

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 544.015.4

ТРАНСФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ПРИ ОТЖИГЕ

© 2020 г. Н. И. Снегирёв^{1,*}, И. С. Любутин¹, А. Г. Куликов¹, С. В. Ягупов², К. А. Селезнева²,
Ю. А. Могиленец², М. Б. Стругацкий²

¹Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского,
Симферополь, Крым, Россия

*E-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 20.12.2019 г.

Методами оптической микроскопии и рентгеновского фазового анализа исследованы монокристаллические образцы FeVO_3 , GaVO_3 и $\text{Fe}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{VO}_3$, подвергнутые высокотемпературному отжигу. Установлено, что характер структурных трансформаций при воздействии высоких температур различен для “чистых” фаз (FeVO_3 , GaVO_3) и кристаллов смешанного состава $\text{Fe}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{VO}_3$.

DOI: 10.31857/S0023476120040219

ВВЕДЕНИЕ

Тригональные кристаллы бората железа FeVO_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$) обладают уникальным набором магнитных, оптических, акустических и резонансных свойств [1], на их основе могут быть созданы магнитооптические и магнитоакустические преобразователи, приборы для измерения сверхслабых магнитных полей, температуры и давления [1–4]. Диамагнитное “разбавление” подрешетки железа ионами галлия позволяет синтезировать кристаллы с варьируемыми и заданными свойствами и существенно расширить области их практического приложения [5]. В частности, изменение концентрации диамагнитной примеси Ga в кристаллах железо-галлиевых боратов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ позволяет понижать точку магнитного перехода, что может привести к улучшению эксплуатационных параметров кристаллов при их использовании в качестве монохроматоров в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов [5, 6].

Значительный интерес кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ представляют также в качестве модельного объекта для фундаментальных исследований в области физики твердого тела и магнетизма, позволяющего изучать отдельные механизмы формирования внутрикристаллических полей [7]. Известно, что в результате высокотемпературного отжига кристаллов возможны структурные превращения с образованием новых фаз. В частности, в [8] были исследованы фазовый состав и

границы структурной стабильности монокристаллов FeVO_3 , отожженных при различных температурах. Подобные исследования проведены и на поликристаллических образцах [9–11]. Установлена перекристаллизация “чистого” бората железа FeVO_3 при воздействии высоких температур в фазу гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8–11]. Кроме того, при определенных условиях отжига обнаруживаются следы фазы Fe_3VO_6 [8, 11], которая, по всей вероятности, может возникнуть в процессе охлаждения компонентов разложения (Fe_2O_3 и V_2O_5) исходного кристалла [12].

В этой связи большой интерес представляет изучение влияния высокотемпературного отжига на фазовый состав монокристаллов с различной степенью изоморфного замещения. Цель настоящей работы – проведение серии экспериментов по отжигу железо-галлиевых боратов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) и исследование полученных образцов методами оптической микроскопии и рентгеновского фазового анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в экспериментах монокристаллы FeVO_3 и GaVO_3 , а также кристаллы смешанного состава $\text{Fe}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{VO}_3$ были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве по технологии, развитой в [7, 13], в Лаборатории роста кристаллов Крымского федерального университета. Образцы представляли

