

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ LuFe_2O_4 © Л. Б. Ведмидь^{1,2}, О. М. Федорова^{1*}, В. М. Димитров¹¹ Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург² Уральский федеральный университет, Екатеринбург

* E-mail: fom55@mail.ru, elarisa100@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 сентября 2018 г.

После доработки 22 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

В работе сообщается о синтезе при температуре 1363 К и низких давлениях кислорода мультиферроика состава LuFe_2O_4 , его кристаллической структуре и термодинамических свойствах. Для получения феррита LuFe_2O_4 использован усовершенствованный метод синтеза в контролируемой атмосфере, определен диапазон устойчивости этого соединения с изменением парциального давления кислорода в газовой атмосфере при термической обработке. При комнатной температуре образец имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}m$). Методом рентгеновской дифракции установлены структурные характеристики этого соединения, статическим методом с помощью вакуумной циркуляционной установки определены его термодинамические свойства.

Ключевые слова: мультиферроики, парциальное давление кислорода, смешанная валентность, структура, термодинамические свойства.

DOI: 10.1134/S0044461819020026

Материалы на основе оксидов переходных металлов, обладающие смешанной валентностью катионов и сочетающие в себе ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства, относят к специальному классу мультиферроиков, что обеспечивает им перспективное технологическое применение в информационных и энергосберегающих технологиях [1]. Их особенные свойства обусловлены взаимосвязью между спиновым, зарядовым и орбитальным упорядочением. Механизмы возникновения ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений этого класса соединений достаточно различаются, вплоть до взаимного исключения [2]. Для получения подобных соединений и прогнозирования их свойств необходимы сведения об условиях их существования, структурных, а также термодинамических характеристиках. В настоящее время имеются сведения о классификации по наличию соединений гомологического ряда $\text{LnFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$ в системах Ln-Fe-O (Ln — редкоземельный элемент) в температурном интервале 1423–1523 К и сообщения о некоторых фазовых диаграммах [3, 4]. В зависимости от присутствия того или иного редкоземельного иона Ln^{3+} в соединениях и термодинамических условий клас-

сификация подразделяет системы на четыре группы. Соединения LnFeO_3 , $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ синтезируют на воздухе при температурах выше 1273 К для всех Ln , гомологи LnFe_2O_4 ($\text{Ln} = \text{Y, Ho-Lu}$), $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y, Yb, Lu}$), содержащие разновалентные ионы железа Fe^{2+} , Fe^{3+} , как правило, получают в восстановительной смеси газов $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ в температурном интервале выше 1423 К [3–6]. Одним из представителей таких материалов является оксид LuFe_2O_4 . На текущий момент данные о возможности синтеза соединения LuFe_2O_4 при температурах ниже 1473 К отсутствуют. Феррит лютеция привлекает внимание исследователей тем, что в нем зарядовое упорядочение происходит при комнатной температуре, и его структура изменяется с понижением температуры [5]. В литературе имеются сведения о кристаллической структуре и физических свойствах YbFe_2O_4 [7, 8], YFe_2O_4 , ErFe_2O_4 [9], TmFe_2O_4 [10], однако данных о термодинамической стабильности этих соединений нет.

Целью нашей работы являлось выявление условий синтеза LuFe_2O_4 при температуре ниже 1423 К, получение термодинамических характеристик при пониженных давлениях кислорода и более детальное

изучение структуры в широком интервале температур. Наличие подобных сведений имеет важное значение для практического применения этого класса соединений.

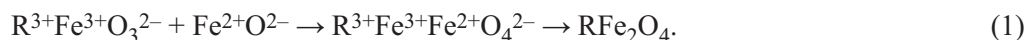
Экспериментальная часть

Для синтеза образцов LuFe_2O_4 использовали смесь из предварительно просушенных при температуре 550°C оксидов Fe_2O_3 марки ч.д.а. и Lu_2O_3 чистоты 99.9%. Эквимолярные соотношения исходных оксидов смешивали и перетирали в агатовой ступке в течение 1 ч. Из полученной смеси прессовали таблетки диаметром 10 мм на гидравлическом прессе при давлении $150 \text{ кПа}\cdot\text{см}^{-2}$ и обжигали в установке с замкнутым объемом [11], в кварцевом реакторе при $T = 1363 \text{ К}$ в газовой атмосфере с регулируемым давлением кислорода в течение 18 ч. В условиях эксперимента максимально возможная температура синтеза 1363 К обусловлена применением в качестве материала реактора кварца. Парциальное давление кислорода в газовой атмосфере устанавливается и контролируется на протяжении всего опыта с помощью кислородной ячейки, включающей кислородный датчик и кислородный насос. Управление работой кислородной ячейки производят программируемым регулятором давления кислорода. Для

