

УДК 544.015.4

ПОЛИЭДР ГРАНАТА В ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ТЕТРАЭДРЕ $Y_2O_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3$

© 2019 г. Г. Д. Нипан¹, *, М. Н. Смирнова¹, Г. Е. Никифорова¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.01.2019 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

На основании данных рентгенофазового анализа построен полиэдр граната $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ (18-вершинный 11-гранник) в изобарно-изотермическом концентрационном тетраэдре $Y_2O_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3$. Установлены 9 кристаллических фаз, с которыми гранат участвует в многофазных равновесиях. Особое внимание уделено равновесиям граната и перовскита.

Ключевые слова: гранат, концентрационный тетраэдр, область гомогенности, замещения катионов

DOI: 10.1134/S0002337X19090100

ВВЕДЕНИЕ

Идея двойного замещения в иттриевом феррит–гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ связана с созданием монокристаллических пленок, содержащих магнитооптически активный катион Bi^{3+} , который обладает большим радиусом. Для компенсации разрушающего действия большого катиона на гранатовую структуру и сохранения однофазности пленки одновременно с Bi^{3+} вводится Ga^{3+} – катион с малым радиусом [1]. Несмотря на то что существующие физические и химические методы позволяют получать метастабильные гранатовые пленки с различными соотношениями $Y : Bi : Fe : Ga$ [2], возникает проблема их температурной, барической и временной стабильности и, в конечном итоге, возможности их использования в магнитооптических устройствах.

Систематические исследования стабильных поликристаллов $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ со структурой граната в рамках сечения $Y_3Fe_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}-Bi_3Ga_5O_{12}-Bi_3Fe_5O_{12}$ (диаграмма Йенеке) показывают, что предельное содержание Bi по отношению ко всем катионам $\sim 18.75\%$ достигается, если соотношение $Fe : Ga$ находится в интервале 0.43–1.0 [3, 4]. При анализе образцов из гексагона $Ga_2O_3-(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}-Fe_2O_3$ определена область гомогенности граната в системе $Y_2O_3-Ga_2O_3-Fe_2O_3$ и на секущей плоскости 6.25 мол. % Bi_2O_3 [5]. В равновесии с гранатом, в отсутствие расплава, находятся девять кристаллических фаз на основе Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , $Y_xBi_{1-x}O_3$ [6], $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ [7], $Bi_{25}(Fe,Ga)O_{40}$, $Bi_2(Fe,Ga)_4O_9$ [8], орторомби-

ческого $YFeO_3$ [9] и ромбоэдрического $BiFeO_3$ [10–13], которые определяют пограничные составы граната, и, соответственно, оказывают влияние на его свойства.

В настоящей работе исследованы равновесия гранат–перовскит в системе $YFeO_3-BiFeO_3$ и построен фазовый объем граната в концентрационном тетраэдре $Y_2O_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3$ при давлении кислорода 21 кПа и температуре 760°C. Выбор такого режима термической обработки обусловлен значительным увеличением летучести Bi_2O_3 при плавлении [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов использовался метод сжигания геля – эффективный способ получения сложных металл-оксидов [15]. Исходные водные растворы нитратов иттрия, висмута, железа и галлия для синтеза порошкообразных замещенных гранатов готовили растворением стехиометрических количеств 3-водного карбоната иттрия (“х. ч.”), оксида висмута (“ч.”), карбонильного железа (“ос. ч.”), металлического галлия (“х. ч.”) в разбавленной (1 : 3) азотной кислоте. К полученному раствору добавляли PVA в расчете 0.12/п моля $(CH_2CHOH)_n$ на 0.01 моля феррита, а также нитрат аммония (NH_4NO_3) квалификации “ч. д. а.” в количестве 0.12 моля на 0.01 моля феррита.

