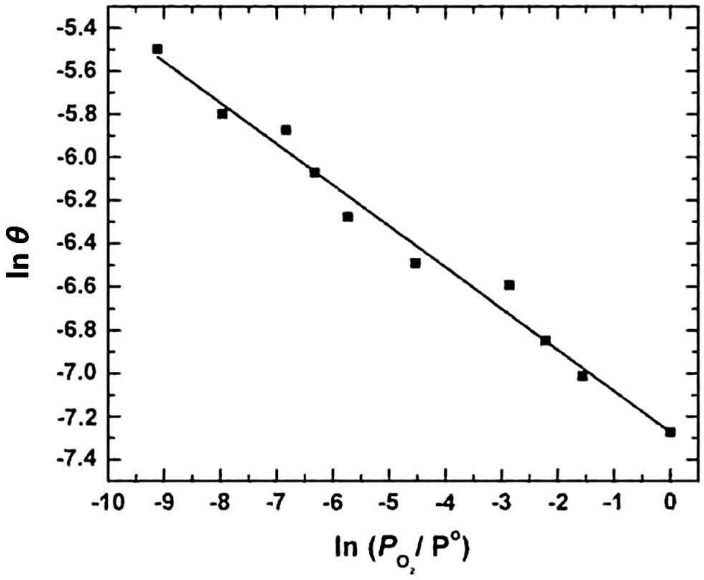


Рис.3.14. *Залежність нестехіометричного параметра θ для $Y_3Fe_5O_{12-\theta}$ від парціального тиску кисню [114].*

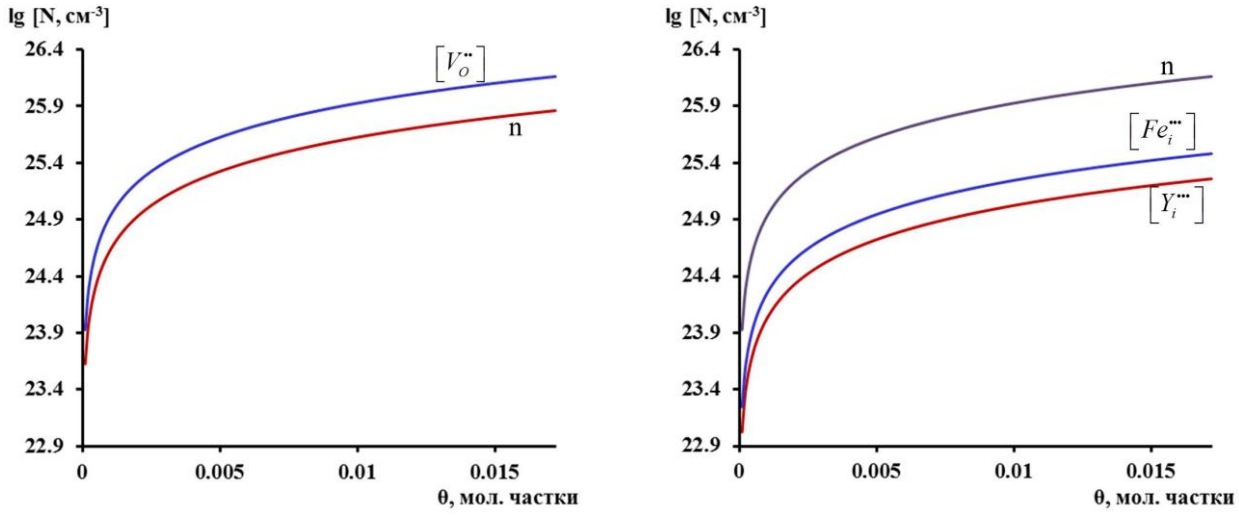


Рис.3.15. *Залежність концентрації дефектів та електронів від величини відхилення від стехіометрії: а) переважаючі дефекти – вакансії кисню, б) переважаючі дефекти – вкорінення металів.*

Тому під час ізотермічного відпалу для формування гранатової структури важливим фактором є наявність кисневої атмосфери, інакше, при блокуванні доступу кисню, залізо-ітрієвий гранат взагалі не утворюється, що було виявлено при відпалі в атмосфері аргону.

Дані рентгеноструктурного аналізу системи, отриманої в нейтральному середовищі і потім відпаленої в дериватографі в атмосфері аргону при 1473 К

показують, що формування фази гранату в атмосфері аргону не відбувається (рис.3.16). Для формування гранатової системи необхідна повітряна атмосфера.

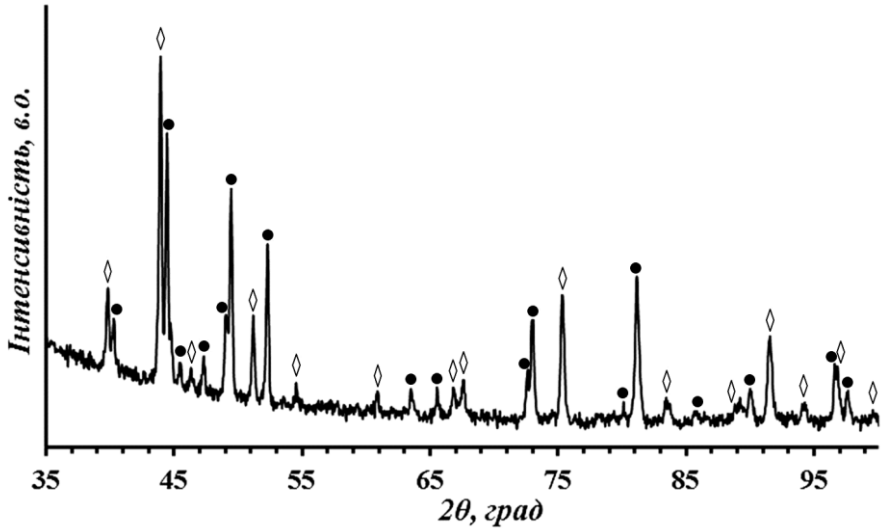


Рис.3.16. *Дифрактограма системи, отриманої в нейтральному середовищі і відпаленої при 1473 К в атмосфері аргону ($Co_{K\alpha}$ - випромінювання).* ◊ *- Y_2O_3,* ● *- YFe_2O_4.*

Висновки до розділу ІІІ

Проаналізовано фізико-хімічну природу термічних ефектів, які супроводжують процес синтезу гранатової структури з використанням золь-гель методу автогоріння. Виявлено, що на процес автогоріння та кристалізації гранату при подальшому відпалі істотно впливає значення показника pH реакційного середовища та атмосфера відпалу.

Встановлено, що процес автогоріння – це термічно індукована окисно-відновна реакція, при якій цитратні йони діють як відновник, а нітратні – як окисник. Температура початку процесу автогоріння залежить від величини pH розчину і у випадку pH=1 початкова температура ~403 К а для pH=7 – 473 К. Розраховано значення величин ентальпії процесу автогоріння, які у випадку системи із pH=1 становить ~435 Дж/г, а для системи із pH=3.5 та 7 – ~1200 Дж/г.

З кислого середовища прекурсорів, завдяки меншому енерговиділенню під час автогоріння, отримується більш високодисперсна система гранатоутворюючих оксидів, аніж в нейтральному. Синтезовані залізовмісні частки оксидів перебувають в стані суперпарамагнетизму. Оксиди заліза та ітрію з розмірами часток 5 нм та 15 нм, відповідно, та пористою структурою утвореною мікропорами з середнім розміром 2 нм забезпечують формування розвиненої вільної поверхні вихідного матеріалу.

Встановлено, що для формування гранатової структури в процесі подальшого ізотермічного відпалу необхідна киснева атмосфера, так як парціальний тиск кисню визначає дефектність отриманої структури. При блокуванні доступу кисню структура залізо-ітрієвого гранату не утворюється, що було підтверджено відпалом в аргоновій атмосфері.

Показано, що надлишкова поверхнева енергія оксидної системи, отриманої із розчину прекурсорів із pH=1, активізує процеси дифузійного переносу речовини під час ізотермічного відпалу, що сприяє формуванню структури залізо-ітрієвого гранату вже при температурі 973 К. Це дозволило реалізувати менш енергозатратний процес синтезу.

РОЗДІЛ IV
АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА МАГНІТНОЇ МІКРОСТРУКТУРИ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

4.1. Структурні властивості нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату різної морфології

Х-променевий структурний та фазовий аналіз систем, отриманих із реакційних середовищ з різним рівнем pH та відпалених за різних температур дав змогу відслідкувати фазовий склад досліджуваних систем та структурні параметри сформованого залізо-ітрієвого гранату.

Дифрактограми двох систем, отриманих золь-гель методом автогоріння із реакційного середовища з різним рівнем pH та відпалених при різних температурах наступного ізотермічного відпалу, представлені на рис.4.2-4.3. Синтезовані вихідні системи є рентгеноаморфними (рис. 4.2, 4.3: криві 1). Основні піки гранату (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422), (431), (521), (440), (532), (444), (640), (552), (642) и (800) для кубічної структури $Y_3Fe_5O_{12}$. Однак, в системі, отриманій з нейтрального середовища, спостерігаються також піки, які можуть бути проідентифіковані як піки фаз $YFeO_3$ та α-Fe_2O_3 [115].

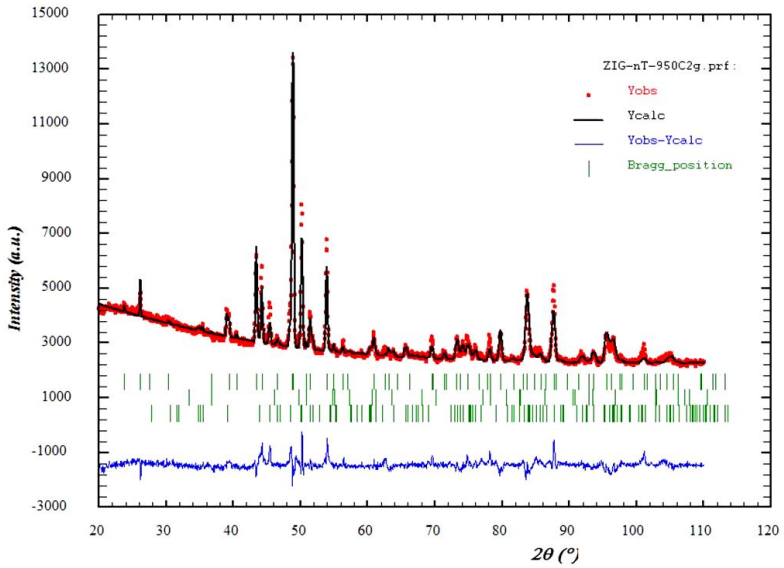


Рис.4.1. *Дифрактограма зразка, отриманого з нейтрального середовища та відпаленого при 1223 К, розшифрована з допомогою програми FullProf.*

Розрахунок основних структурних параметрів, якісний та кількісний фазовий аналіз досліджуваних систем проводився за допомогою пакета програм

FullProf, математичним апаратом для розшифрування служив повнопрофільний метод Рітвельда. На рисунку 4.1 представлена розшифрована за допомогою пакета програм дифрактограма зразка, отриманого із розчину з pH=7 та відпаленого при 1223 К.

Розглянемо результати Х-променевого фазового аналізу системи, отриманої з реакційного середовища з pH=7 та відпаленої при різних температурах. Відпал при температурах нижче 1073 К не забезпечує умов для утворення залізо-ітрієвого гранату. Фазовий склад зразків, відпалених при 873 К та 973 К аналізувався з допомогою γ-резонансної спектроскопії. Формування гранатової структури спостерігається при температурах ≥ 1073 К, починаючи із 51 % фази гранату в зразку при температурі 1073 К і закінчуючи 83 % при температурі відпалу 1423 К. Гранатова структура формується на основі супроводжуючих фаз α-Fe_2O_3 та $YFeO_3$ (табл.4.1). При цьому спостерігається пропорційне зменшення сталої гратки сформованої гранатової фази. Відпал при температурі 1223 К забезпечує значення сталої гратки, що рівне 1,2370±0,0001 нм, що є близьким до теоретичного значення. Очевидно, при цій температурі активуються дифузійні процеси, які сприяють релаксації дефектної підсистеми гранатової структури.

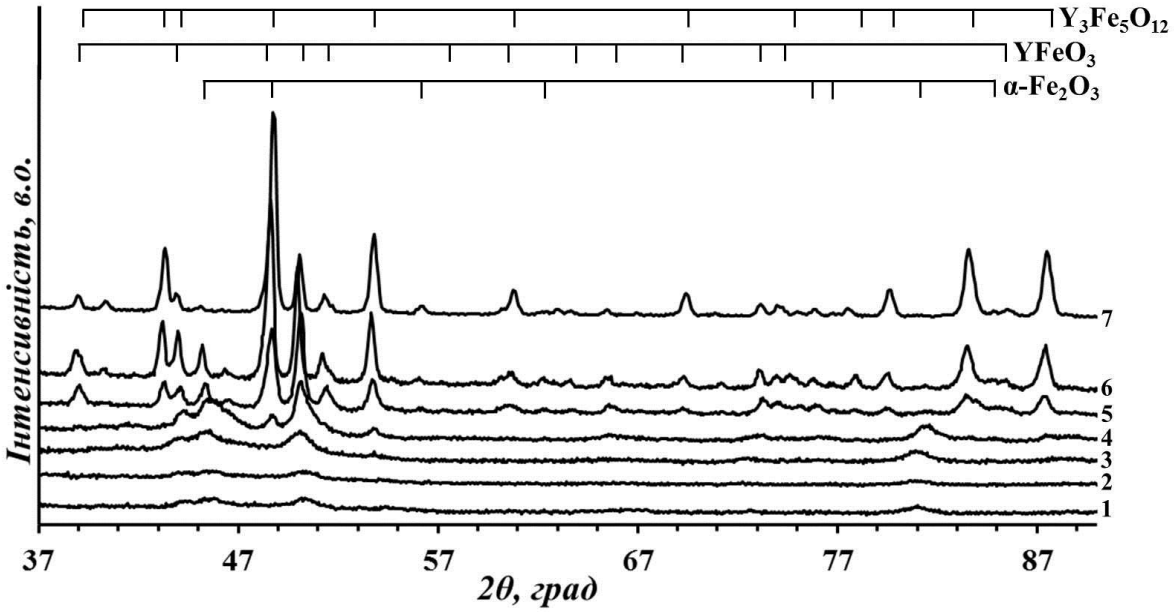


Рис. 4.2. *Дифрактограми системи, отриманої з нейтрального середовища та відпаленої при різних температурах (**1** – вихідний матеріал, **2** – 573 К, **3** – 873 К, **4** – 973 К, **5** – 1073 К, **6** – 1173 К, **7** – 1273 К; $Cr_{K\alpha+\beta}$ - випромінювання).*

Отже, для матеріалу, отриманого в нейтральному середовищі однофазну систему так і не вдалось отримати, оскільки частинки вихідної оксидної системи були крупніші, ніж у випадку кислого середовища за рахунок більшого енерговиділення під час автогоріння, що більш детально було проаналізовано в попередньому розділі.

Таблиця 4.1.

Результати кількісного фазового аналізу системи, отриманої з нейтрального середовища та відпаленої при різних температурах

Температура відпалу, К	**Процентний вміст фаз**
1073	$Y_3Fe_5O_{12}$ (51,26) + $YFeO_3$ (46,88) + α-Fe_2O_3 (1,86)
1123	$Y_3Fe_5O_{12}$ (54,11) + $YFeO_3$ (44,33) + α-Fe_2O_3 (1,57)
1223	$Y_3Fe_5O_{12}$ (69,77) + $YFeO_3$ (28,91) + α-Fe_2O_3 (1,32)
1273	$Y_3Fe_5O_{12}$ (80,68) + $YFeO_3$ (18,26) + α-Fe_2O_3 (1,05)
1423	$Y_3Fe_5O_{12}$ (82,98) + $YFeO_3$ (15,12) + α-Fe_2O_3 (1,90)

На відміну від системи, отриманої з нейтрального середовища дифрактограми системи, сформованої з розчину з pH=1 свідчать про утворення однофазної системи $Y_3Fe_5O_{12}$ вже при температурі відпалу 973 К протягом 2 год (рис.4.3).

