

УДК 661.887

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

© 2019 г. Н. А. Ломанова<sup>a,\*</sup>, М. В. Томкович<sup>a</sup>, А. В. Осипов<sup>b</sup>, В. Л. Уголков<sup>b</sup>,  
Д. П. Данилович<sup>c</sup>, В. В. Панчук<sup>c, d</sup>, В. Г. Семенов<sup>d, e</sup>, В. В. Гусаров<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия  
\*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

<sup>b</sup> Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>d</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>e</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 10 апреля 2019 г.

После доработки 10 апреля 2019 г.

Принято к печати 15 апреля 2019 г.

Изучены особенности формирования нанокристаллов в системе  $\text{BiFeO}_3\text{--CaFeO}_{3-\delta}$  в условиях глицин-нитратного горения. Установлено, что размер кристаллитов твердых растворов на основе ортоферрита висмута (20–45 нм) и состоящих из них частиц зависит от содержания кальция. Показано, что активация процессов образования происходит в температурном диапазоне, соответствующем плавлению поверхностной (неавтономной) фазы.

**Ключевые слова:** перовскиты, механизм формирования, глицин-нитратное горение, мессбауэровская спектроскопия

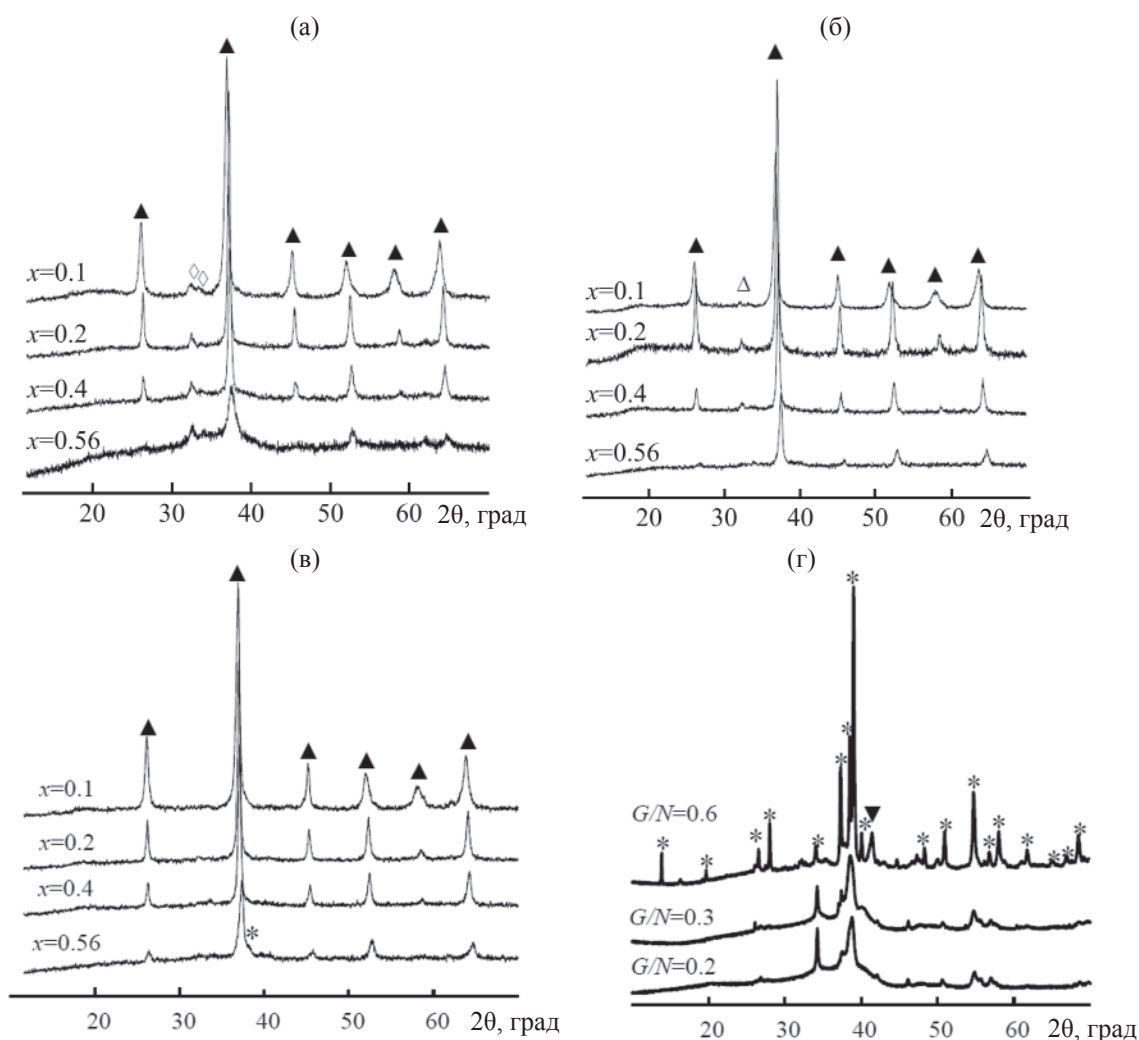
**DOI:** 10.1134/S0044460X19090191

Перовскитоподобные мультиферроики на основе ортоферрита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) вызывают большой интерес у исследователей как перспективные для создания материалов магнитоэлектроники [1, 2]. Сосуществование одновременно электрического и магнитного порядка при комнатной температуре ( $T_C = 1083$  К и  $T_N = 673$  К) делает такие материалы удобными для практического применения в устройствах обработки и хранения информации и датчиках различного типа [1, 2]. Объемные материалы  $\text{BiFeO}_3$  имеют пространственно-модулированную магнитную структуру циклоидного типа с периодом  $\lambda_C = 62$  нм [3]. Разрушение этой структуры наблюдается при размерах кристаллов, сравнимых с ее периодом. На изменение магнитных свойств частиц в наноразмерной области большое влияние оказывают состав и свойства их поверхности, наличие примесных ионов в наночастицах [4–6]. Это инициирует изучение влияния образо-

вания твердых растворов на основе ортоферрита висмута на свойства материалов [2, 7–16].