Реакционные смеси упаривали в открытой фарфоровой чаше (80–100°C) при постоянном перемешивании до состояния гелей. При дальнейшем

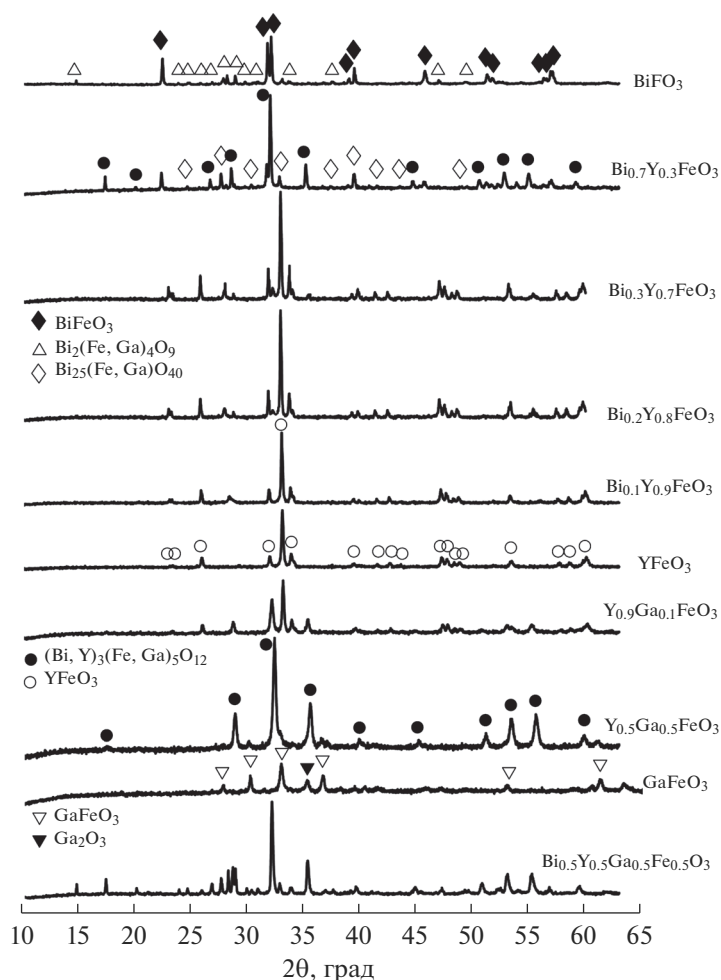


Рис. 1. Дифрактограммы образцов номинального состава $M\text{FeO}_3$ системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$.

увеличении температуры происходило плавное беспламенное горение геля в самоподдерживающемся режиме (“тление”) с образованием порошкообразных ксерогелей. Такой характер горения обусловлен оптимальным соотношением PVA и NH_4NO_3 и безопасен при его использовании в лабораторных условиях.

После охлаждения ксерогели перетирались с помощью шаровой мельницы и отжигались при температуре 760°C (6 ч) в муфельной лабораторной печи.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета для анализа рентгеновских данных DIFFRAC.EVA. Средний диаметр кристаллитов рассчитывался с использованием формулы Селякова–Шеррера и составил $\sim 25\text{--}30$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение фазовых составов системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ при сохранении номинального перовскитного состава $M\text{FeO}_3$ представлено с помощью дифрактограмм на рис. 1. Бесприемный стехиометрический BiFeO_3 с ромбоэдрической структурой сложно получить [10, 12], и в нашем случае образовались примеси муллита $\text{Bi}_2(\text{Fe, Ga})_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}(\text{Fe, Ga})\text{O}_{40}$. При замещении висмута на иттрий до $\text{Bi}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{FeO}_3$, наряду с BiFeO_3 , образуется гранат, увеличивается содержание силленита, а муллит исчезает. Дальнейшее введение иттрия — $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{FeO}_3$ — приводит к образованию YFeO_3 с орторомбической структурой, содержание граната, сосуществующего с силленитом, значительно снижается, муллит не образуется. При незначительном замещении в YFeO_3 иттрия на галлий — $\text{Y}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{FeO}_3$, кроме орторомбического перовскита, образуется гранат, а для состава $\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{FeO}_3$ гранат становится основной