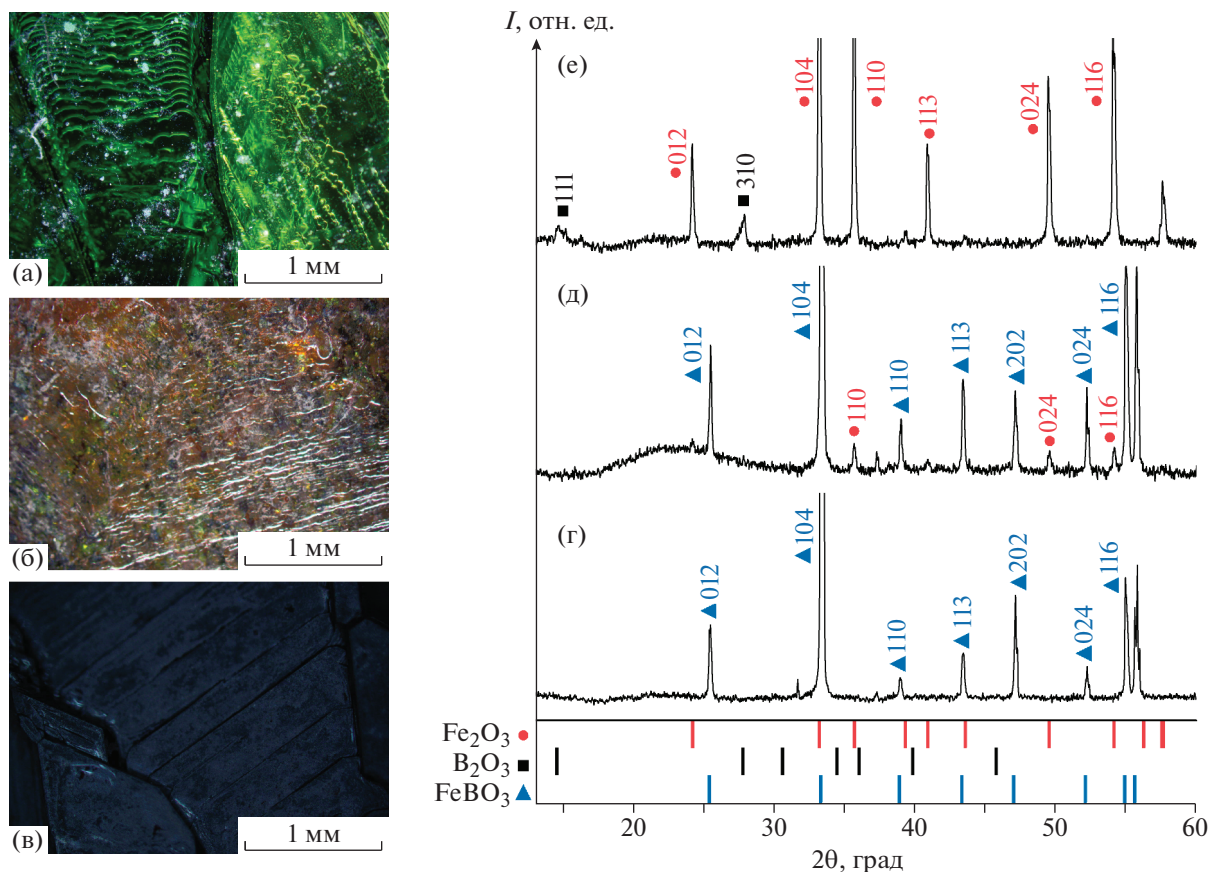


Рис. 1. Микрофотографии (а–в) и рентгеновские дифрактограммы (г–е) кристаллов FeBO₃ до отжига (а, г), а также отожженных в течение 4 ч при 800 (б, д) и 1000°С (в, е).

собой тонкие пластины, плоскости которых совпадают с плоскостью *ab* кристаллов. Толщина пластин составляла около 150 мкм, а характерный размер в базисной плоскости около 5 мм [7].

Отжиг проводили в воздушной среде. Монокристаллические образцы каждого состава (около 15 мг) на сапфировой подложке помещали в безградиентную зону шахты муфельной печи LOIPLF-7. Для контроля температуры в шахту печи была введена дополнительная S-термопара, спай которой располагался непосредственно рядом с исследуемыми образцами. Погрешность в определении температуры при нагреве до 1000°С составила не более ±2.5°С. Температурный режим в печи обеспечивал нагрев со скоростью 350 град/ч, изотермическое выдерживание при заданной температуре (800 и 1000°С) в течение 4 ч. Затем печь выключали и охлаждали до комнатной температуры.