Кристаллическая структура и магнитное поведение твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  исследовались в ряде работ (см., например, [7–14]). В работах [9, 13] показано, что ромбоэдрическая кристаллическая структура (аналогичная структуре  $\text{BiFeO}_3$ ) сохраняется до  $x \sim 0.2$ . При  $x < 0.2$   $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  претерпевает ряд последовательных трансформаций: ромбоэдрическая (пространственная группа  $R3c$ ) полярная фаза ( $x \leq 0.06$ ), модулированная полярная фаза ( $0.07 \leq x \leq 0.1$ ), модулированная антиполярная фаза ( $0.11 \leq x \leq 0.14$ ). По данным работы [9], при  $x \geq 0.25$  происходит разрушение пространственно-модулированной магнитной структуры.

Наночастицы ферритов с перовскитоподобной структурой получают обычно методами мягкой химии, в частности, методами гидротермального



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов после термообработки при 550°C при  $G/N = 0.2$  (а), 0.3 (б), 0.6 (в); 0.2, 0.3, 0.6 и  $x = 0.85$  (г).  $\blacktriangle$  – фаза перовскита,  $\Delta$  – фаза силленита, \* – фаза браунмиллерита,  $\diamond$  – фаза муллита,  $\blacktriangledown$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

и золь-гель синтеза [6, 8, 10, 17–22], а также методом растворного горения [5, 10, 12, 23–30]. Это относится и к получению наночастиц с перовскитоподобной структурой на основе компонентов системы  $\text{BiFeO}_3\text{--CaFeO}_{3-\delta}$  [5, 6, 8, 12, 23–25]. Метод растворного горения позволяет значительно уменьшить продолжительность термического воздействия, что резко ограничивает рост кристаллов и поэтому перспективен для синтеза нанокристаллических перовскитоподобных ферритов [5, 10, 23–30]. В работах [5, 10, 24, 25] показано, что использование глицина в качестве органического топлива позволяет получать перовскитоподобные ферриты с высокой степенью фазовой однородности.

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что исследование влияния условий растворного горения на состав, структуру и формирование перовскитоподобных наночастиц с размером кристаллитов, близким к значению  $\lambda_C$ , является актуальной задачей. Работа направлена на изучение особенностей образования нанокристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при использовании метода глицин-нитратного горения.