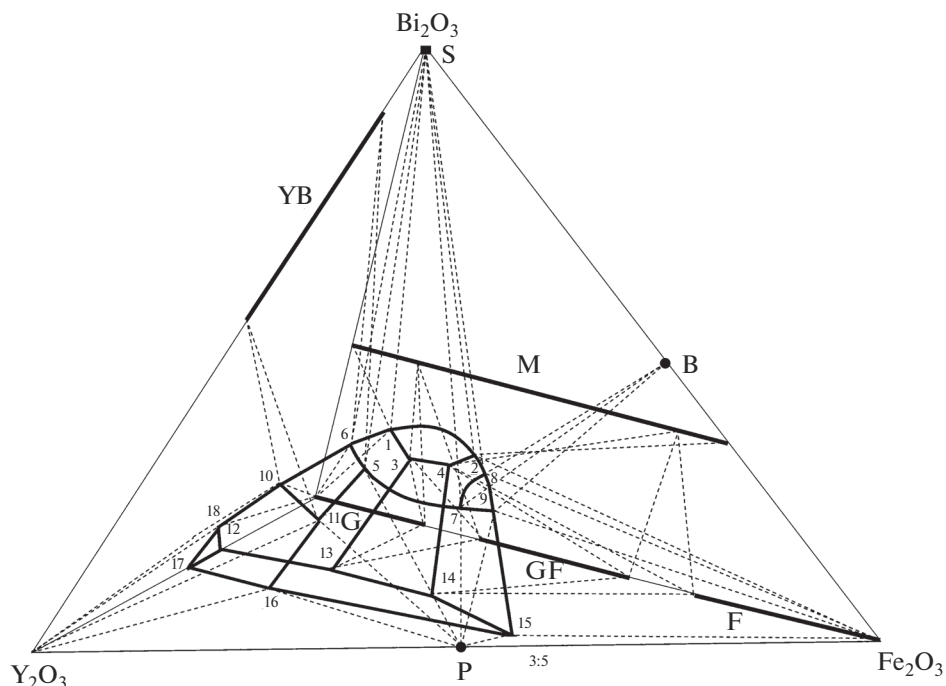


Рис. 2. Полиэдр граната в концентрационном изобарно-изотермическом тетраэдре Y_2O_3 – Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 . Условные обозначения: $Bi_{25}(Fe,Ga)O_{40}$ – S, $Bi_2(Fe,Ga)_4O_9$ – M, $Y_xBi_{1-x}O_3$ – YB, $Ga_xFe_{1-x}O_3$ – GF, Ga_2O_3 – G, Fe_2O_3 – F, $YFeO_3$ – P и $BiFeO_3$ – B.

фазой с небольшим включением $GaFeO_3$. Кристаллизация $GaFeO_3$ при температуре $760^\circ C$ происходит медленно, и дифрактограмма на рис. 1 приведена для образца, отожженного при $900^\circ C$. Образец с перовскитным номинальным составом $Bi_{0.5}Y_{0.5}Ga_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ содержит преимущественно гранат.

Приведенный результат в сочетании с результатами, полученными ранее [3–5], позволили построить концентрационный полиэдр граната в тетраэдре составов Y_2O_3 – Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 (рис. 2). Полиэдр представляет собой 18-вершинный 11-гранник (рис. 2), его основание принадлежит треугольнику составов системы Y_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 [16].

Одиннадцать вершин (1–11) (рис. 2) отвечают составам граната $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ в четырехфазных равновесиях (табл. 1), а еще семь вершин (12–18) являются результатом пересечения полиэдра с гранями Y_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 и Y_2O_3 – Bi_2O_3 – Ga_2O_3 . Из 27 ребер трехфазные равновесия представляют 19 (табл. 1), 8 ребер – результат пересечения полиэдра с гранями тетраэдра. Гранат участвует в девяти двухфазных равновесиях (табл. 1), чему соответствуют 9 граней, а еще 2 грани – результат пересечения полиэдра с тетраэдром. В равновесиях с гранатом (Gr) участвует оксид иттрия Y_2O_3

(Y) и твердые растворы на основе: силленита $Bi_{25}(Fe,Ga)O_{40}$ (S), муллита $Bi_2(Fe,Ga)_4O_9$ (M), висмутата иттрия $Y_xBi_{1-x}O_3$ (YB), феррита галлия $Ga_xFe_{1-x}O_3$ (GF), оксида галлия Ga_2O_3 (G), оксида железа Fe_2O_3 (F), феррита иттрия $YFeO_3$ (P) и феррита висмута $BiFeO_3$ (B). Два последних феррита часто рассматривают в рамках единого твердого раствора $Y_{1-x}Bi_xFeO_3$ с перовскитоподобной структурой, который претерпевает полиморфные превращения (тетрагональный, орторомбический, ромбоэдрический) [17].