Изображения поверхности образцов до и после отжига получены с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 в режиме темного поля. Для рентгеновских исследований образцы перемальвали в агатовой ступке. Фазовый состав определяли на дифрактометре Rigaku MiniFlex

600 (CuK_α-излучение). Обработку порошковых дифрактограмм проводили с помощью программ Match! и FullProf. Экспериментальные кривые аппроксимировали суммарным профилем интенсивностей отражений от обнаруженных фаз. Количественное соотношение различных фаз определяли методом Ритвелда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, в [8] исследовано влияние высокотемпературного отжига на структуру кристаллов FeBO₃ при времени отжига 15–30 мин. В настоящей работе время изотермического выдерживания кристаллов FeBO₃ было увеличено до 4 ч и проведено сравнение результатов с режимами, использованными в [8].

На рис. 1 приведены микрофотографии исходных кристаллов FeBO₃, а также после отжига при 800 и 1000°С. Изменения поверхности монокристалла бората железа при отжиге, как было ранее установлено, связаны с образованием новых кристаллических фаз [8]. Из рис. 1д видно, что на рентгеновских дифрактограммах образца после

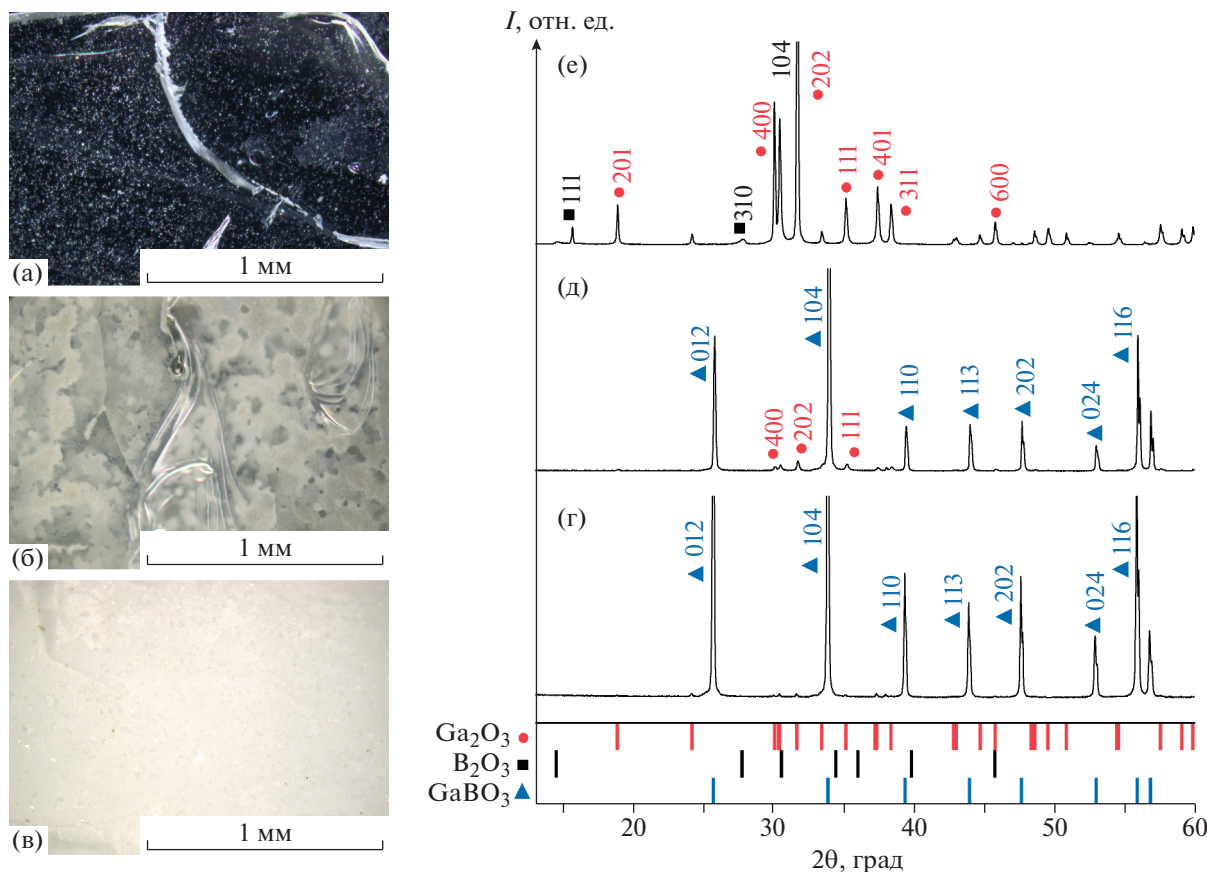


Рис. 2. Микрофотографии (а–в) и рентгеновские дифрактограммы (г–е) кристаллов GaBO_3 до отжига (а, г), а также отожженных в течение 4 ч при 800 (б, д) и 1000°C (в, е).

отжига при температуре 800°C наряду с рефлексами фазы FeVO_3 появляются новые рефлексы при углах $2\theta = 35.68^\circ, 49.58^\circ, 54.18^\circ$, соответствующие отражениям от плоскостей (110), (024), (116) фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) [14, 15]. Расчет методом Ритвельда показал, что концентрация новой фазы в этом образце составляет 10.1 мас. %. После отжига образца FeVO_3 при 1000°C фаза бората железа полностью исчезает, и преобладающей новой фазой является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1е). Кроме