После термообработки продуктов глицин-нитратного горения получены нанокристаллические порошки, номинальный состав которых задавался как  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1\text{--}0.9$ ) и имел различное соотношение  $G/N$  в исходной композиции. Состав

**Таблица 1.** Характеристики образцов, полученных при  $G/N = 0.2, 0.6$ 

$G/N$	Состав Bi:Ca:Fe		$x$	$V/Z, \text{Å}^3$	$P, \%$	$\alpha_t \times 10^{-6}, 1/\text{K}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$
	номинальный	EDX-анализ						
0.2	0.9:0.1:1.0	0.9:0.1:1.0	0.1	61.2	6	35	7.9	140
	0.7:0.3:1.0	0.8:0.2:1.0	0.2	59.9	3	9	11.5	95
	0.5:0.5:1.0	0.6:0.4:1.1	0.4	59.3	6	20	15.3	70
	0.3:0.7:1.0	0.4:0.56:1.0	0.56	58.5	4	20	27.1	40
	0.1:0.9:1.0	0.1:0.85:1.1	0.85	57.4	3	–	–	–
0.6	0.9:0.1:1.0	0.9:0.1:1.0	0.1	61.2	3	20	1.9	460
	0.7:0.3:1.0	0.8:0.2:1.0	0.2	60.4	6	–	5.7	160
	0.5:0.5:1.0	0.6:0.4:1.1	0.4	59.8	4	–	5.4	170
	0.3:0.7:1.0	0.4:0.56:1.0	0.56	58.7	5	20	7.0	190
	0.1:0.9:1.0	0.1:0.85:1.1	0.85	57.1	5	–	–	–
	BiFeO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	–	–	62.3	–	23	–	–

<sup>a</sup> Характеристики макрокристаллического BiFeO<sub>3</sub> из работы [40].

образцов, определенный методом EDX-анализа, приведен в табл. 1.

Данные рентгенофазового анализа (РФА) показали, что после обжига при 350°C образцы с  $x = 0.1–0.56$ , полученные при наибольшем недостатке топлива ( $G/N = 0.2$ ), являются в основном рентгеноаморфными. Образцы, полученные при  $G/N = 0.3$  и  $0.6$  содержат небольшое количество вещества в рентгеноаморфном состоянии, кристаллическую фазу BiFeO<sub>3</sub> (PDF# 14-181), а также примесную фазу ( $2\theta \sim 27^\circ$ ), положение пика которой соответствует фазам BiO (PDF# 27-54), гидроксонитрату висмута (PDF# 28-654), Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> (PDF# 46-416). Исследована зависимость температуры горения исходной смеси ( $T_{\text{comb}}$ ) для образцов с  $G/N = 0.3$  и  $0.6$  от содержания кальция ( $x$ ). Величина  $T_{\text{comb}} > 300^\circ\text{C}$ , что коррелирует с температурной областью формирования Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> [31, 32] и косвенно свидетельствует о том, что примесной фазой на промежуточном этапе синтеза может быть это соединение. После термообработки при 550°C количество примесной и рентгеноаморфной фаз в образцах с  $x = 0.1–0.56$  резко уменьшается и увеличивается содержание целевого продукта Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>. По данным РФА, на этом этапе синтеза содержание примеси в образцах с  $G/N = 0.6$  минимально

(рис. 1). Образцы с  $G/N < 0.6$  содержат следовые количества Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> (структура силленита, PDF# 46-416) и Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (структура муллита, PDF# 72-1832).

Фазообразование в системе при  $x = 0.85$  имеет отличия. По данным РФА, независимо от соотношения  $G/N$  на всех стадиях синтеза образцов с  $x = 0.85$  основным продуктом является фаза типа двойного перовскита со структурой браунмиллерита Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF# 2-937), а также небольшое количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1г). Таким образом, изоморфная емкость твердых растворов Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, полученных в условиях глицин-нитратного горения, ограничена значениями  $x \sim 0.56$ . На дифрактограммах образца с  $x = 0.56$  ( $G/N = 0.6$ ) присутствует небольшой рефлекс, который также может быть приписан Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 1в).

По данным EDX-анализа после промежуточной стадии синтеза (350°C), элементный состав образцов достаточно хорошо соответствует номинальному соотношению компонентов и объемных примесных фаз не фиксируется (табл. 1). Поэтому можно заключить, что указанная примесная фаза локализована на границах зерен. В образцах с  $G/N < 0.6$  доля рентгеноаморфной фазы существенно больше, что связано, по-видимому, с более низкой

температурой горения смеси в условиях недостатка топлива.

Концентрационные зависимости температуры горения исходной смеси и доли примесной фазы в образцах после термообработки при  $350^\circ\text{C}$  имеют слабо выраженный максимум на кривой  $T_{\text{comb}}(x)$  и минимум на кривой  $\alpha(x)$  при  $x \sim 0.4$ . Концентрационная зависимость размера кристаллитов в образцах после термообработки при  $550^\circ\text{C}$   $d(x)$  имеет максимум при  $x \sim 0.2-0.4$  и разброс значений  $d$  при  $x = 0.56$  в зависимости от соотношения  $G/N$ . Минимальная величина  $d$  наблюдается у образцов, имеющих на промежуточной стадии синтеза наименьшее количество примесной фазы. При этом образцы с минимальными размерами кристаллитов  $d$  независимо от  $G/N$  имеют более крупные размеры частиц  $D$  (табл. 1).