Полиэдр гомогенности граната на рис. 2 представляет возможные вариации катионных соотношений Y : Bi : Fe : Ga для температуры $760^\circ C$ и парциального давления кислорода 21 кПа. Фазовый объем граната, пересекаясь с гранью Y_2O_3 – Bi_2O_3 – Fe_2O_3 , изменяется в зависимости от температуры отжига при твердофазном синтезе, и содержание висмута в феррит–гранатах $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ достигает величин: $x = 1.0$ при $950^\circ C$ [18], $x = 1.2$ при $900^\circ C$ [19] или $\sim 960^\circ C$ [20, 21] и $x = 1.5$ при $775^\circ C$ [22]. В отсутствие галлия гранаты $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ являются метастабильными фазами [23] с неконтролируемым катионным составом из-за летучести оксида висмута при высоких температурах.

Таблица 1. Фазовые равновесия с участием граната (Gr) (рис. 2)

Вершина	Четырехфазное равновесие
1	Gr – S – M – G
2	Gr – S – M – F
3	Gr – M – GF – G
4	Gr – M – GF – F
5	Gr – S – YB – P
6	Gr – S – YB – G
7	Gr – S – P – B
8	Gr – S – B – F
9	Gr – P – B – F
10	Gr – YB – G – Y
11	Gr – YB – P – Y
Ребро	Трехфазное равновесие
1–2	Gr – S – M
1–3	Gr – M – G
1–6	Gr – S – G
2–4	Gr – M – F
2–8	Gr – S – F
3–4	Gr – M – GF
3–13	Gr – GF – G
4–14	Gr – GF – F
5–6	Gr – S – YB
5–7	Gr – S – P
5–11	Gr – YB – P
6–10	Gr – YB – G
7–9	Gr – P – B
7–8	Gr – S – B
8–9	Gr – P – F
9–15	Gr – P – F
10–11	Gr – YB – Y
10–18	Gr – G – Y
11–16	Gr – P – Y
Грань	Двухфазное равновесие
1–2–8–7–5–6	Gr – S
7–8–9	Gr – B
1–2–4–3	Gr – M
5–6–10–11	Gr – YB
1–3–13–12–18–10–6	Gr – G
3–4–14–13	Gr – GF
2–4–14–15–9–8	Gr – F
10–11–16–17–18	Gr – Y
5–7–9–15–16–11	Gr – P

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое исследование фазовых равновесий в системе Y_2O_3 – Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 позволило установить соотношения катионов Y : Bi : Fe : Ga, при которых висмутсодержащие феррит-гранаты сохраняют стабильность, как, например, поликристаллиты состава $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ [24]. Полученный результат может быть использован для получения стабильных магнитооптических пленок с воспроизводимыми функциональными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект № 17-73-10409.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P., Maydykovskiy A.I., Levy M., Dubrovina N.V., Aktipetrov O.A. Second Harmonic Generation Study of Internally-Generated Strain in Bismuth-Substituted Iron Garnet Films // Opt. Express. 2010. V. 18. № 2. P. 1076–1084. <https://doi.org/10.1364/OE.18.001076>
2. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 320.
3. Смирнова М.Е., Нипан Г.Д., Никифорова Г.Е. Область твердого раствора $(Y_{1-x}Bi_x)_3(Fe_{1-y}Ga_y)O_{12}$ на диаграмме Йенеке // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 721–726. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070114>
4. Смирнова М.Е., Нипан Г.Д., Никифорова Г.Е. Твердый раствор со структурой граната $(Y_{1-x}Bi_x)_3Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ // ДАН. 2018. Т. 478. № 2. С. 172–174. <https://doi.org/10.7868/S0869565218020111>
5. Смирнова М.Е., Нипан Г.Д., Никифорова Г.Е. Концентрационный объем гомогенности граната в системе Ga_2O_3 – $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ – Fe_2O_3 // ДАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 303–307. <https://doi.org/10.7868/S0869565218150094>
6. Ekhilikar S., Bichile G.K. Synthesis and Structural Characterization of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and $(Bi_2O_3)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ Solid Solutions // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. № 1. P. 19–22.
7. Roulland F., Lefevre C., Thomasson A., Viart N. Study of $Ga_{(2-x)}Fe_xO_3$ Solid Solution: Optimisation of the Ceramic Processing // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 5. P. 1029–1035. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.014>
8. Giaquinta D.M., Papaefthymiou G.C., Davis W.M., Zur Loye H.-C. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Layered Bismuth Transition Metal Oxide Solid Solution $Bi_2Fe_{4-x}Ga_xO_9$ // J. Solid State Chem. 1992. V. 99. № 1. P. 120–133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90296-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90296-8)
9. Zhang Y., Yang J., Xu J., Gao Q., Hong Z. Controllable Synthesis of Hexagonal and Orthorhombic $YFeO_3$ and Their Visible-Light Photocatalytic Activities // Mater. Lett. 2012. V. 81. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.080>