того, обнаружены рефлексы при $2\theta = 24.18^\circ, 33.25^\circ, 35.68^\circ$, которые могут быть связаны с наличием в образце кубической модификации V_2O_3 , описанной в [16]. Трансформация кристаллических фаз в FeVO_3 связана с потерей оксида бора при воздействии высоких температур. Как было показано в [8], такой процесс начинается на поверхности и распространяется вглубь кристалла. Характер трансформаций определяется не только температурой, но и временем изотермического выдерживания.

Изначально прозрачные монокристаллы бората галлия GaBO_3 после отжига приобретали “молочный” цвет (рис. 1). Данные рентгеновского

анализа показывают, что при отжиге происходит постепенная перекристаллизация образца GaBO_3 в моноклинную фазу оксида галлия $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $C2/m$). Как видно из рис. 2д, на дифрактограмме GaBO_3 , отожженного при 800°C, кроме рефлексов исходной фазы присутствуют отражения при брэгговских углах $2\theta = 30.11^\circ, 31.75^\circ, 35.27^\circ$, соответствующие плоскостям (400), (202), (111) фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [17]. Содержание фаз GaBO_3 и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в образце, отожженном при 800°C, составляет 93.4 и 6.6 мас. % соответственно. После отжига при 1000°C кристалл GaBO_3 полностью трансформируется в фазу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, также наблюдаются следы фазы V_2O_3 (рис. 2е). Отметим, что наличие следовых концентраций оксида галлия (0.6 мас. %) в неотожженном образце связано с возможными остатками компонентов раствора-расплава на поверхности монокристаллов.

Как видно из рис. 3, на поверхности кристалла $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ после отжига при 800°C остаются единичные участки, характерные для исходного неотожженного кристалла. При более высоких температурах отжига изменение морфологии охватывает всю поверхность образца. На рентге-