Следует отметить, что полученные результаты находятся в противоречии с данными работ [27, 28, 33, 34], в которых был описан эффект уменьшения размеров нанокристаллов твердых растворов с увеличением содержания примесного компонента. Этот эффект был подробно проанализирован для случая нанокристаллов переменного состава, формирующихся при разложении соосаженных гидроксидов, и связан с образованием наноструктур типа ядро–оболочка, в которых образующийся поверхностный слой препятствует процессу массопереноса и росту нанокристаллов [35]. Наблюдающийся в данной работе противоположный эффект влияния примесного компонента на размер нанокристаллов, т. е. эффект увеличения размеров нанокристаллов с увеличением содержания в них второго компонента, по-видимому, определяется тем, что в данном случае используется другой метод синтеза – метод глицин-нитратного горения. При этом с увеличением значения  $x$  в образующихся наночастицах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  повышается температура горения, что приводит к увеличению скорости диффузионных процессов и, как следствие, увеличению скорости роста нанокристаллов.

Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что морфология образцов может быть описана как сростки пористых агрегатов с характерным размером стенок между порами от долей до единиц микрометров.

Объем, занимаемый формульной единицей  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $V/Z$ ), уменьшается с увеличением значений  $x$  (табл. 1). Это связано как с меньшим размером иона  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$  [36]) по сравнению с ионом  $\text{Bi}^{3+}$  ( $R_{\text{Bi}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1.17 \text{ \AA}$  [36]), так и с возможным образованием кислородных вакансий при изоморфном замещении. Величины рентгеновской ( $\rho_{\text{хрд}}$ ) и пикнометрической ( $\rho_{\text{пучн}}$ ) плотности образцов также уменьшаются вследствие замещения ионов висмута на более легкие ионы кальция. Пористость образцов, определенная по значениям  $\rho_{\text{хрд}}$  и  $\rho_{\text{пучн}}$ , приведена в табл. 1.

Для анализа состояния ионов железа и возможного различия их локальных окружений проведены мёссбауэровские исследования образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1-0.56$ ), которые после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  наиболее близки к однофазным. Параметры спектров образцов, полученных при  $G/N = 0.2$  и  $0.6$ , приведены в табл. 2. Мёссбауэровские спектры всех образцов представляют собой комбинацию дублетов и секстетов, указывающих на сосуществование фаз в магнито-неупорядоченном и магнито-упорядоченном состоянии. При этом соотношение долей дублетов и секстетов зависит от  $G/N$  и  $x$ .

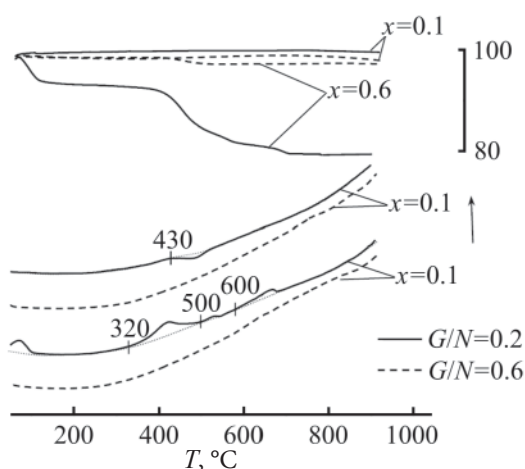
Железо во всех оксидных фазах находится в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е. компенсация заряда происходит, в основном, за счет образования вакансий в кислородной подрешетке ( $\delta = 0.5x$ ). Анализ параметров мёссбауэровских спектров показывает, что при увеличении значений  $G/N$  и  $x$  в образцах увеличивается количество примесных фаз. К ним относятся фаза на основе браунмиллерита ( $H_{\text{eff}} = 43, 51 \text{ Т}$ ) [37] и небольшое количество металлического железа в виде  $\alpha\text{-Fe}$  ( $H_{\text{eff}} = 33 \text{ Т}$ ), которое, по-видимому, образовалось в результате восстановления в процессе горения при недостатке окислителя. Методом РФА эти фазы не фиксируются, что может объясняться их нахождением в рентгеноаморфном состоянии.