формирования газовой среды использовали очищенную смесь инертного газа (Ar) и O_2 , в этом случае в результате взаимодействия образца с компонентами газовой смеси может происходить только кислородный обмен в отличие от применения смеси газов $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$, где возможно образование карбидов. Рентгенофазовый состав закаленных образцов LuFe_2O_4 выполнен на дифрактометре XRD 7000 фирмы Shimadzu ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) в диапазоне углов $10 < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.2° . Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ выполнен методом Ритвельда с использованием программного комплекса EXPGUI [12], в качестве исходной использовалась модель, описанная в работе [8]. Термическая стабильность образцов LuFe_2O_4 исследована на вакуумной циркуляционной установке статическим методом [13]. Регистрация изменения термических свойств соединений выполнена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (фирмы Netzsch). Измерения проведены в алюминиевых тиглях в атмосфере азота в температурном интервале $110-373 \text{ К}$ со скоростью нагрева $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Процесс образования соединений типа RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Dy}-\text{Lu}$) можно представить схемой



Фиксирование одного параметра — температуры при изменении другого параметра — давления кислорода при синтезе образцов позволило установить интервал стабильности соединения LuFe_2O_4 . При изменении парциального давления кислорода при температуре 1363 К выше значения $P_{\text{O}_2} = 10^{-11.24}$ атм рентгенографический анализ фиксирует наличие фаз LuFe_2O_4 , LuFeO_3 и Fe_3O_4 , применение давления кислорода ниже $P_{\text{O}_2} = 10^{-12.04}$ атм приводит к появлению наряду с основной фазой LuFe_2O_4 фаз Lu_2O_3 и FeO (рис. 1). В границах установленного интервала давлений кислорода образцы сохраняют однофазную ромбоэдрическую структуру.

Полученные однофазные образцы LuFe_2O_4 имеют ромбоэдрическую структуру и принадлежат к пространственной группе $\text{R}\bar{3}m$ в гексагональной установке, параметры элементарной ячейки $a = 3.4403(1) \text{ \AA}$, $c = 25.272(2) \text{ \AA}$ (рис. 2, а).

При охлаждении LuFe_2O_4 ниже 250 К наблюдается переход из ромбоэдрической (пр. гр. $\text{R}\bar{3}m$) в моноклинную (пр. гр. $\text{C}2/m$) структуру. На рентгенограммах этот процесс проявляется появлением пиков в ин-

тервале углов 2θ $25-28^\circ$ (рис. 2, б). Температура этого перехода по нашим данным несколько отличается от данных авторов работы [5], вероятной причиной этого может быть различие в способах получения образцов. В пространственной структуре феррита LuFe_2O_4 анионные полиэдры, в которых разупорядоченно находятся разновалентные катионы железа, образуют слой, перпендикулярные главной оси элементарной ячейки z . Катионы железа расположены внутри тригональной бипирамиды в пятикратном окружении анионов кислорода. Окружение Lu представляет собой октаэдр с шестью анионами кислорода, раздвинутыми в плоскости $x-y$, треугольные грани которого ориентированы перпендикулярно главной оси [14].

На рис. 3 представлена температурная зависимость параметров элементарной ячейки LuFe_2O_4 с ромбоэдрической структурой и длиной связей Lu–O₂ и апикальных связей Fe–O1 и Fe–O2. Из рис. 3 видно, что параметр a феррита лютетия незначительно уменьшается в интервале температур $150-210 \text{ К}$, при этом также незначительно уменьшается длина связей Fe–O1 и Fe–O2. Затем наблюдается увеличение значе-