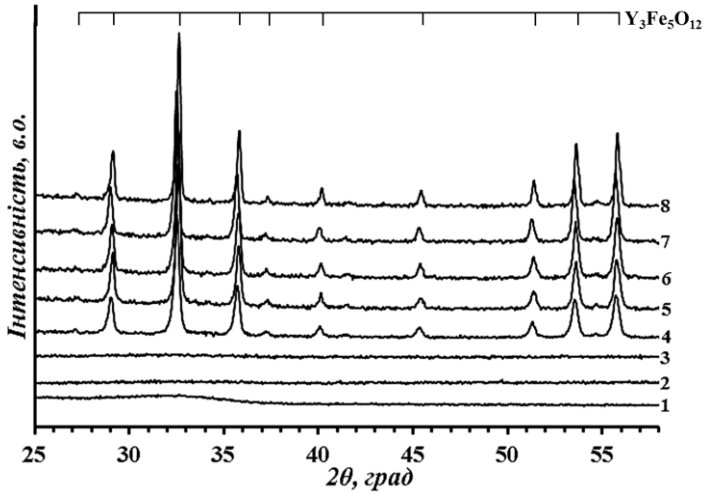


Рис.4.3. *Дифрактограми вихідного і відпалених зразків, отриманих золь-гель методом із розчину з pH=1:* ***1*** *– вихідна система,* ***2*** *– 773 К/2год,* ***3*** *– 873 К/2год,* ***4*** *– 973 К/2год,* ***5*** *– 1073 К/2год,* ***6*** *– 1173 К/2год,* ***7*** *– 1273 К/2год,* ***8*** *– 1373 К/2год (*$Cu_{K\alpha}$ *- випромінювання).*

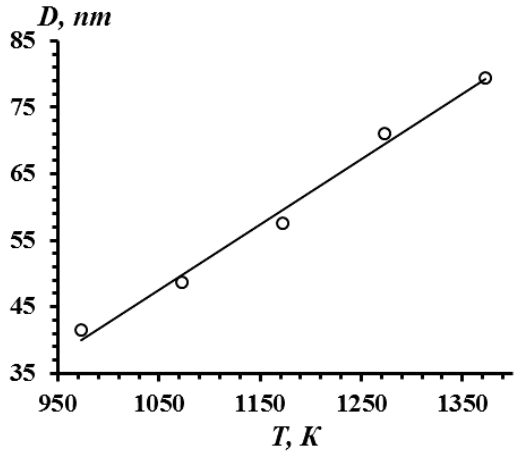


Рис.4.4. *Залежність розмірів ОКР, системи, отриманої з кислого середовища, від температури відпалу.*

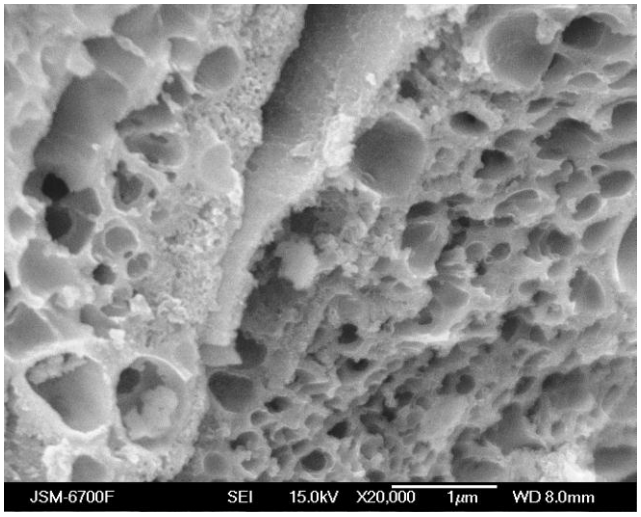
Це значення на 600-650 К нижче, ніж з допомогою традиційної керамічної технології. Як видно із рис.4.3 після відпалу при температурах 773 і 873 К система ще залишається рентгеноаморфною. Значення сталої гратки утвореної гранатової структури при 973 К рівне 1,2362±0,0002 нм.

Середнє значення рентгенівської густини становить 5,19 г/см^3, як для системи, отриманої з розчину з pH=1, так і для системи, отриманої з нейтрального середовища.

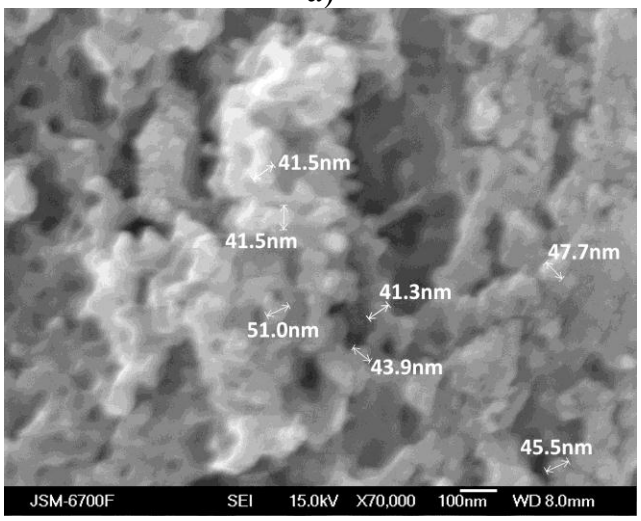
З підвищенням температури відпалу спостерігається пропорційне зростання розмірів областей когерентного розсіяння (рис.4.4).

Для більш детального аналізу структури частинок залізо-ітрієвого гранату, отриманих при різних температурах відпалу було використано методи скануючої електронної мікроскопії та малокутового розсіяння Х-променів.

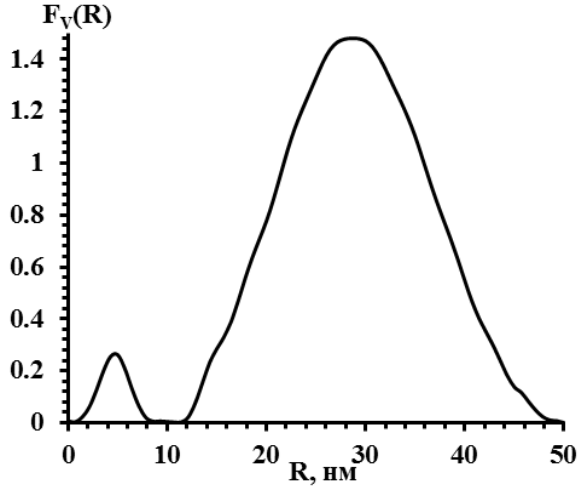
Структура поверхні зразків досліджувалась за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6700F (JEOL,



а)



б)



в)

Рис. 4.5. *СЕМ-зображення порошку $Y_3Fe_5O_{12}$, сформованого відпалом вихідної системи, отриманої з розчину із pH=1, при 973 К (а – збільшення 20000, б – збільшення 70000); в – розподіл пор за розмірами, отриманий методом малокутового розсіяння Х-променів.*

Японія). Зйомка виконувалась за прискорювальної напруги 15 кВ, струмі зонду $0{,}75 \cdot 10^{-10}$ А та діаметру зонду 1 мкм.

Знімки скануючої електронної мікроскопії відпалених зразків показали, що при 973 К формується порошок, який складається із агломератів з пористою губчастоподібною структурою (рис.4.5 а), яка формується кристалітами з розмірами 40-50 нм, що добре узгоджується з розмірами ОКР (рис.4.5 б), тобто кожен кристаліт є одним блоком когерентного розсіяння.

Результати досліджень малокутового розсіяння Х-променів показують, що пористий об'єм матеріалу, отриманого при 973 К, формується мезопорами, з найбільш імовірними розмірами 5 нм та 30 нм (рис.4.5 в).

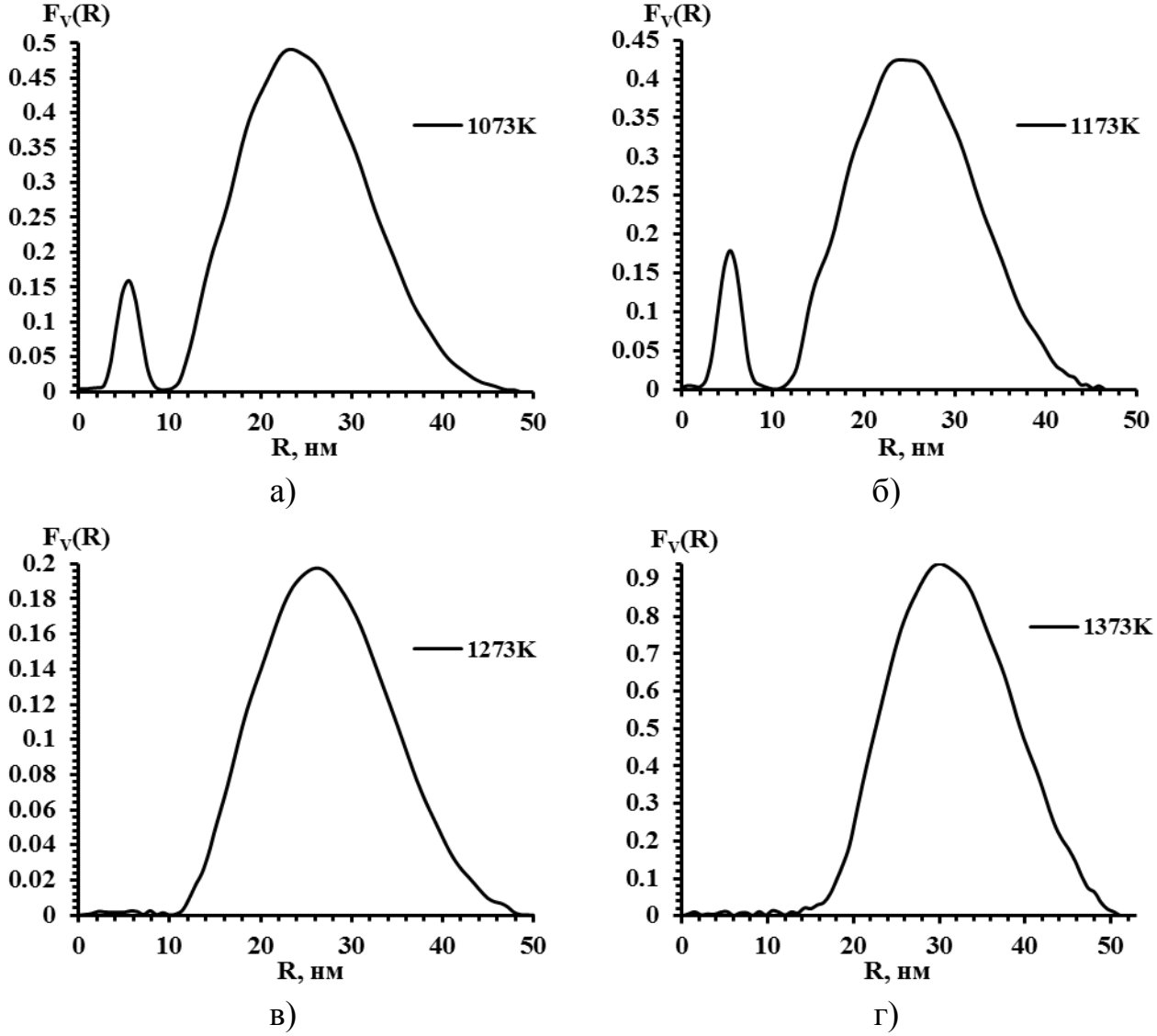


Рис.4.6. *Розподіл пор за розмірами для зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманих при різних температурах відпалу: а) 1073 К, б) 1173 К, в) 1273 К, г) 1373 К на основі вихідної системи, отриманої з розчину прекурсорів з pH=1.*

При підвищенні температури відпалу до 1073 К та 1173 К розподіл пор мало змінюється, дещо зменшується їх загальний об’єм (рис.4.6, а, б). СЕМ-зображення вказують на те, що при даних температурах формуються частинки з середніми розмірами 55 та 70 нм, відповідно (рис.4.7, а, б). Із підвищенням температури відпалу відбувається агломерація кристалітів. Двохмодальний характер функції розподілу пор за розмірами змінюється на одномодальний (рис.4.6, в, г). За температури відпалу 1273 К середній розмір частинок становить 110-120 нм. Разом із укрупненням частинок зменшується кількість пор з розмірами 5 нм і формується структура, основний внесок в пористий об’єм якої роблять пори з найбільш імовірним радіусом 30 нм.

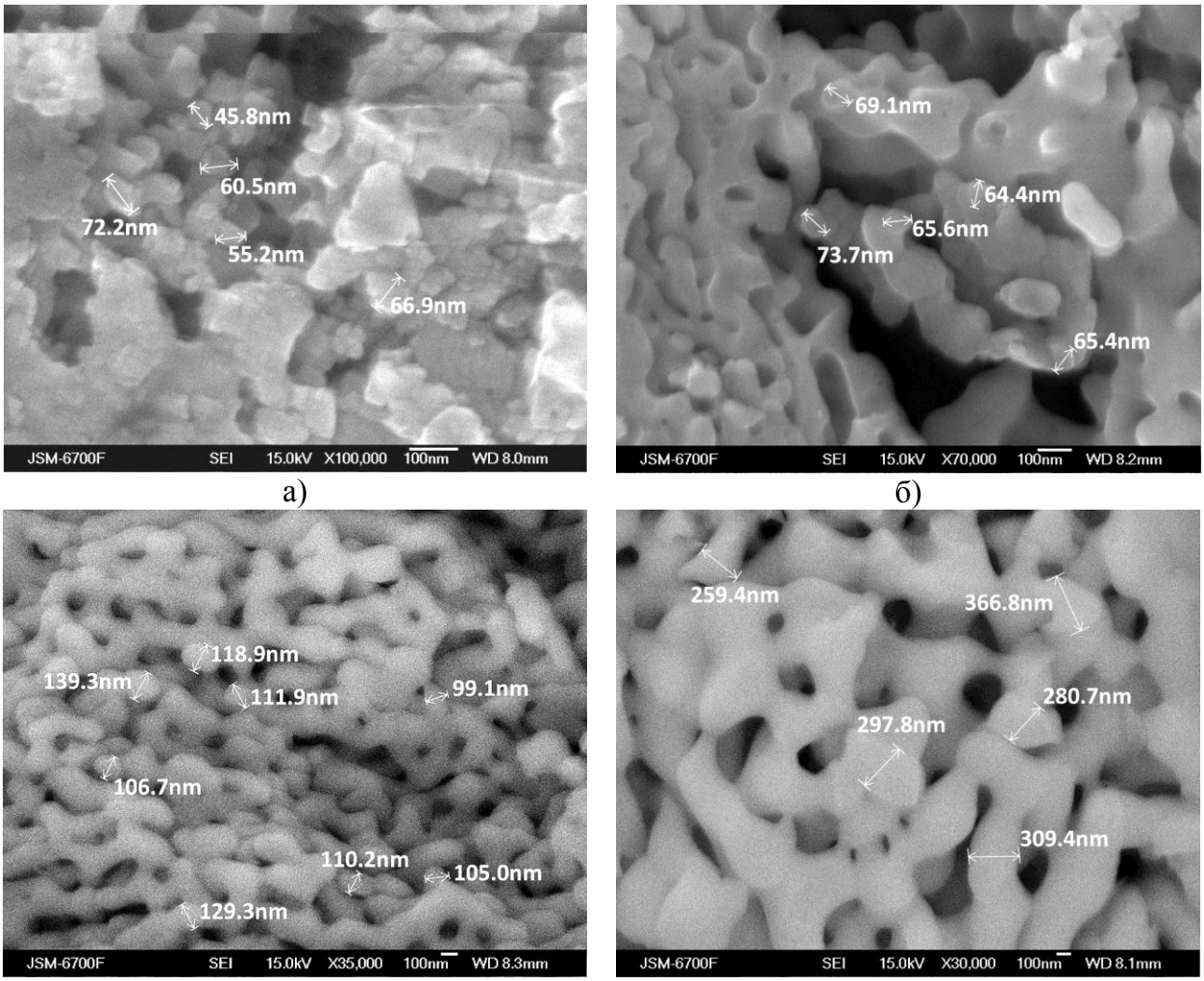


Рис.4.7. *СЕМ-зображення зразків $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманих ізотермічним відпалом при різних температурах: а) 1073 К, б) 1173 К, в) 1273 К, г) 1373 К.*

За температури відпалу 1373 К формуються частинки більш протяжної форми, поперечний розмір яких становить близько 300 нм (рис.4.7, г). В цьому

випадку частинки містять в собі декілька блоків когерентного розсіяння. Методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) з ізотерм адсорбції-десорбції азоту була визначена питома площа поверхні даних зразків. Відкрита поверхня порошків зменшується зі збільшенням температури відпалу із 6 до 2,5 $м^2/г$.