Наличие различных магнитных состояний в образцах, которые по данным РФА являются однофазными, может быть связано как с полидисперсностью образцов, так и с локализацией железосодержащего компонента на поверхности нанокристаллов. Это также согласуется с некоторым уменьшением и разбросом величины  $d$  при  $x = 0.56$ ,

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров образцов, полученных при  $G/N = 0.2, 0.6$ 

$G/N$	$x$	Компонент	$IS \pm 0.02$ , мм/с	$QS \pm 0.03$ , мм/с	$H_{\text{eff}} \pm 0.3$ , Тл	$A$ , %	
0.2	0.1	Дублет1	0.24	0.91	–	23	
		Дублет2	0.36	0.48	–	12	
		Секстет1	0.40	0.002	49.8	35	
		Секстет2	0.39	0.02	48.4	30	
	0.2	Дублет1	0.24	1.13	–	11	
		Дублет1	0.36	0.51	–	12	
		Секстет1	0.39	–0.02	49.4	40	
		Секстет2	0.40	0.02	47.8	37	
	0.4	Дублет1	0.29	1.03	–	23	
		Дублет2	0.33	0.75	–	43	
		Секстет1	0.42	0.09	49.6	22	
		Секстет2	0.39	0.08	47.9	13	
	0.56	Дублет1	0.30	1.10	–	34	
			0.30	0.61	–	36	
		Секстет1	0.32	0.42	49.3	6	
			0.37	0.37	48.3	4	
Секстет3		0.008	0.39	44.8	8		
		–0.005	0.03	33.0	11		
0.6		0.1	Секстет1	0.39	–0.004	49.8	58
			Секстет2	0.38	–0.001	48.3	42
	0.2	Дублет1	0.25	1.04	–	6.7	
		Дублет2	0.37	0.49	–	5.5	
		Секстет1	0.40	–0.01	49.4	30	
		Секстет2	0.40	0.02	47.8	20	
		Секстет3	0.37	0.16	51.2	25	
		Секстет4	0.60	0.02	43.8	8	
		Секстет5	–0.00	0.00	33.2	5	
	0.4	Дублет1	0.28	1.05	–	12	
		Дублет2	0.31	0.53	–	5	
		Секстет1	0.38	0.03	49.6	44	
		Секстет2	0.36	0.04	47.8	25	
		Секстет3	0.37	–0.23	43.7	14	
	0.56	Дублет1	0.29	1.05	–	11	
		Дублет2	0.28	0.65	–	12	
Секстет1		0.43	0.39	49.1	23		
Секстет2		0.41	–0.18	48.6	22		
Секстет3		0.18	0.62	43.3	20		
Секстет4		0.32	–0.30	51.4	7		
Секстет5		0.12	0.00	33.1	6		

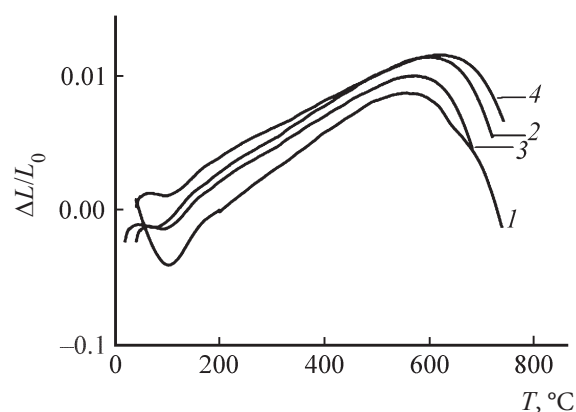




**Рис. 2.** Термический анализ (ДСК/ТГ) образцов с  $x = 0.2$  и  $0.6$ , полученных при  $G/N = 0.2$  и  $0.6$ .

которое происходит, по-видимому, вследствие сочетания двух факторов: уменьшения температуры горения исходной смеси с большим содержанием кальция и присутствием примесных фаз, затрудняющих рост кристаллитов основной фазы.

Данные комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) некоторых образцов после термообработки при  $350^\circ\text{C}$  приведены на рис. 2. На кривых ДСК/ТГ образцов, полученных при  $G/N = 0.2$ , наблюдаются наиболее выраженные эффекты. Размытый экзотермический эффект на кривой ДСК образца с  $x = 0.1$  при  $430^\circ\text{C}$ , после потери массы, связан с процессом кристаллизации целевого продукта из аморфной фазы. Это согласуется с данными РФА, согласно которым после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  доля аморфной фазы в образцах с  $G/N = 0.2$  значительно уменьшается. Интенсификация процесса формирования оксидных фаз в условиях глицин-нитратного горения при температуре около  $450^\circ\text{C}$  обусловлена переходом поверхностных фаз в жидкоподобное состояние [31, 32, 38, 39]. Кривая ДСК образца с  $x = 0.6$  имеет более выраженные термические эффекты. Эндотермический эффект при температуре до  $100^\circ\text{C}$ , совместно с потерей массы, связан с дегидратацией. Широкий эндотермический эффект при  $320^\circ\text{C}$ , сопровождающийся большой потерей массы на кривой ТГ и выделением  $\text{CO}_2$ , фиксирующихся на масс-спектре, может быть связан с разложением рентгеноаморфного карбоната висмута. Эффекты при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ , сопровождающиеся также