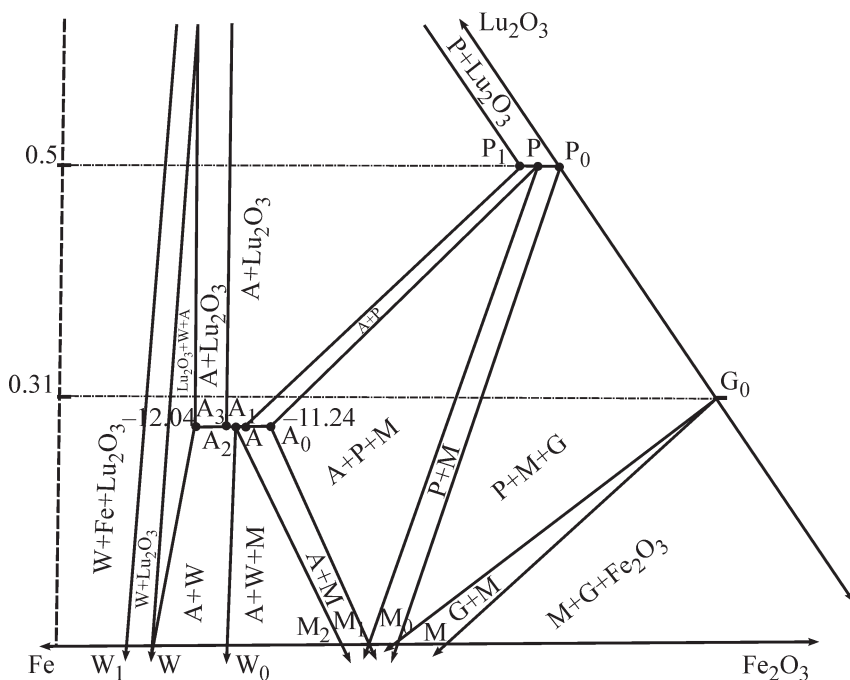


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы состояния системы Lu-Fe-O при температуре 1363 К. Обозначение фаз: А — $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, P — $\text{LuFeO}_{3\pm\delta}$, G — $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, W — FeO, М — Fe_3O_4 .

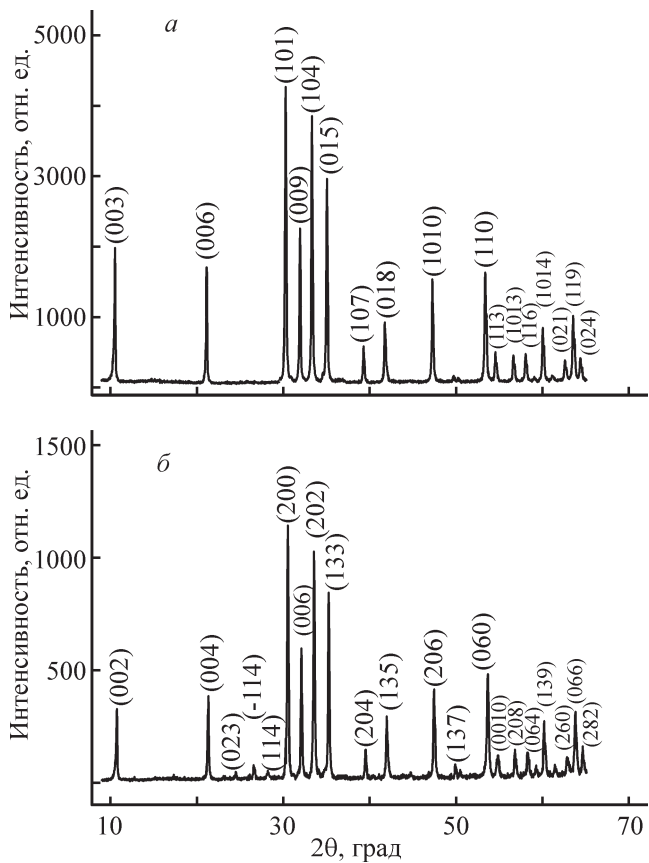


Рис. 2. Дифрактограммы образцов LuFe_2O_4 при 300 (а) и 150 К (б).

Показаны индексы Миллера для ромбоэдрической (а) и моноклинной структур (б).

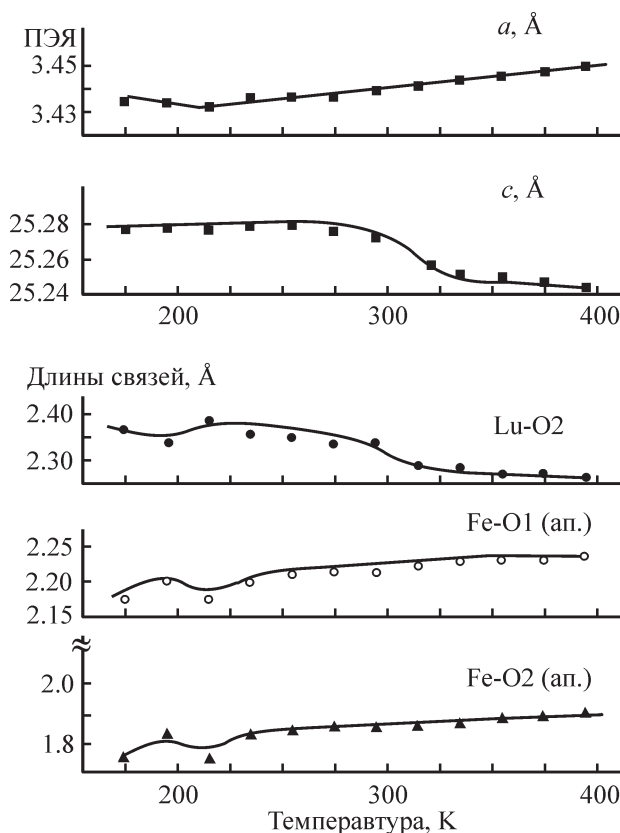
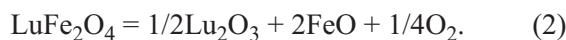


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и длины связей LuFe_2O_4 .