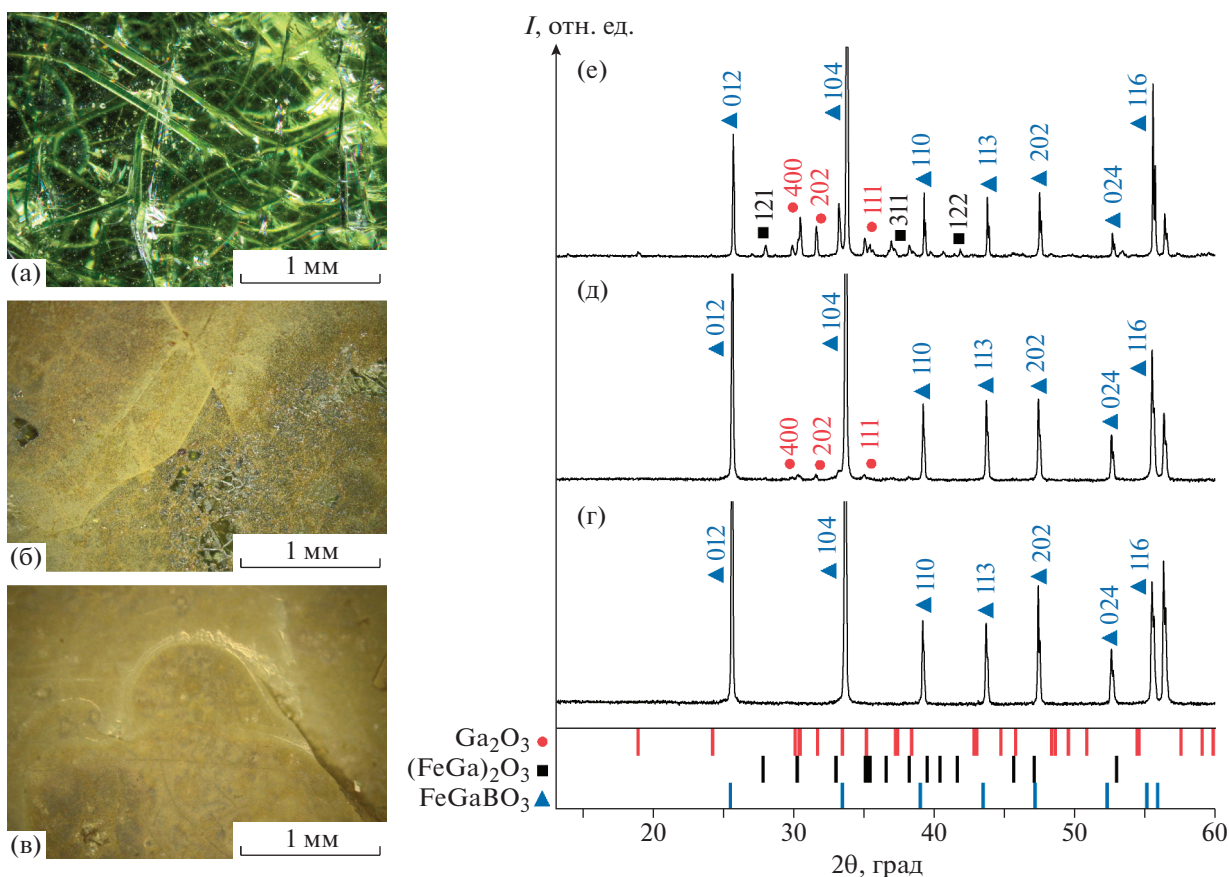


Рис. 3. Микрофотографии (а–в) и рентгеновские дифрактограммы (г–е) кристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ до отжига (а, г), а также отожженных в течение 4 ч при 800 (б, д) и 1000°C (в, е).

новской дифрактограмме образца $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$, отожженного при 800°C (рис. 3д), появляются рефлексы при $2\theta = 30.11^\circ, 31.75^\circ, 35.27^\circ$, характерные для фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [17]. Концентрация этой фазы, согласно расчетам методом Ритвельда, составляет 4.5 мас. %. На дифрактограмме образца $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$, отожженного при 1000°C, наиболее интенсивные отражения принадлежат исходной фазе (рис. 3е). Также присутствуют отражения при углах $2\theta = 30.11^\circ, 31.75^\circ, 35.27^\circ$, отвечающие плоскостям (400), (202), (111) фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, которые наблюдались после отжига при 800°C. Кроме того, на дифрактограмме появились новые рефлексы при углах $2\theta = 27.98^\circ, 36.95^\circ, 41.86^\circ$, которые соответствуют плоскостям (121), (311), (122), характерным для моноклинной фазы (пр. гр. $Pc2_1n$) смешанного оксида $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$ [18, 19]. По оценкам содержание фаз $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$ в этом образце составляет 17.1 и 22.4 мас. % соответственно.