**Рис. 3.** Дилатометрический анализ образцов, полученных при  $G/N = 0.6$ .  $x = 0.1$  (1),  $0.2$  (2),  $0.4$  (3),  $0.56$  (4).

выделением  $\text{CO}_2$ , связаны с продолжением декарбонизации образца. Выраженность этих эффектов при увеличении содержания кальция в наночастицах, по-видимому, связана с некоторой фазовой неоднородностью в локальных областях образцов. На кривых ДСК/ТГ и масс-спектрах образцов с  $G/N = 0.6$  не наблюдается заметных термических превращений и выделения газообразных продуктов, что подтверждается данными РФА о формировании целевого продукта непосредственно в процессе горения глицин-нитратной смеси.

Кривые термического расширения  $\Delta L/L_0(T)$  на примере образцов с  $G/N = 0.6$  приведены на рис. 3. Температура активации спекания, определенная по максимуму кривых  $\Delta L/L_0(T)$ , незначительно повышается при увеличении содержания кальция и находится в интервале  $550\text{--}650^\circ\text{C}$ . На линейном участке кривой  $\Delta L/L_0(T)$  в диапазоне  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  определена средняя величина коэффициента линейного термического расширения материалов  $\alpha_t \sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (табл. 2). Некоторое отклонение  $\alpha_t$  для ряда образцов, полученных при недостатке топлива ( $G/N = 0.2$ ) связано, по-видимому, с локальной неоднородностью состава, влияющей на характер спекания материалов. В целом, величины  $T_{\text{sinter}}$  и  $\alpha_t$  сопоставимы с аналогичными для ортоферрита висмута, полученного твердофазным синтезом [40].

Описаны особенности формирования нанокристаллов в системе  $\text{BiFeO}_3\text{--CaFeO}_{3-\delta}$  в зависимости от состава и соотношения  $G/N$  в исходной смеси.

Установлено, что изоморфная емкость твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ограничена значением  $x \sim 0.56$ . Получены нанокристаллические порошки с размерами кристаллитов 20–45 нм. Показано, что активное формирование фаз происходит при температуре, сопоставимой с плавлением поверхностных (неавтономных) фаз. Обнаружены различные железосодержащие фазы, количество которых зависит от состава реакционной системы и условий синтеза. Изучен характер спекания материалов, определены температуры активации спекания зерен и коэффициенты термического расширения материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и глицин в соотношении, задаваемом формулой  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ).

Для приготовления исходных смесей нитраты растворяли в 100 мл дистиллированной воды с добавлением 10 мл 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . В полученный раствор добавляли при постоянном перемешивании глицин, смесь термостатировали при  $170^\circ\text{C}$  до изменения окраски вследствие комплексообразования. Соотношение числа молей восстановителя (глицина  $G$ ) и окислителя (нитрат-ионов  $N$ , входящих в состав солей) изменяли  $G/N = 0.2, 0.3, 0.6$ . При этом соотношение  $G/N = 0.6$  соответствует стехиометрии окислительно-восстановительной реакции горения глицина, а при  $G/N < 0.6$  состав содержит недостаток топливного компонента. Полученный раствор выпаривали и нагревали до самовоспламенения. Температуру горения смеси контролировали пирометром (Meterk WT900). Продукты горения термообработывали в режиме нагрев–изотермическая выдержка при  $350^\circ\text{C}$  с последующим повышением температуры до  $550^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии и элементного энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Фазовый состав устанавливали по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием

дифрактометров XRD-7000 Shimadzu и Rigaku SmartLab 3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение). Средний размер кристаллитов определяли по ширине дифракционных пиков (по формуле Шеррера). Величину удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  порошков устанавливали методом Брунауэра–Эммета–Теллера путем измерения изотерм адсорбции азота при  $77\text{ K}$  с помощью системы ASAP 2020 Micromeritics. Пикнометрическую плотность образцов определяли методом гелиевой пикнометрии на приборе Ultra Pycnometer 1000 Quanta Chrome. По данным об удельной поверхности и пикнометрической плотности образцов рассчитывали размер частиц  $D$  в предположении их сферической формы. Мёссбауэровское исследование образцов выполняли на спектрометре WISSEL в геометрии на поглощение при комнатной температуре (источник –  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия, величины изомерных сдвигов IS приведены относительно IS  $\alpha$ -Fe).