4.2. Магнітна мікроструктура та магнітні властивості нанодисперсного $Y_3Fe_5O_{12}$

Зміни фазового складу та магнітної мікроструктури зразків, сформованих ізотермічним відпалом за різних температур вихідних систем, отриманих з розчинів з різним рівнем pH, досліджувались методом γ-резонансної спектроскопії. Мессбауерівський експеримент дає можливість виявлення якісних та кількісних взаємозв'язків між макроскопічними властивостями феритів і параметрами спектру. Параметри мессбауерівських спектрів досліджуваних систем представлені в табл.4.1 та 4.2.

Відпал в атмосфері повітря синтезованої оксидної системи з реакційного середовища з pH=7 при температурі 873 К напротязі двох годин призводить до формування структури $\alpha - Fe_2O_3$ на що вказує зеєманівський секстиплет з магнітним полем на ядрі 511 кЕ (рис.4.8, а). Подальше підняття температури відпалу до 973 К сприяє формуванню ортоферита ітрію $YFeO_3$ з ізомерним зсувом 0,36 мм/с, квадрупольним розщепленням -0,03 мм/с та величиною магнітного поля на ядрі 496 кЕ (рис.4.8, б). Наявність складного парамагнітного дублету в мессбауерівському спектрі можна пояснити наступним чином: складова з ізомерним зсувом 0,3 мм/с та квадрупольним розщепленням 0,69 мм/с відповідає йонам заліза, які знаходяться в стані суперпарамагнетизму. Дублети з ізомерними зсувами 2,17 мм/с та 1,27 мм/с вказують на те, що в оксидній системі йони заліза знаходяться в двохвалентному стані, що, очевидно, обумовлено дефектністю по кисню. При 1073 К. починається формування гранатової структури, в якій наявні дві нееквівалентні $a-$позиції йонів заліза з магнітними полями H_{a_1} =481 кЕ та

H_{a_2} =456 кЕ) та нееквівалентні $d-$позиції – H_{d_1} =392 кЕ, H_{d_2} =362 кЕ та H_{d_3} =343 кЕ, відношення інтегральних інтенсивностей яких $\frac{S_{d_1}+S_{d_2}+S_{d_3}}{S_{a_1}+S_{a_2}} \approx 1,26$, що не є характерним для мессбауерівських спектрів $Y_3Fe_5O_{12}$ (рис.4.8, в).

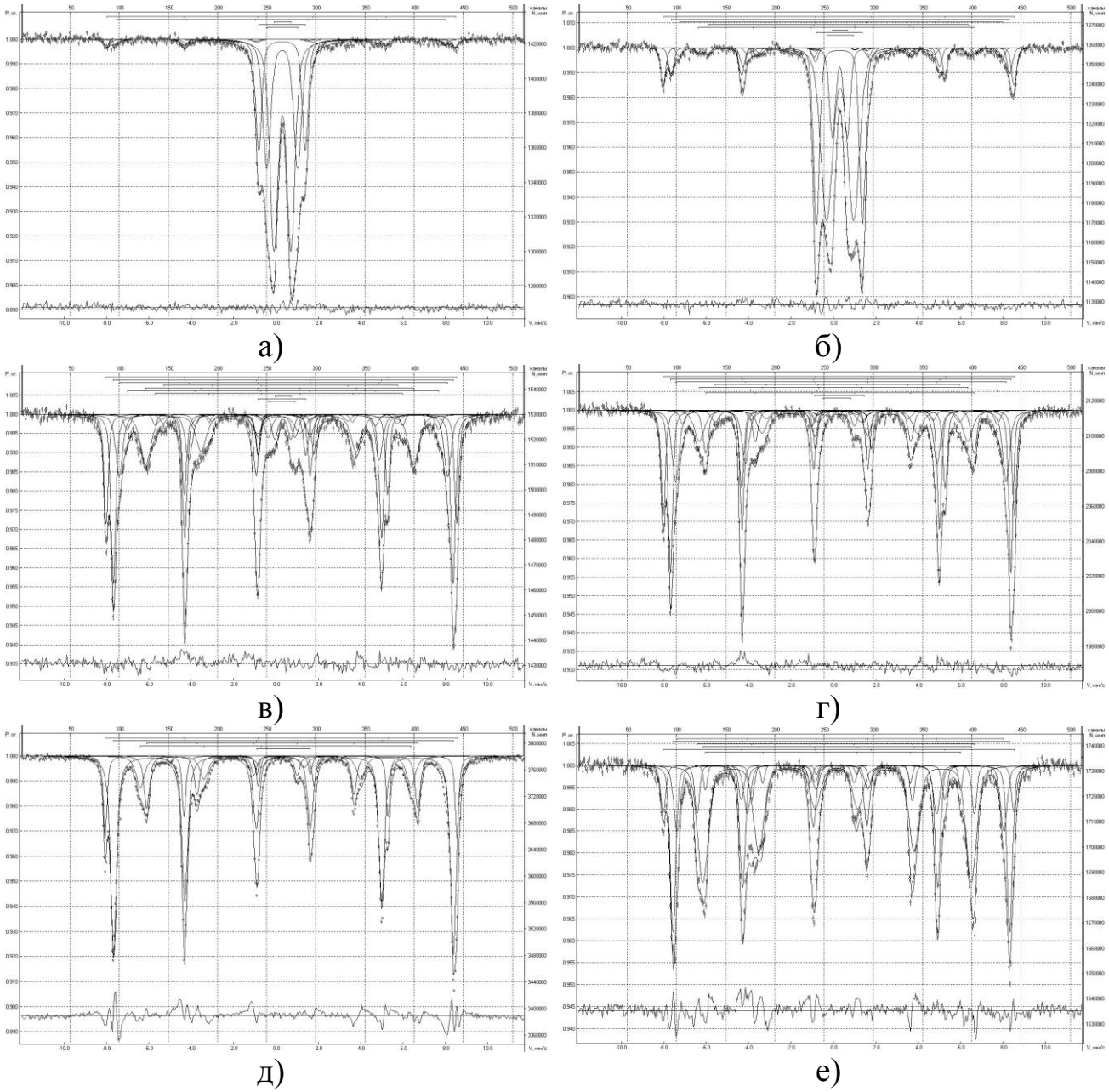


Рис.4.8. *Мессбауерівські спектри системи, отриманої з розчину з pH=7 та відпаленої при різних температурах: а) 873 К, б) 973 К, в) 1073 К, г) 1123 К, д) 1223 К, е) 1423 К.*

Можливо така невідповідність пов'язана з високою ступінню дефектності по кисню і частина йонів заліза, які знаходяться у відповідних $a-$ та

$d-$позиціях за рахунок порушення непрямої обмінної взаємодії, перебувають у парамагнітному стані.

Таблиця 4.2

Параметри мессбауерівських спектрів системи, отриманої золь-гель методом із розчину із pH=7 та відпаленої при різних температурах

T, K	δ, мм/с	ΔQ, мм/с	a, мм/с	H, кЕ	S,%	T, K	δ, мм/с	ΔQ, мм/с	a, мм/с	H, кЕ	S, %
	0,30	-0,24	1,16	481	7,77						
вихідна система	0,32	0,86	0,55	–	57,27		0,37	-0,21	0,25	514	19,54
	0,30	2,19	0,40	–	20,04		0,35	0,0013	0,24	498	28,36
	0,30	0,30	0,39	–	14,92		0,37	-0,02	0,40	484	21,15
	0,35	-0,18	0,37	511	3,10		0,19	0,009	0,44	357	3,81
	0,25	-0,04	0,37	482	2,02	**1123**	0,16	-0,29	0,56	393	12,75
873	0,32	0,80	0,46	–	47,04		0,37	-0,09	0,34	460	3,42
	0,29	2,20	0,34	–	19,02		0,15	0,32	0,31	393	9,86
	0,30	1,46	0,45	–	28,82		0,30	2,33	0,17	–	0,76
	0,37	-0,22	0,29	514	9,14		0,17	1,31	0,23	–	0,37
	0,36	-0,03	0,29	496	6,35						
	0,36	-0,004	0,29	473	2,24						
	0,14	0,18	0,29	381	1,66		0,37	-0,23	0,20	516	14,93
973	0,07	0,17	0,29	405	1,28		0,36	0,009	0,32	498	56,52
	0,31	0,69	0,35	–	12,08	**1223**	0,15	0,32	0,30	397	13,67
	0,29	2,17	0,34	–	23,59		0,15	-0,32	0,48	397	13,26
	0,32	1,27	0,66	–	43,66		0,37	2,52	0,20	–	1,62
	0,38	-0,22	0,25	514	17,89						
	0,35	0,001	0,27	498	29,69						
	0,38	-0,03	0,39	481	16,15		0,38	-0,07	0,39	478	14,60
	0,21	0,03	0,36	343	2,18		0,35	0,06	0,30	493	28,20
	0,16	0,04	0,60	392	19,76		0,03	0,17	0,28	406	7,47
1073	0,39	-0,11	0,34	456	3,54	**1423**	0,17	0,03	0,60	393	38,98
	0,19	-0,10	0,25	362	1,83		0,36	-0,20	0,30	514	8,01
	0,34	0,76	0,32	–	2,49		0,07	-0,17	0,19	373	2,74
	0,29	2,25	0,28	–	3,67						
	0,28	1,26	0,39	–	2,81						

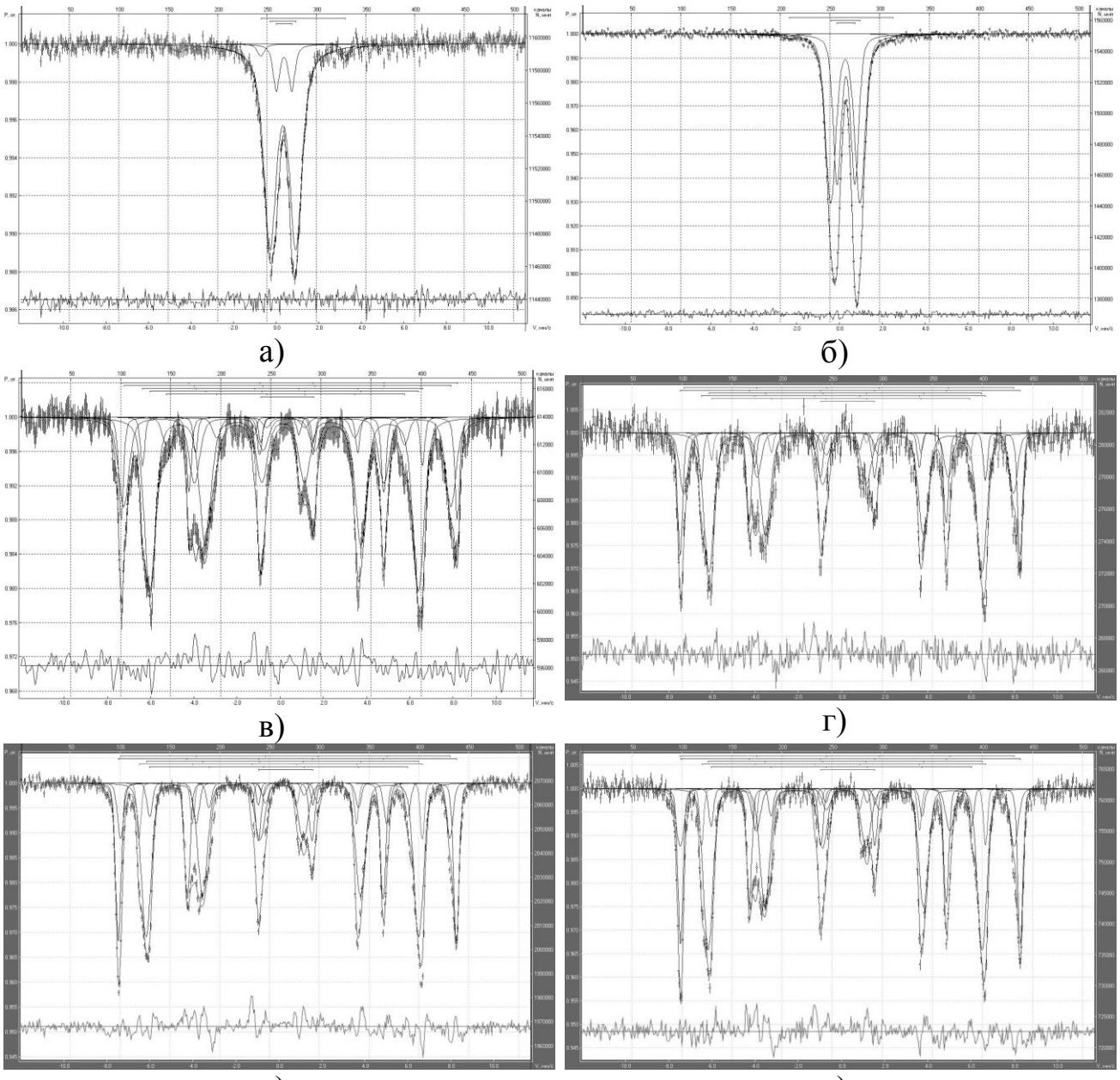
Наявність нееквівалентних станів Fe^{3+} в $a-$та $d-$позиціях із різними магнітними полями можна пов'язати з дефектністю додекаедричної позиції і

як результат спотворення окта - та тетрапозиції, що приводить до зміни кута обмінної взаємодії $Fe^{3+} - O^{-2} - Fe^{3+}$.

Відпал системи при T=1425 K не забезпечив формування однофазної гранатової структури (рис.4.8, е). В системі наявна незначна частка ортоферіту та оксиду заліза. Очевидно, для формування однофазної гранатової системи із оксидів заліза та ітрію синтезованих із розчину з pH=7, необхідно проводити відпал при температурах >1425 K.

Мессбауерівські спектри отримані від відпаленої при різних температурах оксидної системи, що була сформована з розчину з pH=1, представлені на рис.4.9. Ізотермічний відпал вихідної оксидної системи при 773 K та 873 K не призводить до суттєвих змін в парамагнітних складових спектра порівняно з вихідною системою. Спостерігається перерозподіл інтегральних інтенсивностей та поява ще одного парамагнітного дублета із значним квадрупольним розщепленням ~3,98 мм/с та 4,85 мм/с, відповідно, що є характерним для двохвалентного заліза (рис.4.9, а, б). Відпал при температурі 973 K в атмосфері повітря на протязі двох годин приводить до утворення однофазної гранатової системи в якій йони заліза знаходяться в двох нееквівалентних *a*-позиціях з магнітними полями H_{a_1}=484 кЕ та H_{a_2}=471 кЕ та трьох нееквівалентних *d*-позиціях з параметрами H_{d_1}=403 кЕ, H_{d_2}=386 кЕ та H_{d_3}=343 кЕ. Наявність значної кількості нееквівалентних положень йонів Fe^{3+} як в *a*- так і в *d*-позиціях, різними по величині магнітними полями та ізомерними зсувами із різними знаками можна пов'язати із спотворенням відповідно як кисневих октаедрів так і тетраедрів. Відношення інтегральних інтенсивностей $\frac{S_{d_1} + S_{d_2} + S_{d_3}}{S_{a_1} + S_{a_2}} \approx 1,66$ вказує на наявність дефектів в катіонній *a*-підгратці $Y_3Fe_5O_{12}$. Цей результат добре узгоджується з висновками кристалоквазіхімічного аналізу. Всі спектри, які стосуються однофазних систем, відпалених за різних

температур містять парамагнітний дублет із квадрупольним розщепленням близько 2,5 мм/с, що відповідає двохвалентному залізу, утвореному в октапідгратці в наслідок дефектності по кисню.



а) б) в) г) д) е)

Рис.4.9. *Мессбаерівські спектри системи, отриманої з розчину з pH=1 та відпаленої при різних температурах: а) 773 К, б) 873 К, в) 973 К, г) 1173 К, д) 1273 К, е) 1373 К.*

Подальший ізотермічний відпал гранатової системи при температурах 1173, 1273 та 1373 К не вніс суттєвих змін в магнітну мікроструктуру. Зменшення ширини ліній окремих секстиплетів в мессбауерівському спектрі, очевидно, обумовлено зменшенням числа кисневих вакансій, що підтверджується

відповідною зміною частки парамагнітної складової мессбауерівського спектру. Поряд із цим спостерігається заліковування *a*-підгратки ($\frac{S_d}{S_a} \approx 1,54$).