10. Denisov V.M., Belousova N.V., Zhreb V.P., Denisova L.T., Skorikov V.M. Oxide Compounds of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ System I. The Obtaining and Phase Equilibriums // J. Siberian Federal University. Chem. 2012. V. 5. № 2. P. 146–167.
11. Mishra R.K., Pradhan D.K., Choudhary R.N.P., Banerjee A. Effect of Yttrium on Improvement of Dielectric Properties and Magnetic Switching Behavior in BiFeO_3 // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. 045218 (6 p). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/04/045218>
12. Lu J., Qiao L.J., Fu P.Z., Wu Y.C. Phase Equilibrium of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ Pseudo-Binary System and Growth of BiFeO_3 Single Crystal // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. № 1. P. 936–941. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.181>
13. Meera A.V., Ganesan R., Gnanakeran T. Partial phase diagram of Bi–Fe–O system and the standard molar Gibbs energy of formation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.070>
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
15. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 2. P. 1789–1795.
16. Zhuang N., Chen W., Shi L., Nie J., Hu X., Zhao B., Lin S., Chen J. A New Technique to Grow Incongruent Melting Ga:YIG Crystals: the Edge-Defined Film-Fed Growth Method // Appl. Crystallogr. 2013. V. 46. № 2. P. 746–751. <https://doi.org/10.1107/S002188981301025X>
17. Lee H., Yoon Y., Yoo H., Choi S.A., Kim K., Choi Y., Melikyan H., Ishibashi T., Friedman B., Lee K. Magnetic and FTIR Studies of $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1, 2$) Powders Prepared by the Metal Organic Decomposition Method // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 9434–9440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.005>
18. Pigošová J., Cigáň A., Maňka J. Thermal Synthesis of Bismuth-Doped Yttrium Iron Garnet for Magneto-Optical Imaging // Measur. Sci. Rev. 2008. V. 8. Sec. 3. № 5. P. 126–128. <https://doi.org/10.2478/v10048-008-0030-y>
19. Zhao H., Zhou J., Bai Y., Gui Z., Li L. Effect of Bi-Substitution on the Dielectric Properties of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 280. P. 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.03.014>
20. Jia N., Huaiwu Z., Li J., Liao Y., Jin L., Liu C., Harris V.C. Polycrystalline Bi Substituted YIG Ferrite Processed via Low Temperature Sintering // J. Alloys. Compd. 2017. V. 695. P. 931–936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.201>
21. Li H., Guo Y. Synthesis and Characterization of YIG Nanoparticles by Low Temperature Sintering // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 11. P. 9369–9374. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8968-5>
22. Amighian J., Hasanpour A., Mozaffari M. The Effect of Bi Mole Ratio on Phase Formation in $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles // Phys. Status Solidi C. 2004. V. 1. № 7. P. 1769–1771. <https://doi.org/10.1002/pssc.200304396>
23. Rehspringer J.-L., Bursik J., Niznansky D., Klarikova A. Characterisation of Bismuth-Doped Yttrium Iron Garnet Layers Prepared by Sol-Gel Process // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 211. P. 291–295. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00749-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00749-0)
24. Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V., Simonenko N.P. One-Stage Synthesis of $(\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_3(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ Garnet Using the Organometallic Gel Auto-Combustion Approach // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4509–4513. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.133>