Рентгенодифракционное исследование образцов выполнено в Инжиниринговом центре Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Усп. хим. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211; Akbashev A.R., Kaul A.R. // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. N 12. P. 1159. doi 10.1070/RC2011v080n12ABEH004239
2. Wu J., Fan Zh., Xiao D., Zhu J., Wang J. // Progr. Mat. Sci. 2016. Vol. 84. P. 335. doi 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001
3. Fisher P., Polomska M., Sosnowska I., Szymanski M. // J. Phys. (C). 1980. Vol. 13. P. 1931. doi 10.1088/0022-3719/13/10/012
4. Kodama R.H. // J. Magn. Magn. Mat. 1999. Vol. 200. P. 359. doi 10.1016/S0304-8853(99)00347-9
5. Ortiz-Quinonez J.L., Diaz D., Zumeta-Dube I., Arriola-Santamaria H., Betancourt I., Santiago-Jacinto P., Nava-Etzana N. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 10306. doi 10.1021/ic400627c
6. Arya G., Kotnala R.K., Negi N.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. N 5. P. 1475. doi 10.1111/jace.12782

7. Kozakov A.T., Kochur A.G., Torgashev V.I., Googlev K.A., Kubrin S.P., Trotsenko V.G., Bush A.A., Nikolskii A.V. // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 664. P. 392. doi 10.1016/j.jallcom.2015.12.241
8. Gao N., Quan C., Mao Y., Han Y., Wu Z., Mao W., Zhang J., Yang J., Li X., Huang W. // *Physica (B)*. 2016. Vol. 481. P. 45. doi 10.1016/j.physb.2015.10.019
9. Khomchenko V.A., Korciewicz M., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Vieira J.M., Kholkin A.L. // *J. Phys. (D)*. 2008. Vol. 41. N 10. P. 102. doi 10.1088/0022-3727/41/10/102003
10. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 17. P. 20906. doi 10.1016/j.ceramint.2018.08.097
11. Xian H., Tang L., Mao Z., Zhang J., Chen X. // *Solid State Commun.* 2019. Vol. 287. P. 54. doi 10.1016/j.ssc.2018.09.009
12. Mansour S.F., Abu-Elsaad N.I., Elmosalam T.A. // *Canad. J. Phys.* 2014. Vol. 92. N 5. P. 389. doi 10.1139/cjp-2012-0282
13. Троянчук И.О., Карпинский Д.В., Бушинский М.В., Прохненко О., Копцевич М., Шимчак Р., Пиетоса Я. // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 134. № 1. P. 105; Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinskii M.V., Prokhnenko O., Korciewicz M., Szymczak R., Pietosa J. // *J. Exp. Theor. Phys.* 2008. Vol. 107. N 1. P. 83. doi 10.1134/S106377610807008X
14. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Vieira J.M., Li J., Kholkin A.L., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Maglione M. // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. N 2. P. 024105. doi 10.1063/1.2836802
15. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Bdikin I.K. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. N 26 P. doi 10.1063/1.3058708
16. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Korciewicz M., Maglione M., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Rubinger R.M., Sobolev N.A., Vieira J.M., Kholkin A.L. // *J. Magn. Magnet. Mat.* 2009. Vol. 321. N 11. P. 1692. doi 10.1016/j.jmmm.2009.02.008
17. Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К., Соколов В.В., Данилович Д.П., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В. // *ЖОХ*. 2017. Т.87. № 11. С. 1761; Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Bachina A.K., Sokolov V.V., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N. 11. P. 2507. doi 10.1134/S1070363217110019
18. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699; Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 10. P. 2139. doi 10.1134/S1070363218100183
19. Popkov V.I., Almjasheva O.V. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. Vol. 5. N 5. P. 703.
20. Нгуен А.Т., Солодухин Д.О., Демидова С.Ю., Альмяшева О.В., Миттова И.Я. // *ЖНХ*. 2014. Т. 59. № 2. С. 166; Nguyen A.T., Mittova I.Ya., Solodukhin D.O., Al'myasheva O.V., Mittova V.O., Demidova S.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. N 2. P. 40. doi 10.1134/S0036023614020156
21. Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альмяшева О.В. // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. № 11. С. 1766; Nguen A.T., Mittova I.Ya. Al'myasheva O.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. N 11. P. 1915. doi 10.1134/S1070427209110020
22. Попков В.И., Тугова Е.А., Бачина А.К., Альмяшева О.В. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 11. С. 1771; Popkov V.I., Tugova E.A., Bachina A.K., Almjasheva O.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 11. P. 1771. doi 10.1134/S1070363217110020
23. Kofenstein R. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 590. P. 324. doi 10.1016/j.jallcom.2013.12.120
24. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Ugol'kov V.L., Panchuk V.V., Semenov V.G., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // *J. Nanopart. Res.* 2018. Vol. 20. N 2. P.17. doi 10.1007/s11051-018-4125-6
25. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // *ЖОХ* 2016. Т. 86. № 10. С.1605; Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 10. P. 2256. doi 10.1134/S1070363216100030
26. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., Sokolov V.V., Gusarov V.V. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2015. Vol. 6. N 6. P. 866. doi 10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874
27. Карпов О.Н., Томкович М.В., Тугова Е.А. // *ЖОХ* 2018. Т. 88. № 10. С. 1692; Karpov O.N., Tomkovich M.V., Tugova E.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 10. P. 2128. doi 10.1134/S1070363218100171
28. Гимазтдинова М.М., Тугова Е.А., Томкович М.В., Попков В.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 3. С. 422; Gimaztdinova M.M., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Popkov V.I.