Таблиця 4.3

Параметри мессбауерівських спектрів системи,отриманої золь-гель методом із розчину із pH=1та відпаленої при різних температурах

t, °C	δ, мм/с	ΔQ, мм/с	a, мм/с	H, кЕ	S, %	t, °C	δ, мм/с	ΔQ, мм/с	a, мм/с	H, кЕ	S, %
							0,43	-0,19	0,46	474	17,65
вихідна	0,27	1,14	0,61	–	66,56		0,35	0,12	0,28	489	21,20
система	0,30	0,74	0,41	–	33,44		0,16	0,04	0,56	392	49,32
						1173	-0,06	0,29	0,23	408	6,86
	1,28	3,98	0,39	–	3,04		0,10	-0,26	0,21	371	3,75
773	0,33	1,22	0,70	–	86,67		0,29	2,49	0,22	–	1,22
	0,38	0,73	0,35	–	10,29		0,45	-0,29	0,34	476	10,81
							0,35	0,10	0,30	488	27,28
	0,09	4,85	0,54	–	0,68		0,15	0,04	0,55	394	47,54
873	0,29	1,37	0,57	–	59,10	**1273**	-0,05	0,29	0,23	410	7,31
	0,32	0,83	0,44	–	40,22		0,12	-0,24	0,30	372	5,76
							0,32	2,53	0,22	–	1,30
	0,35	0,13	0,27	484	12,68		0,41	-0,27	0,45	480	14,70
	0,37	-0,09	0,59	471	24,45		0,36	0,12	0,27	488	24,31
973	-0,02	0,27	0,23	403	5,35	**1373**	0,16	0,04	0,52	394	47,73
	0,17	0,05	0,63	386	50,35		-0,04	0,29	0,22	408	6,90
	0,26	-0,01	0,45	343	5,89		0,12	-0,24	0,26	374	5,42
	0,33	2,43	0,22	–	1,27		0,30	2,52	0,21	–	0,93

Криві намагніченості $Y_3Fe_5O_{12}$ отримані при кімнатних температурах є характерними для магнітно-м'яких матеріалів (рис.4.10). Як було вже зазначено, із ростом температури синтезу гранатової системи відбувається ріст ОКР, при цьому відбувається і ріст магнітних доменів. Результати отримані методом вібраційного магнітометра вказують на те, що із ростом температури відпалу зростає величина намагнічення насичення. При температурі синтезу 900°C вона становить 18 emu/g, 1000°C – 19 emu/g, а при 1100°C – 21 emu/g. Для об'ємного монокристалу намагніченість насичення становить близько 27 emu/g. Величина намагніченості насичення дрібнодисперсних матеріалів менша, ніж для монолітного матеріалу, що

обумовлено поверхневими ефектами, такими зокрема, як перевертання спіна і відхиленням приповерхневого шару від стехіометрії. Поверхневі ефекти починають відігравати більш важливу роль в міру зменшення середнього розміру частинок. Чим менший розмір магнітних частинок, тим на більшу ефективну глибину поширюється порушення їх регулярної структури.

Для наночастинок особливу роль відіграє поверхнева магнітна анізотропія. На відміну від інших видів магнітної анізотропії поверхнева анізотропія пропорційна площі поверхні частинки, а не її об'єму. Причиною її появи є порушення симетрії локального оточення і зміна кристалічного поля, що діє на магнітні йони, локалізовані на поверхні. Навіть якщо наночастинка має бездефектну кристалічну структуру, то різне локальне оточення атомів на межі частинки і всередині призводить до неоднорідної намагніченості в частинці і до спотворення ідеальної колінеарної магнітної структури. Намагніченість зменшується в напрямку з центру частинки до її поверхні.

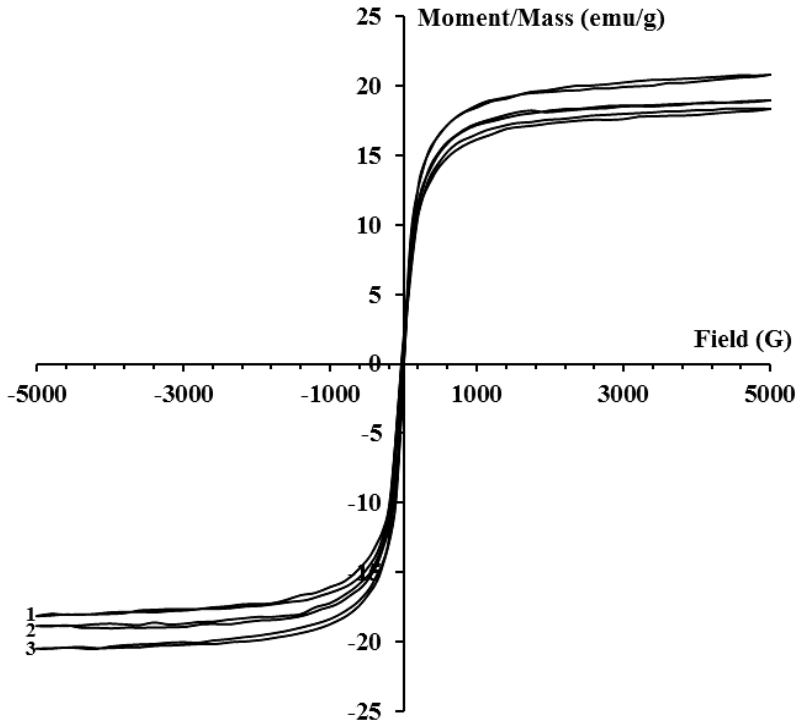


Рис. 4.10. *Криві намагніченості $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманого відпалом вихідної системи (pH=1) при різних температурах:* ***1*** *– 1173 К,* ***2*** *– 1273 К,* ***3*** *– 1373 К.*

Цей результат добре узгоджується із відомою формулою залежності намагніченості насичення від розміру частинок [27]:

$$M_S(\mathrm{D}) = \mathrm{M}_S(\mathrm{V})\left(1-\frac{\beta}{D}\right) \qquad (4.1)$$

Зростання величини намагніченості із ростом розмірів ОКР зумовлене зменшенням долі дефектного приповерхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об’єму, що підтверджується результатами мессбауерівського аналізу [116].

Висновки до розділу IV

Показано, що в системі, отриманій з розчину прекурсорів з рівнем pH=7 гранатова структура починає формуватися при температурі відпалу 1073 К на основі супроводжуючих фаз α-Fe_2O_3 та $YFeO_3$. Однак, для даної системи не вдалось отримати монофазний залізо-ітрієвий гранат навіть за температури відпалу 1423 К.

Виявлено, що ізотермічний відпал при 973 К вихідної оксидної системи, отриманої з кислого середовища, призводить до утворення однофазної системи $Y_3Fe_5O_{12}$. Значення сталої гратки утвореної гранатової структури становить 1,2362±0,0002 нм. Обчислене значення теоретичної густини – 5,19 г/см^3.

Ізотермічним відпалом в діапазоні температур 973-1373 К в атмосфері статичного повітря отримані зразки мезопористого залізо-ітрієвого гранату різної морфології з розмірами часток від 40 до 300 нм, а основний внесок в пористий об’єм вносять пори розмірами 5 нм та 30 нм, відносний вміст яких залежить від температури відпалу. Відкрита поверхня порошків зменшується з підвищенням температури відпалу із 6 до 2,5 м^2/г.

Наявність значної кількості нееквівалентних положень йонів Fe^{3+} як в *a*- так і в *d*-позиціях, різними по величині магнітними полями та ізомерними зсувами із різними знаками можна пов'язати із спотворенням відповідно як кисневих октаедрів так і тетраедрів внаслідок дефектності.

Криві намагніченості $Y_3Fe_5O_{12}$ отримані при кімнатних температурах є характерними для магнітно-м’яких матеріалів. З’ясовано що зростання величини намагніченості із ростом розміру областей когерентного розсіяння зумовлене зменшенням частки дефектного приповерхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об’єму, що підтверджується результатами мессбауерівського аналізу.

РОЗДІЛ V
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ З КАТОДОМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

5.1. Дослідження процесу розряду макетів ЛДС з катодом на основі нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату

Поширення літієвих джерел струму викликало появу багатьох наукових робіт, присвячених розробці та дослідженням потенційно придатних для використання в ролі електродних матеріалів різноманітних твердофазних систем, які могли б інтеркаляційно поглинати йони літію. Серед найважливіших завдань – підвищення енергетичної ємності, безпеки, а також забезпечення багаторазової цикльованості сформованих макетів ЛДС. Адже основні вимоги до джерел струму – це високі значення питомої енергії, потужності та робочої напруги. Одним із шляхів розв’язання вказаних завдань є удосконалення катодної підсистеми літієвих джерел струму, так як катодні матеріали визначають ємнісні характеристики пристроїв генерування електроенергії, тому основні намагання з підвищення питомих показників роботи стосуються саме катодної підсистеми. Дана проблема вирішується як через синтез нових, так і модифікацією уже досліджуваних раніше катодних матеріалів. Важливо отримати матеріал, який володів би оптимальними структурними та морфологічними властивостями [117].

Вибираючи матеріал для катодів ЛДС, особливу увагу звертають на наявність розвиненої пористої структури та великої питомої поверхні, оскільки розмір частинок та їх структура є визначальними факторами, що дозволяють ефективно впливати на електрохімічні властивості електродних матеріалів для літієвих джерел струму [118]. Зменшення розмірів часток аж до наномасштабів дозволяє збільшити контакт поверхні катоду та електроліту, що призводить до прискорення процесу інтеркаляціного впровадження літію в структуру катоду та позитивно впливає на властивості готових ЛДС. Однак, з іншої сторони, при зменшенні розмірів частинок на їх поверхні може відбуватися каталітичний

розклад електроліту, що значно погіршує енергетичні характеристики електрохімічної системи.

В технологіях отримання матеріалів для катодних композицій ЛДС досягнуто значних успіхів, оскільки в останні роки ведуться інтенсивні теоретичні та експериментальні дослідження. Найбільша увага приділяється методам синтезу високодисперсних порошкових матеріалів [119].

Крім розвиненої поверхні та пористої структури, надзвичайно важливим фактором, що впливає на протікання процесів струмоутворення, є наявність в матеріалі «гостьових» позицій – структурних порожнин, які можуть бути зайняті йонами літію. Величина «гостьового» навантаження (ступінь впровадження йонів літію) x в матеріал катоду може бути визначена за формулою:

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It \qquad (5.1)$$

де n – кількість електронів, задіяна в окисно-відновних реакціях за участю одного атому літію; F – стала Фарадея, яка рівна 96484,56 Кл/моль; M – молярна маса матеріалу катоду; m – маса катодного матеріалу; I – струм розряду; t – час розряджання джерела. Параметр x вказує на кількість хімічних еквівалентів літію, інтеркальованих в одному молі матеріалу катоду. Без вирішення проблем енергетичного і зарядового стану гостьових позицій при виборі основи катодної композиції, прогрес в підвищенні енергетичних параметрів ЛДС виявляється майже неможливим. Різні методи модифікації матеріалів дозволяють успішно вирішувати ці проблеми.

Отримані дрібнодисперсні порошки залізо-ітрієвого гранату були використані для формування катодних композицій модельних ЛДС, на яких здійснювалося дослідження питомих енергетичних характеристик $Y_3Fe_5O_{12}$ [120].

З метою вивчення таких експлуатаційних характеристик як питома ємність C_n і питома енергія E_n досліджуваних матеріалів проведено розряд

електрохімічних комірок в гальваностатичному режимі. Вказані величини розраховано за допомогою рівнянь:

$$C_n = \frac{It}{m} \qquad (5.2), \qquad E_n = U_c \frac{It}{m} \qquad (5.3)$$

де U_c – середня робоча напруга комірки в процесі розряду.

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи *катод на основі* $Y_3Fe_5O_{12}$ */ електроліт / металічний літій* здійснювалося за двоелектродною схемою. Анод виготовляли із металічного літію, напресованого на очищену нікелеву сітку розмірами 10×10 мм. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили струмовиводами. При виготовлені катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з додаванням ацетиленової сажі (10% мас.) як струмопровідної добавки і 2 % мас. ацетиленової суспензії тефлону у ролі зв'язуючої речовини. В якості електроліту був використаний 1 М розчин $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні. Електрохімічна комірка формувалася в осушеному герметичному рукавичному боксі в атмосфері аргону. Органічні електроліти, які використовують у ЛДС, надзвичайно чутливі до наявності в них води (допустима кількість води в електроліті не повинна перевищувати 0,003 мас %) [121]. Присутність навіть невеликої кількості води ініціює утворення гідратованої форми $LiBF_4(H_2O)$, кінцевим продуктом якого є утворення сполуки LiF [122], тобто утворюється так званий поверхневий бар'єр, який перешкоджає інтеркаляції літію в структуру матеріалу:

$$LiBF_4 + H_2O \rightarrow BOF + LiF + 2HF\,, \qquad (5.4)$$

тим самим зменшуючи потенційні питомі енергетичні характеристики ЛДС.

Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молібденові електроди. Після герметизації джерела струму витримувались за кімнатної температури протягом 24 год. Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою багатоканальної

комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму [123, 124]. Питомий розрядний струм становив 1 мА/г.

На рис.5.1 наведено гальваностатичні криві розряду електрохімічних комірок з катодами, сформованих на основі порошків залізо-ітрієвого гранату різної морфології. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літієвого електроду становив 3,0 – 3,4 В. Розряд відбувався до потенціалу 0,7 В.

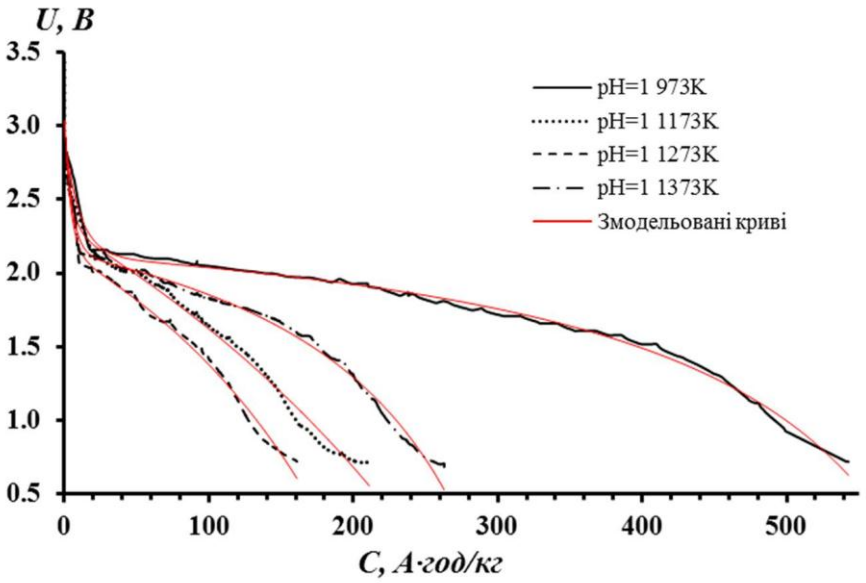


Рис.5.1. *Гальваностатичні криві розряду електрохімічних комірок з катодом, сформованим на основі полікристалічного залізо-ітрієвого гранату, отриманого при різних температурах відпалу та їх апроксимація за допомогою моделі Шеферда.*

Із гальваностатичних розрядних кривих отримано дані, згідно із якими встановлено, що найвищою питомою ємністю (500 А·год/кг) володіють ЛДС, сформовані на основі залізо-ітрієвого гранату, відпаленого при 973 К (табл.5.1).

Таблиця 5.1.

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, сформованих на основі нанодисперсного $Y_3Fe_5O_{12}$

Основа катодної композиції	**Накопичена ємність С, А·год/кг**	**Питома енергія Е, Вт·год/кг**
$Y_3Fe_5O_{12}$ (973K)	500	920
$Y_3Fe_5O_{12}$ (1173K)	210	325
$Y_3Fe_5O_{12}$ (1273K)	160	250
$Y_3Fe_5O_{12}$ (1373K)	260	425

Застосування високодисперсного матеріалу з розвинутою поверхнею збільшує кількість поверхневих позицій для локалізації йонів Li^+, а за результатами порометрії найбільша площа питомої поверхні та пористість матеріалу притаманна саме для зразка, отриманого при 973 K. Пониження питомих енергетичних характеристик із зростанням температури відпалу катодного матеріалу, очевидно, пов'язане з укрупненням частинок гранату, руйнуванням його пористої структури, зменшенням величини його питомої поверхні та заліковуванням дефектів структури.

При переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу збільшується відносна густина станів, які за своїм походженням є поверхневими станами. З позицій термодинаміки процес Li^+-інтеркаляційного струмоутворення відбувається у відповідності до рівняння:

$$\Delta G(x) = eE(x) = \mu_i(x) - \mu_0, \qquad (5.5)$$

де $\Delta G(x)$ – зміна енергії Гіббса реакції;

e – заряд електрона; E – електрорушійна сила реакції;

$\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого літію в структурі "господаря";

μ_0 – хімічний потенціал літію в металевому літієвому аноді;

x – кількість атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу-"господаря", такий перехід означає зміну поведінки $\mu_i(x)$. Залежність його від ступеня "гостьового" навантаження x може бути представлена рівнянням:

$$\mu_i(x) = kT\ln|x/(1-x)| + Z\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L\,\partial C/\partial x + E_0 \qquad (5.6)$$

де k – стала Больцмана;

Z – число найближчих сусідніх місць;

ω – енергія взаємодії впроваджених "гостьових" компонентів;

E_F – положення рівня Фермі;

C – відстань між шарами;

L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса.

Положення рівня Фермі залежить від енергетичної топології системи дефектів матеріалу-“господаря”, зумовленої не тільки нанорозмірністю, але і власними ростовими дефектами, яка визначає положення $E_F(0)$ і опосередковано впливає на $E_F(x)$. Зрозуміло, що зазначені фактори тісно пов’язані з технологією отримання нанодисперсного матеріалу. Адже саме матеріал, отриманий при 973 К виявився найбільш дефектним по кисню, що призвело до вивільнення електронів, які локалізуються на йонах Fe^{3+}, утворюючи при цьому йони Fe^{2+} в октапідгратці, які були виявлені методом γ-резонансної спектроскопії. Це додатково зумовлює появу «стрибкового» механізму провідності в межах октапідгратки між атомами Fe різної валентності.

Процес розряду джерела струму може бути успішно змодельований, використовуючи одне із емпіричних співвідношень, які описують зміну потенціалу при розряді джерела постійним струмом [125]. Найбільш перевіреними серед них є співвідношення Шеферда, Хаскіної-Даниленко, Романова. В загальному випадку такі рівняння можна представити наступним чином:

$$u = E_0 - Ri - Kf_p(i,q) + Af_3(q) \qquad (5.7)$$

Чотири доданки відповідають чотирьом послідовно з’єднаним елементам структурної моделі джерела струму (рис.5.2). Перший елемент схеми – це ідеальне джерело сталої електрорушійної сили, другий – описує активаційно-омічну частину в роботі джерела, третій – описує зміну напруги, пов’язану зі ступенем розрядженості. Останній елемент описує процеси, що виникають в електрохімічній системі при її ввімкненні на розряд (релаксаційна поляризація).



Рис.5.2. *Блочна схема структурної моделі джерела струму.*

Структурне моделювання розрядних кривих, отриманих для ЛДС з катодами на основі нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату було здійснене, використовуючи модель Шеферда [126]. Співвідношення Шеферла має наступний вигляд:

$$u = E_0 - Ri - K\left(\frac{q}{Q-q}\right)i + A\left[\exp\left(-B\frac{q}{Q}\right)-1\right], \qquad (5.8)$$

де E_0 – ЕРС акумулятора; R – його внутрішній опір; Q – ємність, яку він здатний віддати при повному розряді (повна ємність); i – струм розряду; K, A, B – експериментальні константи; q – кількість електрики, відданої джерелом на момент вимірювання напруги u. На рис.5.1 разом з розрядними кривими наведено також результати їх апроксимації з допомогою формули (5.8).

Так як перший елемент – це ідеальне джерело сталої ЕРС і описується константою, то він не вимагає детального обґрунтування. Другий описує омічний спад напруги, який пов'язаний зі структурою матеріалу катоду і особливостями його електропровідності. Третій елемент описується співвідношенням:

$$u_p = -K\frac{iq}{Q-q} \qquad (5.9)$$

Це співвідношення можна представити як розряд деякого псевдо конденсатора:

$$u_p = -\frac{q}{C} \qquad (5.10), \quad \text{де } C = C_0\left(1-\frac{q}{Q}\right);\ C_0 = \frac{Q}{K} \qquad (5.11)$$

С – ємність псевдоконденсатора, яка зменшується по мірі розряду.

Виходячи з даної інтерпретації можна зробити висновок, що ресурс струмотворчої реакції для ЛДС можна коректно описати зменшенням ємності псевдоконденсатора під час розряду. Наявність четвертого елемента – релаксаційної компоненти – у структурній моделі свідчить про існування електрохімічної реакції, яка відбувається паралельно до основної під час

розряду комірки і є відповідальною за появу початкової нелінійної ділянки розрядної кривої.

Розрядні криві відображають домінування на різних етапах різних електрохімічних процесів. На початковому етапі для всіх систем спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола, пов’язане з локалізацією йонів літію на поверхні катодного матеріалу, процесами зміни заряду подвійного електричного шару, а також зростанням опору електроліту внаслідок зменшення концентрації йонів літію.

Процес функціонування електрохімічної системи, що складається з літієвого аноду, електроліту і катоду визначається інтенсивністю інтеркаляції йонів літію та поляризаційними ефектами, що виникають у системі під час процесу заряду/розряду. Внаслідок цього утворюються перехідні шари між електролітом і електродами, які істотно впливають на проходження електрохімічних процесів і відповідно на питому енергію джерела струму.

Як відомо [127], властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. Використання методу спектроскопії електродного імпедансу (СЕІ) дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^{5}–10^{-2}$ Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваний об’єкт розглядається як еквівалентна електрична схема, яка включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод/електроліт.

В основі методу СЕІ є реєстрація частотних залежностей (спектрів, годографів) імпедансу електрохімічної комірки з наступною їх інтерпретацією з використанням апарату електричних еквівалентних схем (ЕЕС). Спектри часто мають складний вигляд і можуть бути задовільно описані кількома еквівалентними схемами з різним набором їх параметрів. Така неоднозначність вважається недоліком методу, оскільки ускладнює перевірку моделі системи.

Для мотивованого вибору моделі необхідно дослідити поведінку системи при зміні потенціалу або концентрації. В літературах [128, 129] пропонується велика кількість різних еквівалентних схем, що з достатньо високою точністю моделюють криві годографів.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні 10^5–10^{-2} Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора *Autolab PGSTAT/FRA-2*. Амплітуда вхідного гармонічного сигналу визначалася поточною електродною різницею потенціалів досліджуваного джерела.

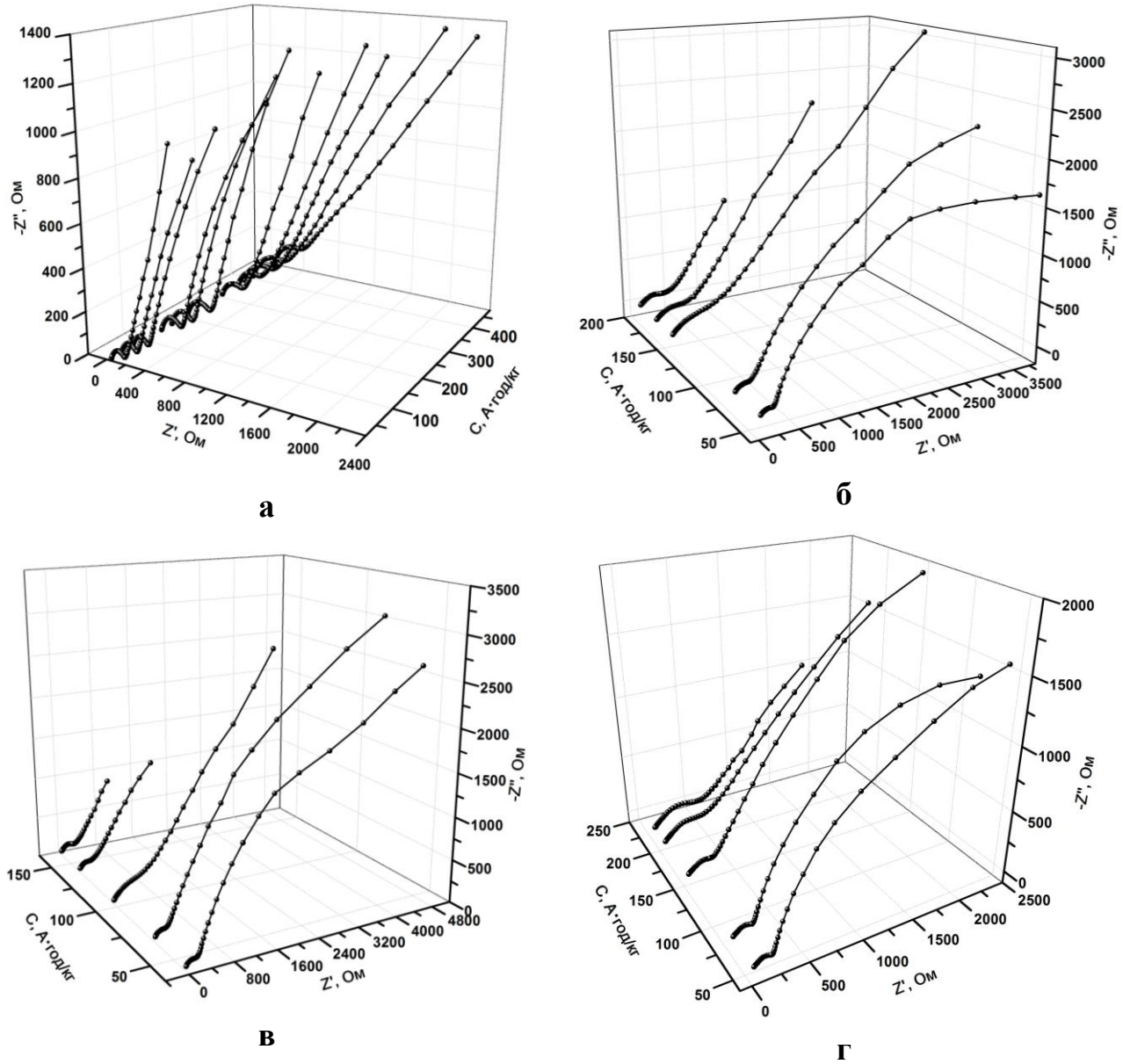


Рис.5.3. *Діаграми Найквіста модельних ЛДС з катодами на основі дрібнодисперсного залізо-ітрієвого гранату, відпаленого при різних температурах: а – 973 К, б – 1173 К, в – 1273 К, г – 1373 К.*

Стадійність процесу впровадження йонів літію в катодний матеріал відображається на імпедансних спектрах в зміні ходу залежностей $Z'(Z'')$ для різних накопичених ємностей. Отримані діаграми Найквіста представлені на рис.5.3. Високочастотна ділянка всіх спектрів є чітко вираженою дугою півкола, якій відповідають фарадеївські процеси переносу йонів літію. На першому етапі спостерігається зростання півкола, що свідчить про інтенсифікацію фарадеївських процесів на межі поділу *електрод/електроліт*. Водночас формується подвійний електричний шар.

Моделювання отриманих годографів за допомогою програмного пакету ZView-2 (Scribner Associates) дало змогу побудувати апроксимативну еквівалентну електричну схему (EEC) (рис.5.4). Електрична еквівалентна схема являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. У схемі кожен елемент характеризує той чи інший фізичний, хімічний чи електрохімічний процес, що має місце в системі. EEC підбиралася таким чином, щоб середнє квадратичне відхилення було мінімальним між модулем виміряного імпедансу і змодельованого за допомогою підібраної схеми.

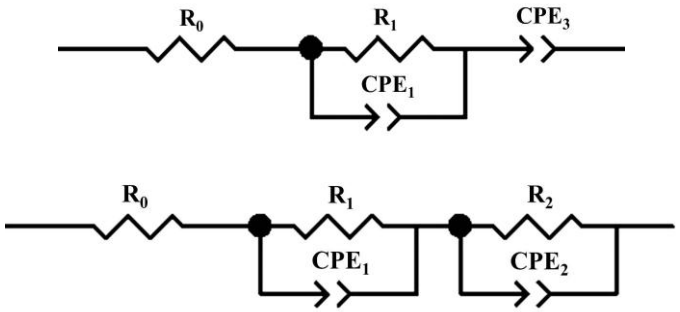


Рис.5.4. *Еквівалентні електричні схеми, використані для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для ЛДС з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату.*

Елемент постійної фази CPE був використаний з метою реалізації максимальної гнучкості теоретичного розрахунку імпедансного відгуку системи для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей системи в просторі частот. Імпеданс елемента CPE встановлювався виразом:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_i T}(\mathrm{j}\omega)^{-CPE_i P} \qquad (5.12)$$

Величина показника CPE_iP визначала фазове відхилення і, таким чином, тип модельованого процесу. Залежно від значення CPE_iP, CPE може моделювати властивості елементів частотно залежної розподіленої ємності (за умови близькості CPE_iP до 1) та дифузійного імпедансу Варбурга W (за умови близькості CPE_iP до 0,5).

Фізичний зміст абсолютних значень компонентів ЕЕС можна представити наступним чином: опір R_0 відповідає опору електроліту та підвідних контактів, його значення практично не змінюється в процесі розряду; ланка R_1-CPE_1 моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу *електроліт/пасивуюча плівка*. Параметр R_1 відповідає опору стадії переносу заряду через дану границю. Фізичний зміст CPE_1T відповідає ємності подвійного електричного шару на границі *катод /електроліт*; ланка R_2-CPE_2 моделює процес переходу йонів Li^+ через границю *електроліт/частинка* та подальший дифузійний рух в об'ємі частинки; елемент CPE_3 описує накопичення та дифузію йонів Li^+ в поверхневому пасивуючому шарі. Відхилення значень CPE від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, його фрактальними властивостями, а також розкидом частинок катодного матеріалу за розмірами. Зменшення величини параметра CPE_3T викликане зменшенням питомої поверхні матеріалу внаслідок заповнення йонами Li^+ її пор та морфологічних неоднорідностей (рис.5.5). Динаміку зміни параметрів ЕЕС в процесі розряду макету ЛДС представлено в таблиці 5.2.

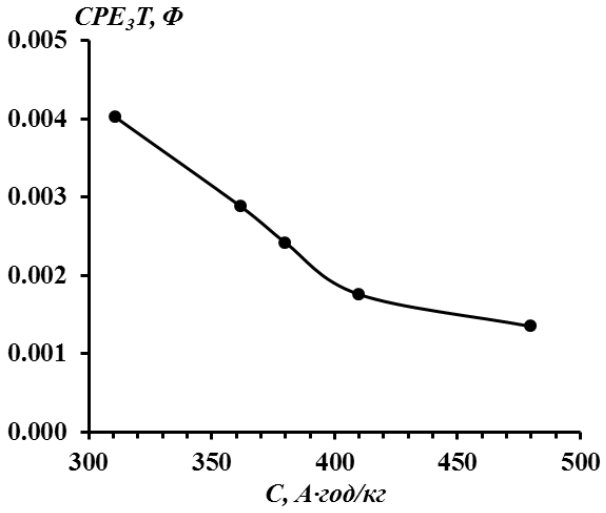


Рис.5.5. *Зміна величини параметра CPE_3T в процесі розряду макету ЛДС з катодом на основі ЗІГ, отриманого при температурі відпалу*

Особливість обраної схеми полягає в тому, що на початковому етапі та наприкінці розряду в ній

присутній елемент CPE_3, що відповідає за накопичення та дифузію літію в поверхневому пасивуючому шарі. Однак, при досягненні накопиченої ємності ~40 А·год/кг переважаючим стає процес інтеркаляції літію в структуру катодного матеріалу, що призводить до появи ланки R_2-CPE_2.