Таким образом, полученные результаты указывают, что кристаллы смешанного состава $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ демонстрируют большую устойчивость к воздействию высоких температур по срав-

нению с кристаллами FeVO_3 и GaVO_3 . Так, после отжига при температуре 1000°C в образце $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ содержится 60.4 мас. % исходной фазы, в то время как отжиг кристаллов FeVO_3 и GaVO_3 в аналогичных режимах инициирует их полную трансформацию в другие кристаллические фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментов по отжигу монокристаллов серии $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ установлено, что в кристаллах FeVO_3 и GaVO_3 воздействие высоких температур приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ соответственно. Отжиг образцов $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ приводит к их трансформации в новые фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$. Следует отметить большую устойчивость кристаллов смешанного состава к воздействию высоких температур.

Авторы выражают благодарность А.Г. Ивановой и Е.С. Смирновой (ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за рекомендации по обработке рентгеновских данных.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в части экспериментов по отжигу монокристаллов (проект № 18-32-00210 “мол_а”) и в части синтеза образцов (проект № 19-29-12016-мк). Рентгеновские исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diehl R., Jantz W., Nolang B.I., Wettling W. // *Current Topics Mater. Sci.* 1984. V. 11. P. 241.
2. Maksimova E.M., Nauhatsky I.A., Strugatsky M.B. // *Functional Mater.* 2008. V. 15. P. 244.
3. Strugatsky M.B., Skibinsky K.M., Tarakanov V.V., Khizhny V.I. // *Functional Mater.* 2002. V. 9. P. 68.
4. Mashkovich E.A., Grishunin K.A., Mikhaylovskiy R.V. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 123. P. 157202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.157202>
5. Seleznyova K., Strugatsky M., Yagupov S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 223905. <https://doi.org/10.1063/1.5095753>
6. Snegirev N., Mogilenec Y., Seleznyova K. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012048>.
7. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K. et al. // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 121. P. 179. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9404-9>
8. Yagupov S.V., Snegirev N.I., Seleznyova K.A. et al. // *Tech. Phys.* 2019. V. 64. P. 1161. <https://doi.org/10.1134/S1063784219080243>
9. Зверева П.И., Духовская Е.Л., Сапожников Ю.Л. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1975. Т. 11. С. 282.
10. Joubert J.C., Shirk T., White W.B., Roy R. // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 671. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90116-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90116-5)
11. Biryukov Y.P., Filatov S.K., Vagizov F.G. et al. // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. P. 1980. <https://doi.org/10.1134/S0022476618080309>
12. Makram H., Tournon L., Loriers J. // *J. Cryst. Growth.* 1972. V. 13. P. 595. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90522-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90522-2)
13. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K. et al. // *Cryst. Growth Design.* 2018. V. 18. P. 7435. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01128>
14. Perkins D.A., Atfield J.P. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991. V. 4. P. 229. <https://doi.org/10.1039/C39910000229>
15. Maslen E.N., Streltsov V.A., Streltsova N.R., Ishizawa N. // *Acta Cryst. B.* 1994. V. 50. P. 435. <https://doi.org/10.1107/S0108768194002284>
16. Rizzo H.F. // *Boron Synthesis, Structure, and Properties.* 1960. P. 175. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6572-1_21
17. Åhman J., Svensson G., Albertsson J. // *Acta Cryst. C.* 1996. V. 52. P. 1336. <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>
18. Bakr M.M., Senyshyn A., Ehrenberg H., Fuess H.J. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 492. P. L20. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.099>
19. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 3957. <https://doi.org/10.1063/1.1695868>