- // Condensed Matter. Interphases. 2016. Vol. 18. N 3. P. 422. doi 10.17308/kcmf.2016.18/152
29. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2017. Vol. 8. N 4. P. 476. doi 10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502
30. *Aruna S.T., Mukasyan A.S.* // *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 2008. Vol. 12. P. 44. doi 10.1016/j.cossms.2008.12.002
31. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2013. Vol. 4. N 5. P. 696.
32. *Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 12. С. 1999; *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 12. P. 2251. doi 10.1134/S1070363213120049
33. *Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Гусаров В.В.* // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. № 5. С. 710; *Almjasheva O.V., Smirnov A.V., Fedorov B.A., Tomkovich M.V., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 5. P. 804. doi 10.1134/S1070363214050028
34. *Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* // *Докл. АН.* 2014. Т. 456. № 2. С. 171; *Smirnov A.V., Fedorov B.A., Tomkovich M.V., Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* // *Doklady Phys. Chem.* 2014. Vol. 456. N 1. P. 71. doi 10.1134/S0012501614050042
35. *Almjasheva O.V., Krasilin A.A., Gusarov V.V.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. Vol. 9. N 4. P. 568. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-4-568-572
36. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. (A).* 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
37. *Hirabayashi D., Yoshikawa T., Mochizuki K., Suzuki K., Sakai Y.* // *Catal. Lett.* 2006. Vol. 110. P. 155. doi 10.1007/s10562-006-0104-0
38. *Gusarov V.V.* // *Thermochim. Acta.* 1995. Vol. 256. N 2. P. 1959467. doi 10.1016/0040-6031(94)01993-Q
39. *Kovalenko A.N., Tugova E.A.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. Vol. 9. N 5. P. 641. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662
40. *Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В.* // *Физ. хим. стекл.* 2007. Т.33. № 6. С. 608; *Lomanova N.A., Ugolkov V.L., Gusarov V.V.* // *Glass Phys. Chem.* 2007. Vol. 33. N 6. P. 608. doi 10.1134/S1087659607060120

## Formation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Nanocrystals under the Glycine-Nitrate Combustion Conditions

N. A. Lomanova<sup>a, \*</sup>, M. V. Tomkovich<sup>a</sup>, A. V. Osipov<sup>b</sup>, V. L. Ugolkov<sup>b</sup>,  
D. P. Danilovich<sup>c</sup>, V. V. Panchuk<sup>c, d</sup>, V. G. Semenov<sup>d, e</sup>, and V. V. Gusarov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ioffe Institute, ul. Polytechnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

<sup>b</sup> I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

<sup>d</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>e</sup> Institute of Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

Received April 10, 2019; revised April 10, 2019; accepted April 15, 2019

The features of the formation of nanocrystals in the  $\text{BiFeO}_3\text{--CaFeO}_3$  system under conditions of glycine nitrate combustion were studied. The crystallite size of solid solutions based on bismuth orthoferrite (20–45 nm) and the particles consisting of them depends on the calcium content. The formation processes are activated in the temperature range corresponding to the melting of the surface (non-autonomous) phase.

**Keywords:** perovskites, formation mechanism, glycine-nitrate combustion, Mössbauer spectroscopy