Таблиця 5.2

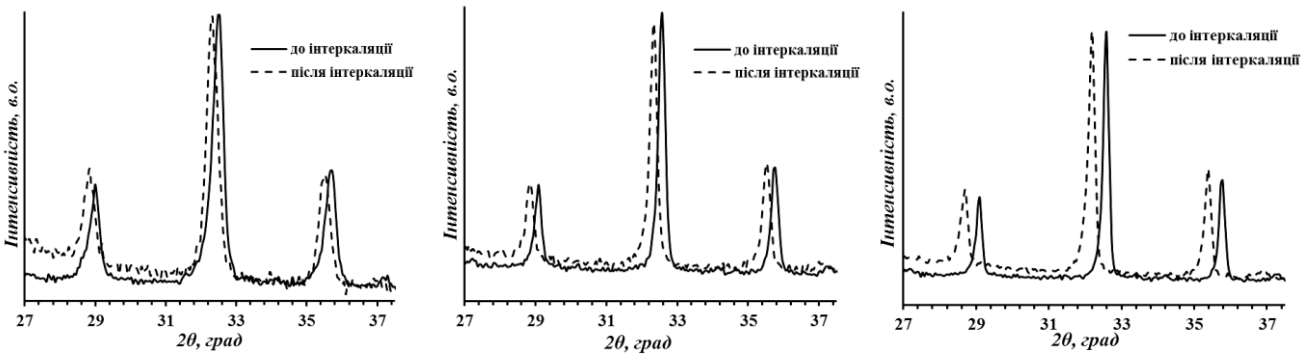
Значення параметрів компонентів EEC, використаних для моделювання кривих Найквіста, отриманих для ЛДС з катодом на основі $Y_3Fe_5O_{12}$

Темп. відпалу, К	C, А·год/кг	R_0, Ом	R_1, Ом	CPE_1T, мкФ	CPE_1P	R_2, Ом	CPE_2T, мФ	CPE_2P	CPE_3T, мФ	CPE_3P
973	**23**	36	152	74	0,70	–	–	–	6,0	0,69
	45	37	177	63	0,72	7810	6,1	0,71	–	–
	72	36	178	59	0,73	6470	5,4	0,73	–	–
	143	37	228	64	0,72	4810	5,0	0,76	–	–
	169	37	241	69	0,70	5870	5,0	0,77	–	–
	211	37	268	75	0,68	9350	4,8	0,75	–	–
	311	36	243	101	0,63	–	–	–	4,0	0,62
	362	36	259	92	0,64	–	–	–	2,9	0,55
	380	38	326	84	0,65	–	–	–	2,4	0,52
	410	37	317	61	0,69	–	–	–	1,8	0,46
	480	35	227	37	0,78	–	–	–	1,4	0,40
1173	**43**	63	159	98	0,63	4832	0,9	0,78	–	–
	69	65	194	111	0,61	7591	0,9	0,69	–	–
	143	53	517	174	0,53	–	–	–	1,0	0,51
	165	54	474	163	0,51	–	–	–	1,8	0,58
	189	55	422	177	0,51	–	–	–	3,7	0,58
1273	**44**	67	205	83	0,62	7016	0,9	0,75	–	–
	70	81	224	98	0,59	9993	0,9	0,69	–	–
	106	53	529	175	0,53	–	–	–	1,0	0,51
	144	66	233	170	0,55	–	–	–	2,4	0,50
	166	67	287	152	0,56	–	–	–	4,1	0,54
1373	**45**	41	181	237	0,56	3606	2,4	0,86	–	–
	74	46	201	231	0,56	3522	2,3	0,85	–	–
	148	41	302	260	0,51	6853	1,9	0,72	–	–
	195	40	408	203	0,54	–	–	–	1,8	0,52
	217	37	520	167	0,54	–	–	–	2,8	0,53

Таким чином, електрохімічна реакція за участі йонів літію відбувається поетапно. Спочатку відбувається осідання йонів літію на поверхні інтеркалату та зростання товщини перехідного шару на межі електроліт – катод. На другому етапі активізується процес впровадження літію в структуру гранату. У

процесі заряд-розряду можливе зменшення або збільшення сталої кристалічної гратки, оскільки, відповідно таким змінам літій може розміщуватися як у вузлі гратки, заміщуючи атом господаря, так і у міжвузлі. Проникнення йонів літію в структуру катодного матеріалу підтверджується із дифрактограм, що були отримані до та після процесу інтеркаляції. Зміщення піків в сторону менших кутів свідчить про деяке зростання сталої гратки (рис.5.6). Розрахунки показують зміну величини сталої гратки в середньому на 1 %.

І на третьому етапі знову переважаючим буде процес накопичення та дифузії йонів Li^+ в поверхневому пасивуючому шарі. Етапність процесу добре проглядається в ході розрядних кривих.



а) б) в)

Рис.5.6. *Фрагмент дифрактограм катодного матеріалу на основі залізо-ітрієвого гранату, отриманого при температурах: а) 973 К, б) 1273 К, в) 1373 К до та після процесу інтеркаляції (відбивання (400), (420), (422); $Cu_{K\alpha}$ - випромінювання).*

5.2. Вивчення дифузійних процесів йонів літію в електрохімічній системі з катодом на основі нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату

Придатність електродних матеріалів оцінюється за цілим рядом електрохімічних параметрів, таких як структурна стійкість матеріалу, питомий інтеркаляційний накопичений заряд, глибина проникнення йонів літію та ін. Більшість з таких параметрів залежить від швидкості розряду електроду, тому постає задача надійного визначення швидкості дифузії йонів літію в матеріал-господар [130].

Процес інтеркаляції йонів літію визначається, в першу чергу, електростимульованою дифузією літію у тверду фазу катодної речовини.

Публікації, що стосуються аналізу кінетики інтеркаляції літію, показують, що у випадку використання дрібнодисперсних фракцій катоду важливу роль відіграють поверхневі явища. Тому, важливими є дослідження співвідношення власне інтеркаляції та осідання йонів літію на поверхні катодного матеріалу.

Низькочастотна ділянка годографу імдедансу характеризує кінетичні властивості електрохімічних систем. В області низьких частот у всіх випадках на спектрах присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами або переходить у незавершену дугу, чи у вертикальну (ємнісну) лінію. Ця частина спектру, як правило, ототожнюється з дифузією впровадження в об'єм інтеркалату або вздовж границь частинок.

З певним наближенням початкову ділянку низькочастотного відрізку годографів можна вважати лінійною. В такому випадку, із виміряних значень дійсної складової імпедансу (*Re Z*) можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію. Частотна залежність *Re Z* виражається співвідношенням:

$$ReZ = \frac{W}{\sqrt{4\pi f}} \qquad (5.13)$$

де W - константа Варбурга, f - частота змінного струму.

Оскільки спектроскопія електродного імпедансу – метод, який не впливає на стан досліджуваної системи, то його можна застосовувати для визначення швидкості дифузії в широкому розрядному діапазоні без зміни характеристик зразків.

З метою встановлення динаміки зміни значення коефіцієнта дифузії від ступеня гостьового навантаження йонами Li^+ в процесі роботи джерела струму здійснювалось зняття спектрів імпедансу для різних накопичених ємностей. Значення коефіцієнта дифузії йонів літію було встановлено, виходячи із взаємозв'язку дійсної складової імпедансу із частотою імпульсу $Re\,Z$ ($f^{-0.5}$) (рис.5.7).

Із нахилу низькочастотної ділянки отримуємо значення коефіцієнта Варбурга, що дозволяє обчислити коефіцієнт дифузії за формулою:

$$D_{Li^+} = R^2T^2 / 2A^2n^4F^4C^2W^2, \qquad (5.14)$$

де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, A – площа катоду, n – кількість валентних електронів, що беруть участь у реалізації згідно окисно-відновного процесу (для Li^+ $n=1$), F – стала Фарадея, C – концентрація йонів літію, які були перенесені через електроліт, W – стала Варбурга.

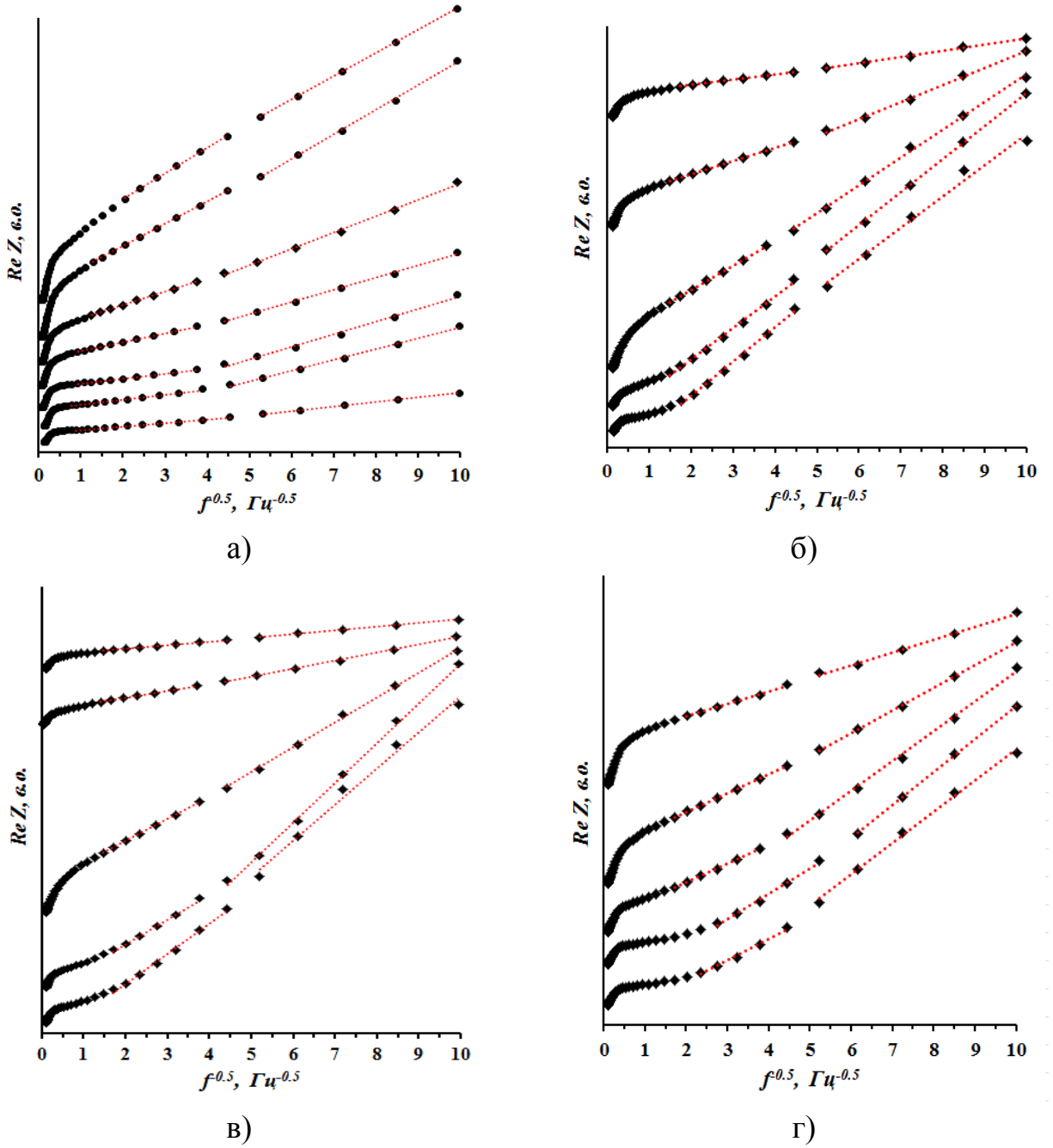


Рис.5.7. *Залежності дійсної складової імпедансу Z' від частоти $f^{0.5}$ при різних накопичених ємностях ЛДС з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату, відпаленого при різних температурах: а) 973 К, б) 1173 К, в) 1273 К, г) 1373 К.*

Низькочастотна частина залежностей $Re\,Z\,(f^{-0.5})$ містить дві лінійні ділянки, що відображає існування двох різних кінетичних процесів з різними

часовими сталими. Ймовірно, цей ефект є відображенням дифузійного перенесення йонів літію у пасивуючому шарі, що покриває катод та в дефектній структурі гранату. На рис.5.8 представлено динаміку зміни коефіцієнта дифузії йонів літію від накопиченої ємності для двох вказаних процесів.

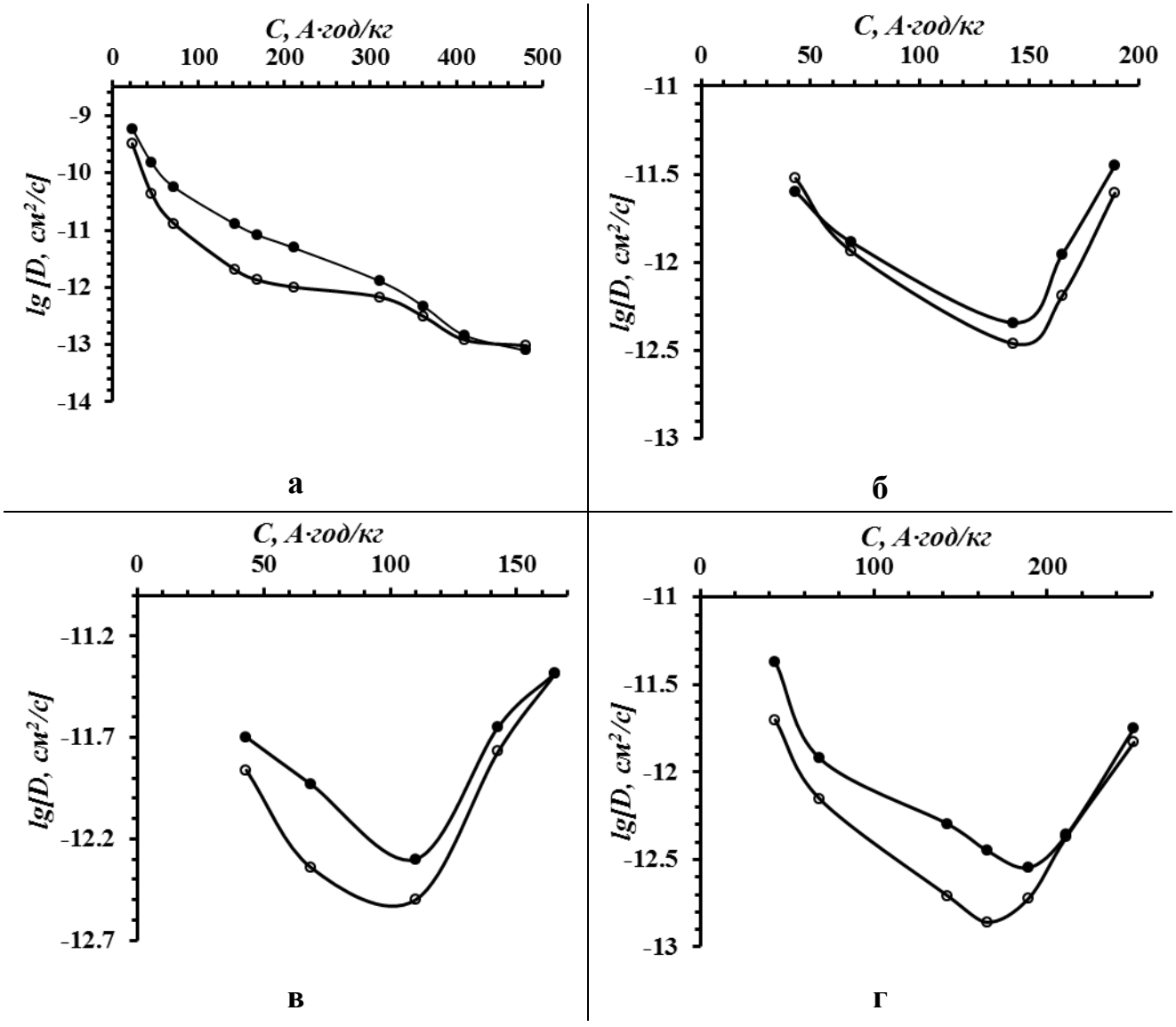


Рис.5.8. *Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від накопиченої ємності ЛДС: а – 973 К, б – 1173 К, в – 1273 К, г – 1373 К.*

Для електрохімічної системи, сформованої на основі ЗІГ, отриманого при 973 К значення коефіцієнту дифузії змінюється в діапазоні $10^{-9} – 10^{-13}$ см^2/с. Для систем з катодами на основі гранатів, відпалених при 1173-1373 К діапазон зміни величини коефіцієнту дифузії йонів літію вужчий і знаходиться в області нижчих значень – $10^{-11} – 10^{-13}$ см^2/с, що відобразилось в нижчих енергетичних характеристиках даних матеріалів.

Більш детальну інформацію про перебіг електрохімічних процесів можна отримати з використанням методу, який носить назву циклічної вольтамперометрії чи потенціодинамічного аналізу. Даний метод є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. Характеристичною величиною методу потенціометрії є положення піку струму [131]. Метод ЦВА дозволяє визначити швидкість дифузії тільки за визначених значень потенціалу електроду, які відповідають положенню максимуму струму на циклічній вольтамперограмі. Найсуттєвішим недоліком методу є проблема забезпечення умови малої зміни концентрації. Зміщення положення піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування, що спостерігається навіть для ультратонких електродів за мінімальних швидкостей розгортки, означає відхилення від початкового складу і надає знайденим параметрам змісту ефективних [132].

Провівши дослідження за різних швидкостей розгортки і отримавши лінійну залежність струму піку від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу υ, можна розрахувати значення коефіцієнту дифузії частинок за наступним співвідношенням:

$$j_p = \left(\frac{nF}{R}\right)^{3/2} \left(\frac{D}{T}\right)^{1/2} c_{Ox} \upsilon^{1/2}, \qquad (5.15)$$

де j_p – густина струму піку, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, n – число носіїв заряду, c_{Ox}– концентрація йонів літію в катоді, і υ – швидкість сканування потенціалу ($В \cdot с^{-1}$). Зміст початкової концентрації c_0 є різним для різних півциклів. Для катодного процесу c_0 – початкова концентрація вакантних місць в інтеркалаті. При анодному струмі c_0 – вихідна концентрація літію в інтеркалаті. Метод ЦВА не дозволяє встановити концентраційну залежність коефіцієнта дифузії, а дає деяке усереднене значення D.

На рис.5.9 наведені циклічні вольтамперограми комірки з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату при різних швидкостях розгортки потенціалу, зняті в діапазоні потенціалів 1÷4 В. Катодна частина кривої відноситься до

процесу інтеркаляції літію, анодна – відображає процес електрично стимульованої екстракції літію зі структури. Пік струму на катодній вітці при 1,6 В відповідає процесу інтеркаляції літію в структуру гранату. Як видно з рисунка, зі збільшенням швидкості сканування висота і площа редокс піку збільшується внаслідок того, що площа піку, поділена на швидкість сканування дає ємність джерела струму, а вона повинна бути сталою.

Як показано на рис.5.10, пік струму має лінійну залежність від кореня квадратного швидкості сканування $\upsilon^{1/2}$, що є типовим для рівноважної залежності інтеркаляційного типу електродів.

Якщо перенесення заряду через границю є доволі швидким і обмеження швидкості викликане дифузією літію в електроді, залежність між піком струму і швидкістю розгортки потенціалу визначається виразом (5.15). На основі рівняння (5.15) і нахилу залежності I_n від $\upsilon^{1/2}$ (рис.5.10), розраховано катодний коефіцієнт дифузії D_{Li}^{+}, що становить $2{,}86 \cdot 10^{-10}$ см$^2 \cdot$с$^{-1}$.

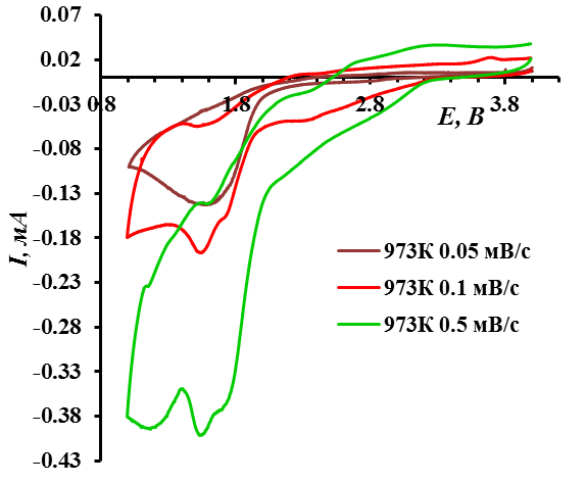


Рис.5.9. *Циклічні вольтамперограми ЛДС з катодом на основі $Y_3Fe_5O_{12}$, отриманого при 973 К, зняті для різних швидкостей розгортки потенціалу.*

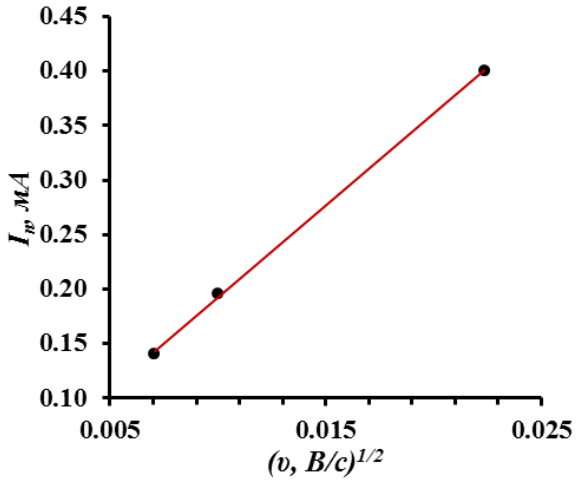


Рис.5.10. *Залежність катодного струму піку ЦВА від швидкості розгортки потенціалу.*

Висновки до розділу V

Вперше використано високодисперсний порошок залізо-ітрієвого гранату як основу катодної композиції для літієвого джерела струму.

Встановлено, що найвищу розрядну ємність, а саме 500 А·год/кг, демонструє макет ЛДС з катодом на основі матеріалу, отриманого при 973 К за рахунок його найбільшої питомої поверхні, пористості та дефектності.

Пояснено стадійний характер зміни ходу розрядної кривої та величини коефіцієнта дифузії йонів літію в катодному матеріалі в процесі розряду. Виявлено, що інтеркаляція відбувається поетапно з початковим осіданням йонів літію на поверхні катодного матеріалу, подальшим впровадженням його в структуру гранату і потім знову накопиченням і дифузією в поверхневому шарі.

Виявлене Х-променевим структурним аналізом зростання величини сталої гратки підтверджує факт впровадження йонів Li^+ в структуру гранату.

Розраховано коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів літію, який набуває значень порядку 10^{-10} – 10^{-13} $см^2/с$, що вказує на принципову можливість використання дисперсного залізо-ітрієвого гранату в ролі інтеркаляційної матриці.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що золь-гель методом в кислому середовищі прекурсорів, завдяки меншому енерговиділенню під час автогоріння, отримується більш високодисперсна система гранатоутворюючих оксидів, аніж в нейтральному. Розраховано значення величин ентальпії процесу автогоріння, яка у випадку системи із pH=1 становить 435 Дж/г, а для системи із pH=3.5 та 7 – 1200 Дж/г. Оксиди заліза та ітрію з середніми розмірами часток 4 нм та 12 нм, відповідно, та пористою структурою утвореною мікропорами з середнім розміром 2 нм забезпечують формування розвиненої вільної поверхні вихідного матеріалу.

2. Встановлено, що для формування гранатової структури в процесі подальшого ізотермічного відпалу необхідна киснева атмосфера, так як парціальний тиск кисню визначає дефектність отриманої структури. При блокуванні доступу кисню структура залізо-ітрієвого гранату не утворюється, що було підтверджено відпалом в аргоновій атмосфері.

3. Вперше показано, що надлишкова поверхнева енергія оксидної системи, отриманої із розчину прекурсорів із pH=1, активізує процеси дифузійного переносу речовини під час ізотермічного відпалу, що сприяє формуванню структури залізо-ітрієвого гранату вже при температурі 973 К. Це дозволило реалізувати менш енергозатратний процес синтезу.

4. Виявлено, що на основі мікропористого вихідного оксидного матеріалу ізотермічним відпалом в атмосфері статичного повітря отримані зразки мезопористого залізо-ітрієвого гранату різної морфології з розмірами часток від 40 до 300 нм, а основний внесок в пористий об’єм вносять пори розмірами 5 нм та 30 нм, відносний вміст яких залежить від температури відпалу.

5. З’ясовано що зростання величини намагніченості із ростом розміру областей когерентного розсіяння обумовлено зменшенням частки дефектного приповерхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об’єму, що підтверджується результатами мессбауерівського аналізу.

6. Вперше використано високодисперсний порошок залізо-ітрієвого гранату як основу катодної композиції для літієвого джерела струму. Встановлено, що найвищу розрядну ємність, а саме 500 А·год/кг, демонструє макет ЛДС з катодом на основі матеріалу, отриманого при 973 К за рахунок його найбільшої питомої поверхні, пористості та дефектності. Виявлене Х-променевим структурним аналізом зростання величини сталої гратки підтверджує факт впровадження йонів Li^+ в структуру гранату. Розраховано коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів літію, який набуває значень порядку 10^{-10} – 10^{-13} $см^2/с$, що вказує на принципову можливість використання дисперсного залізо-ітрієвого гранату в ролі інтеркаляційної матриці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лукашин А.В. Физические методы синтеза наноматериалов: методические материалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2007. – 32 с.
2. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: учебное пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин – Х.: ХНУ имени Каразина, 2009. – 209 с.
3. Колесник И.В. Химические методы синтеза наноматериалов: методические материалы / И.В. Колесник, А.А. Елисеев под. ред. Ю.Д. Третьякова – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2011. – 41 с.
4. Валиев Р.З., Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, К.В. Александров – М.: Логос, 2000. – 272 с.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. Учебное пособие для студ. высш. учебн. заведений. / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.Издательский центр ”Академия”, 2005. – 192 с.
6. Пул Ч. Нанотехнологии. Мир материалов и технологий / Ч. Пул, Ф. Оуэнс – М.: Техносфера, 2004. – 324 с.
7. Zulkiffly Abbas Garnet Ferrite ($Y_3Fe_5O_{12}$) Nanoparticles Prepared via Modified Conventional Mixing Oxides (MCMO) Method / Zulkiffly Abbas, Ramadan M. Al-habashi, Kaida Khalid, Mohd. Maarof // European Journal of Scientific Research – 2009. – V.36, №2. – P.154-160.
8. Sozeri H Another alternative to the solid state reaction method to synthesize nanocrystalline YIG: Ammonium nitrate melt technique / H Sozeri, N Ghazanfari // Journal of Physics: Conference Series – 2009. – V.153, №1. – P.1-6.
9. Widatallah H.M. A structural and Mössbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering /

H.M. Widatallah, C. Johnson, S.H. Al-Harthi [etc.] // Hyperfine Interact – 2008. – V 183, Is.1-3. – P.87-92.

10. Paesano Jr. A. Mechanosynthesis of YIG and GdIG: A Structural and Mössbauer Study / A. Paesano Jr., S.C. Zanatta, S.N. de Medeiros, L.F. Cotica, J.B.M. da Cunha // Hyperfine Interactions – 2005. – V.161, Is.1. – P.211-220.
11. Geller S. Thermal expansion of yttrium and gadolinium iron, gallium and aluminum garnets / S. Geller, G.P. Espinosa, P.B. Crandall // J. Appl. Cryst. – 1969. – V.2, Part.2. – P.86–88.
12. Sepelak V. Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized $MgFe_2O_4$ prepared by a one-step mechanochemical route / V. Sepelak, A. Feldhoff, P. Heitjans [etc.] // Chem. Mater. – 2006. – V.18, №13. – P.3057–3067.
13. Ristic M. Influence of synthesis procedure on the YIG formation / M. Ristic, I. Nowik, S. Popovic, I. Felner, S. Music // Materials Letters. – 2003. – V.57, №16. – P. 2584 – 2590.
14. Vaqueiro Paz Synthesis of yttrium iron garnet nanoparticles via coprecipitation in microemulsion / Paz Vaqueiro, M. Arturo Lopez-Quintela and Jose Rivas // J. Mater. Chem. – 1997. – V.7, №3. – P. 501-504.
15. Ahn Y.S. Synthesis of yttrium iron garnet precursor particles by homogeneous precipitation / Y.S. Ahn, M.H. Han // Journal of Materials Science. – 1996. – V.31, Is.16. – P. 4233-4240.
16. Sarawuth Labuayai Synthesis of Yttrium Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) nanopowders by a simple proteic sol-gel process / Sarawuth Labuayai, Sineenat Siri, Santi Maensiri // Journal of optoelectronics and advanced materials– 2008. – V. 10., № 10. – P.2694-2699.
17. Hosseini Vajargah S. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol–gel combustion process: The influence of pH of precursor solution / S. Hosseini Vajargah, H.R. Madaah Hosseini, Z.A. Nemati // Materials Science and Engineering B – 2006. – V129, Is.1-3. – P.211 – 215.

18. Kum Jun Sig Magnetic properties of Ce-substituted yttrium iron garnet ferrite powders fabricated using a sol–gel method / Jun Sig Kum, Sam Jin Kim, In-Bo Shim, Chul Sung Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2004. – V.272-276, Part 3 – P. 2227–2229.
19. Zhongjun Cheng Effect of lanthanum ions on magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles / Cheng Zhongjun, Cui Yuming, Yang Hua, Chen Yan // J. Nanopart Res – 2009. – V11, Is.5. – P.1185–1192.
20. Vidhate R.G. Magnetic properties of In^{3+} substituted yttrium iron garnet (YIG) / R.G. Vidhate, V.D. Murumkar, R.G. Dorik, N.M. Makne, S.R. Nimbore, K.M. Jadhav // Review of Research – 2012. – V.1, Is.9. – P.1-4.
21. Smart J.S. The Néel Theory of Ferrimagnetism / J.S. Smart // Am. J. Phys. – 1955. – V23, №6 – P.356-370.
22. Rajendran M. Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders / M. Rajendran, S. Deka, P.A. Joy and A.K. Bhattacharya // Journal of Magnetism & Magnetic Materials. – 2006. – V.301, Is.1. – P.212-219.
23. Cheng Z. Synthesis and magnetic properties of Sm–$Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles / Z. Cheng, Hua Yang // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – V.39, Is.2. – P.198-202.
24. Cheng Z. Preparation and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles doped with the gadolinium oxide / Z. Cheng, H. Yang, L. Yu, Y. Cui, S. Feng // J. Magn. Mater. – 2006. – V.302, Is.1. – P.259-262.
25. Haitao Xu Effect of erbium oxide on synthesis and magnetic propertiesof yttrium-iron garnet nanoparticles in organic medium / Xu Haitao, Yang Hua, Lu Lei // J Mater Sci: Mater Electron – 2008. – № 19. – P.509 – 513.
26. Rodic D. True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ and magnetic moments of iron ions / D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren, H. Rundlof, A. Kremenovic // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V.191, Is.1-2. – P. 137-145.
27. Sanchez R.D. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron

garnets prepared by a sol–gel method / R.D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, D. Caeiro // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V.247, Is.1. – P.92-98.

28. Morrish A.H. The Physical Principles of Magnetism / A.H. Morrish – New York: Wiley-IEEE Press, 2001. – 700 p.
29. Gangopadhyay S. Magnetic properties of ultrafine iron particles / S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas // Phys. Rev. B. – 1992. – V.45, Is.17. – P.9778-9787.
30. Han D.H. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles / D.H. Han, J.P. Wang, H.L. Luo // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – V.136, Is.1-2. – P.176-182.
31. Batlle X. Surface Spin Canting in $BaFe_{12}O_{19}$ Fine Particles / X. Batlle, X. Obradors, M. Medarde, J. Rodriguez-Carvajal, M. Pernet, M. Vallet-Regi // J. Magn. Magn.Mater. – 1993. – V.124, Is.1-2. – P.228-238.
32. Tang Z.X. Size-dependent Curie temperature in nanoscale $MnFe_2O_4$ particles / Z.X. Tang, C.M. Sorensen, K.L. Klabunde, G.C. Hadjipanayis // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V.67, Is.25. – P.3602-3605.
33. Haneda K. Structural peculiarities in magnetic small particles / K. Haneda, A.H. Morrish // Nucl. Instrum. Methods. in Phys. Res. B. – 1993. – V.76, Is.1-4. – P.132-137.
34. Berkowitz A.E. Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular γ-Fe_2O_3 Particles / A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders // J. Appl. Phys. – 1968. – V.39, Is.2 – P.1261-1263.
35. Morrish A.H. Non-collinearity as a crystallite-size effect of γ-Fe_2O_3 small particles / A.H. Morrish, K. Haneda // J. Phys. Colloq. – 1980. – V.41, №C1. – P.171-172.
36. Kneller E.F. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of

Single-Domain Particles / E.F. Kneller, F.E. Luborsky // J. Appl. Phys. – 1963. – V.34, Is.3 – P.656-658.

37. Vaqueiro P. Annealing dependence of magnetic properties in nanostructured particles of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process / P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, J.M.Greneche // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V.169, Is.1-2. – P.56-68.
38. Kronmuller H. Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials / H. Kronmuller, G.J. Long, F. Grandjean (Eds.) // Supermagnets Hard Magnetic Materials. – 1991. – V.331. – P.461-498.
39. Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Series III, Vol. 12a – Berlin:Springer, 1996.
40. Globus A. Determination of initial magnetization curve from crystallites size and effective anisotropy field / A. Globus, P. Duplex, M. Guyot // IEEE Trans. Magn. – 1971. – V.7, Is.3. – P.617-622.
41. Bertaut F. Structures of ferrimagnetic ferrites of rare earths / F. Bertaut and F. Forrat // Comp. Rend. – 1956. – Vol. 242. – P. 382-384.
42. Geller S. Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets / S. Geller and M.A. Gilleo // Acta Crystallogr. – 1957. – Vol.10, Part 3. –P. 239.
43. Geller S. On the relationship between the β-W and garnet structures / S. Geller // Acta Crystallographica. – 1959. – Vol.12, Part11. – P. 944-945.
44. Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике / Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев – М.:Сов. Радио, 1975. — 360 с.
45. Балбашов А. М. Элементы и устройства на цилиндрических, магнитных доменах: Справочник / А.М. Балбашов, Ф.В. Лисовский, В.К. Раев и др.; Под. ред. Н.Н. Евтихеева, Б.Н. Наумова. – М.: Радио и связь, 1987. – 488 с.
46. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка – М. : Мир, 1976. -Т.1. - 354с.

47. Эшенфельдер А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов / А. Эшенфельдер – М.: Мир, 1983. – 496 с.

48. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский – М.:Наука,1971-1032 с.

49. Чукалкин Ю.Г. Эффекты ковалентности в дефектном $Y_3Fe_5O_{12}$ / Ю.Г. Чукалкин, В.Р. Штирц // ФТТ. – 1990. – Т.32, №11. – С.3306-3313.

50. Тикадзум С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Пер.с. япон. / С. Тикадзум – М.:Мир, 1987. – 424 с.

51. Gilleo M.A. Ferromagnetic materials. Ferromagnetic insulators: garnets / M.A. Gilleo – Ed. By Wohlfarth Nort-Holland Publishing Company, 1980. – V.2, Chapter 1 – P.1-53.

52. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И.Б. Берсукер – Л.: Химия, 1976. – 352 с.

53. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 336 с.

54. Darul J. Synchrotron X-ray powder diffraction studies of solubility limits in the $LiFe_5O_8$-$LiAl_5O_8$ spinel solid solutions / J. Darul, W. Nowicki, P. Piszora, E. Wolska // Kristalogr. Suppl. – 2007. – V.26, №10. – P.471-476.

55. Arakawa Shuichi Phase separation behavior and magnetic properties of $Li(Fe_xAl_{1-x})_5O_8$ solid solutions / Shuichi Arakawa, Seiji Toinaga, Shinsuke Hayashi // J. Mater. Chem. – 1998. – V.8, Is.7. – P.1589-1592.

56. Wolska E. Influence of Mn^{3+}, Cr^{3+} and Al^{3+} Substitution on the Phase Transition Temperature in Spinel Lithium Ferrite / E. Wolska, J. Darul, W. Nowicki, P. Piszora, M. Knapp // HASYLAB Jahresbericht. – 2005. – P. 381-382.

57. Штольц А.К. Рентгеновский фазовый анализ / А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 24 с.

58. Келли А. Кристаллография и дефекты в кристаллах / пер. с англ.

С.Н. Горина, О.М. Кугаенко, В.С. Савченко; под ред. М.П. Шаскольской / А. Келли, Г. Гровс. – М.: Мир, 1974. – 504 с.

59. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.И. Иванов, Л.Н. Расторгуев – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
60. Современная кристаллография: в 4 т. / гл. ред. Б.К. Вайнштейн и др. – М.: Наука, 1979. – Т.1: Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. – 384 с.
61. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / М.А. Порай-Кошиц. – М.: Высш. шк., 1989. – 192 с.
62. Кузмечева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. Ч. II: учеб. пособие / Г.М. Кузмечева. - М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2006. – 84 с.
63. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб. пособие / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2008. – 92 с.
64. Штольц А.К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 23 с.
65. Гринь Г.И. Использование дифракционного метода анализа для оценки размера и структуры наночастиц на примере CdS / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, К.П. Вернигора, С.Н. Козуб // Вопросы химии и химической технологии – 2009. - №4. – С. 149-152.
66. Kato E. Phase Transition of Li_2O-Fe_2O_3 system. Long-range oder in Lithium Ferrite and Lithium Ferrospinel / E. Kato // Phase Transition of Li_2O-Fe_2O_3 system. III. – 1959. – Vol.32, № 6. – P. 631-635.
67. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic

Structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V.2, Part 2 – P. 65-71.

68. Young R.A. The Rietveld Method / R.A. Young - Oxford University Press, 1993. – 523 p.
69. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра / пер. с англ. А.М. Афанасьева; под. ред. В.В. Скляревского / Г. Вертхейм. – М.: Мир, 1966. – 172 с.
70. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода / пер. с англ. под ред. У. Гонзера. – М.: Мир, 1984. – 242 с.
71. Серегин П.П. Физические основы мессбауэровской спектроскопи: учеб. пособие / П.П. Серегин. – Санкт-Петербург: Изд. СПбГПТУ, 2002. – 169 с.
72. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристалах / В.С.Шпинель. – М.: Наука,1969. – 408 с.
73. Гольданский В.И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / В.И. Гольданский, Е.Ф. Макаров, Н. Бенцер-Коллер [и др.]. – М.: Мир, 1970. – 502 с.
74. Белозерский Г.Н. Мессбауеровская спектроскопия как метод исследования поверхности / Г.Н. Белозерский. – М.: Энергоиздат, 1990. – 352 с.
75. Мессбауэровский спектрометр MS-1104Em. Руководство по эксплуатации (РТЦК 350000.000 РЭ). – Ростов-на-Дону: Научно-исследовательский институт физики Юж. федерального университета. – 2006. – 76 с.
76. Программа Univem MS (версия 2.07). Инструкция пользователя. – Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета – 2007. – 32 с.
77. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебн. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.:Высшая школа, 1981. – 335 с.
78. Майорова А.Ф. Термоаналитические методы исследования / А.Ф. Майорова // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 10. – С. 50–54.

79. Дериватограф системы Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдеи. Теоретические основы. – Венгрия, Будапешт, ВОЗ, 1974. – 146 с.

80. Zhang J. Microstructures and coercivities of $SmCo_x$ and $Sm(Co,Cu)_5$ films prepares by magnetron sputtering / J. Zhang, Y.K. Takahashi, R. Gopalan, K. Hono // J.Magnetism and Magn. Mater. – 2007. – V. 310, Is.1. − P. 1-7.

81. He Y. Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles / Y. He, Y. Sahoo, S. Wang, H. Luo, P.N. Prasad, M.T. Swihart // J. Nanoparticle Res. – 2006. – V.8, Is.3-4. − P. 335–342.

82. Seto T. Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles / T. Seto, K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, T. Orii, M. Hirasawa // J. Nanoparticle Res. – 2006. – V.8, Is.3-4. – P. 371–378.

83. Frandsen C. Reversible aggregation and magnetic coupling of α-Fe_2O_3 nanoparticles / C. Frandsen, S. Morup // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – V. 18, №.31. − P. 7079–7084.

84. Khedr M.H. Magneticnanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles / M.H. Khedr, A.A. Omar, S.A. Abdel-Moarty // Coll. and Surf. – 2006. – V.281, Is.1-3. − P.8-14.

85. Булатова А.Н. Влияние состава и условий синтеза на магнитные свойства и структуру замещенных феррит-гранатов / А.Н. Булатова, В.В. Смирнов // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – №5. – С.61-64.

86. Федорів В.Д. Кінетика процесу синтезу полікристалічного залізо-ітрієвого гранату на основі оксидів, отриманих золь-гель методом автогоріння / В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, В.В. Мокляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14, №3. – С.626-629.

87. Федорів В.Д. Застосування золь-гель методу для отримання полікристалічного $Y_3Fe_5O_{12}$ / В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, В.В. Мокляк // Сборник научных трудов SWorld по материалам конференции: Современные направления теоретических и прикладных исследований. – Одесса, 2013. – С.63.

88. Rudisill S.G. Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement / S. G. Rudisill, N. M. Hein, D. Terzic, A. Stein // Chemistry of Materials. – 2013. – V.25, Is.5. – P.745-753.

89. Коцюбинський В.О. Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. І. Гідроліз та поліконденсація / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14, №4. – С.923-928.

90. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.В. Куплетская. – М.: Высшая школа,1971. – 264 с.

91. Veitch C.D. Synthesis of polycrystalline yttrium iron garnet and yttrium aluminium garnet from organic precursors / C.D. Veitch // Journal of Materials Science. – 1991. – V.26, Is.23. – P.6527-6532.

92. 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. Murthy // Mater. Research Innov. – 2014. – V.18, Is.1. – P.69-75.

93. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото / Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л.В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю.А. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

94. Schafer J. Low temperature synthesis of ultrafine $Pb(Zr,Ti)O_3$ powder by sol-gel combustion / J. Schafer, W. Sigmand, S. Roy, F. Aldinger // J. Mater. Res. – 1997. – V.12., Is.10. – P. 2518–2521.

95. Yue Z. Synthesis of nanocrystilline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution / Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V.270, Is.1-2. – P. 216–223

96. Mcdevitt N.T. Infrared Lattice Spectra of Rare-Earth Aluminum, Gallium, and

Iron Garnets / N.T. Mcdevitt // J. Opt. Soc. Amer. – 1969. – V.59, Is.9. – P.1240-1244.

97. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Selected Transition Metal Nano-Ferrites / A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva // Materials Sciences (Medžiagotyra). – 2011. – V.17, Is.3. – P.302-307.
98. Soleimani H. Reflection and transmission coefficient of yttrium iron garnet filled polyvinylidene fluoride composite using rectangular waveguide at microwave frequencies / H. Soleimani, Z. Abbas, N. Yahya, K. Shameli, H. Soleimani, P. Shabanzadeh // International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – V.13, Is.7. – P. 8540-8548.
99. Булавченко А.И. Мицеллярный синтез и характеризация ультрадисперсных порошков витрата аммония / А.И. Булавченко, А.И. Шкатулов, Л.М. Плясова, Т.Ю. Подлипская // Журнал структурной химии. – 2010. – Т.51, №7. – С.S86-S91.
100. Остафійчук Б.К. Вплив технологічних умов золь-гель синтезу на процес формування однофазного полікристалічного залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, Н.В. Сташко // Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології – 2014. – Т.12, № 3. – С.553-563.
101. Федорів В.Д. Вплив pH розчину початкових реагентів на формування полікристалічного залізо-ітрієвого гранату / В.Д. Федорів, Н.В.Сташко, І.П.Яремій, В.В. Мокляк // Матеріали IV-ої науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012). – Львів-Чинадієво, 2012. – С.134.
102. Takada T. Mossbauer study of α-, β- and γ-FeOOH / T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando et.al. // J. Phys. Soc. Japan. – 1964. – V.19, Is.9. – P.1774-1779.
103. Федорів В.Д. Формування структури залізо-ітрієвого гранату на основі вихідного матеріалу, отриманого золь-гель методом / В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, І.П. Яремій, В.В. Мокляк // Фізика і хімія твердого тіла –

2012. – Т.13, №3. – С.766-769.

104. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин – М.: Наука, 1984. – 312 с.
105. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук: 05.17.11 / Житнюк Сергей Викторович; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева; научн.рук. Макаров Н.А. – Москва, 2014. – 174 с.
106. Ивенсен В.А. Феноменология спекания / В.А. Ивенсен – М.: Металлургия, 1985. – 248 с.
107. Ивенсен В.А. Некоторые вопросы теории спекания в связи с теоретическими представлениями М.Ю. Бальшина / В.А. Ивенсен // ЖТФ. – 1953. – Т.23, №1. – С. 183.
108. Fedoriv V.D. Synthesis of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet by Sol-Gel Method with the Subsequent Annealing / V.D. Fedoriv, I.P. Yaremiy, N.V. Stashko // Materials of XIII International conference «Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems». – Ivano-Frankivsk, 2011. – V.1. – P.240.
109. Бабущак Г.Я. Кристалохімія точкових дефектів у n-ZnS і механізми взаємодії з киснем / Г.Я. Бабущак, Н.В. Сташко, Н.Д. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т.8, №2. – С.342-346.
110. Межиловська Л.Й. Кристалохімічні моделі точкових дефектів і фізико-хімічні властивості напівпровідникових кристалів ZnS / Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабущак, Н.Д. Фреїк, Н.В. Сташко, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла – 2008. – Т.9, №2. – С.280-285.
111. Бабущак Г.Я. Самоактивовані кисневі комплекси та дефектна підсистема у чистому і легованому міддю цинк селеніді / Г.Я. Бабущак, Н.В. Сташко, А.В. Лисак, Н.Д. Фреїк, П.В. Жуковскі // Фізика і хімія твердого тіла – 2008. – Т.9, №4. – С.828-835.

112. Межиловська Л.Й. Точкові дефекти, їх комплекси у легованих Індієм та Оксигеном кристалах ZnSe / Л.Й. Межиловська, Н.В. Сташко, Н.Д. Фреїк, Г.Я. Гургула // Фізика і хімія твердого тіла – 2010. – Т.11, №3. – С.663-669.

113. Крёгер Ф.А. Химия несовершенных кристаллов / Ф.А. Крёгер. – М.: Мир, 1969. – 656 с.

114. Jacob K.T. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of $YFeO_3$, YFe_2O_4 and $Y_3Fe_5O_{12}$ / K.T. Jacob, G. Rajitha // Solid State Ionics – 2012. – №224. – P.32-40.

115. Сташко Н.В. Структурні дослідження полікристалічного залізо-ітрієвого гранату, отриманого золь-гель методом з наступним відпалом / Н.В. Сташко, С.І. Яремій // Збірник тез Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2011» з міжнародною участю. – Київ, 2011. – С.151-152.

116. Stashko N.V. Microstructure and magnetic properties of yttrium-iron garnet prepared by a sol–gel method / N.V. Stashko, V.D. Fedoriv, I.P. Yaremiy, M.L. Mokhnatskyi // International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR). – 2015. – V.3, №3. – P.248-251.

117. Будзуляк І.М. Особливості сорбції води рутильною та анатазною формою нанодисперсного TiO_2 / І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, Я.Т. Соловко // Фізика і хімія твердого тіла – 2011. – Т. 12, № 2. – С.428-432.

118. Bueno P.R. Nanostructured Li-ion insertion electrodes. 1. Discussion on fast transport and short path for ion diffusion / P.R. Bueno, E.R. Leite. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, № 34. – P. 8868–8877.

119. Bazito F.C. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructure Materials / F.C. Bazito, R.M. Torresi // J. Braz. Chem. Soc. – 2006. – V. 17, № 4. – P. 627–642.

120. Сташко Н.В. Дослідження процесу розряду літієвого джерела струму з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату / Н.В. Сташко, В.Д. Федорів,

І.П. Яремій, В.В. Угорчук, П.І. Колковський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – 2014. – Т.3, Вип. 2. – С.64-68.

121. Фатеев С.А. Электрохимическая и химическая стабильность электролиттов на основе гамма-бутиролактона / С.А. Фатеев,В.М. Рудаков // Электрохимическая енергетика. – 2005. – Т.5, №4. – С.256-259.
122. M.-S. Park Preparation and Electrochemical Properties of SnO_2 Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries / Park M.-S., Wang G.-X., Kang Y.-M., Wexler D., Dou S.-X., Liu H.-K. // Angew. Chem. Ed. – 2007. – V.119, Is.5. – P.764-767.
123. Гасюк И.М. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек / И. М. Гасюк, В. В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – Т.115, №3. – С.8-10.
124. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек: материалы IX Международной конф. [Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах], (Уфа, 14–18 августа 2006 г.) Российская академия наук, Научный совет РАН по электрохимии (секция “Общие вопросы химических источников тока”). – Уфа: Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 2006. –315с.
125. Гасюк І.М. Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С.493-498.
126. Shepherd C.M. Design of Primary and Secondary Cells / C.M. Shepherd // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V.112, Is.7. – P.657-664.
127. Coverdale R.T. An improved model for simulating impedance spectroscopy / R.T. Coverdale, H.M. Jennings, E.J. Garboczi // Computational Materials Science. – 1995. – V.3, Is.4. – P. 465-474.

128. Иванищев А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов / А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Запсис, И.М. Гамаюнова // Электрохимия. – 2008.– Т.44, №5. – С.553-568.

129. Кулова Т.Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: иследование методом спектроскопии электрохимического импеданса / Т.Л. Кулова, Ю.В. Плесков, А.М. Скундин, Е.И. Теруков, О.И. Коньков // Электрохимия. –2006. – Т.42, №7.– С.791-798.

130. Гасюк І.М. Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі Fe_3O_4 / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.М. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Січка, Б.Я. Депутат // Східно-Європейський журнал передових технологій – 2011. – Т.1, №8(49). – С.4-12.

131. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анали за / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

132. Levi M.D. Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes / M.D. Levi and D. Aurbach // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.23, Is.101. – P.4641–4647.