ния параметра a , вплоть до температуры 400 К. Этот рост объясняется тепловым расширением образца.

Параметр c остается практически неизменным при температурах от 150 до 290 К, а затем резко уменьшается в интервале температур 295–313 К. Такое поведение параметра c коррелирует с поведением длины связи Lu–O2. В этом же интервале на кривой ДСК наблюдается минимум. Уменьшение параметров с феррита лютеция при 310 К, а также эндотермический эффект на кривой ДСК в этом же температурном интервале может свидетельствовать о зарядовом упорядочении в LuFe₂O₄. Эта температура совпадает с данными [5], в которой зарядовое упорядочение в этом материале было подтверждено методом нейтронографии. Второй эндотермический эффект при температуре 242.5 К связан со структурным переходом из пр. гр. R $\bar{3}m$ в C2/m (рис. 4).

Для установления фазовых равновесий и получения для них температурных зависимостей равновесного парциального давления кислорода изучен процесс диссоциации соединения LuFe₂O₄ с помощью вакуумной циркуляционной установки в интервале температур 990–1190 К. В условиях эксперимента под воздействием пониженного давления кислорода $P_{O_2} = 10^{-11.24} - 10^{-12.04}$ атм соединение LuFe₂O₄ диссоциирует с выделением кислорода на простые оксиды по реакции



При этом температурная зависимость давления кислорода имеет линейный характер (рис. 5, линия 1), и выражается уравнением

$$\lg(P_{O_2}, \text{Па}^{-1}) = 12.3 - 27991/T \pm 0.041. \quad (3)$$

Точка 2 представляет результаты работы [6], полученные при более высокой температуре 1473 К. Из уравнения (3) рассчитано изменение свободной энергии Гиббса для реакции (2), которое описывается выражением

$$\Delta G_T^\circ = 133.93 - 0.0349T \pm 0.12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4)$$

$$\Delta H_T^\circ = -1610.556 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta S_T^\circ = 237.294 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Выводы

Изучены условия синтеза соединения LuFe₂O₄ при температуре 1363 К, что позволило дополнить новыми сведениями P – T – X диаграмму состояния системы Lu–Fe–O. Определены значения термодинамических характеристик образования соедине-

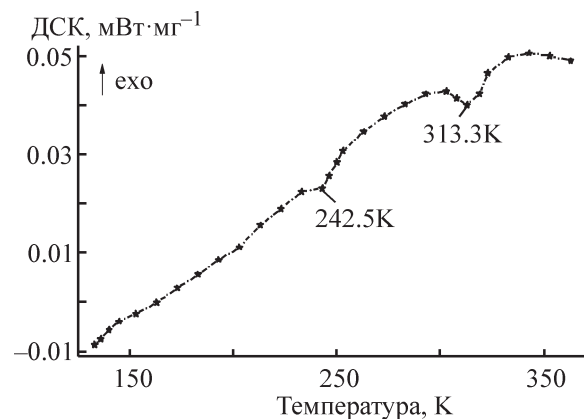


Рис. 4. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии соединения LuFe₂O₄.

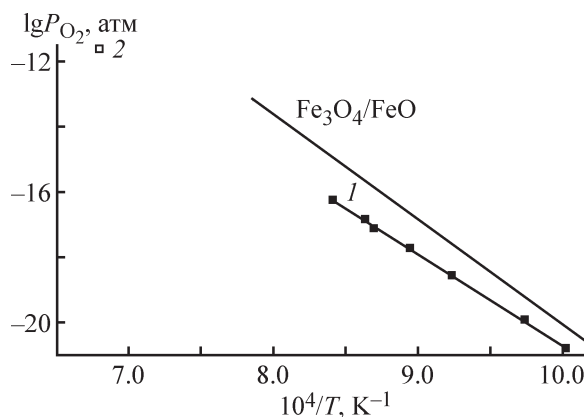


Рис. 5. Температурная зависимость равновесного парциального давления кислорода при диссоциации соединения LuFe₂O₄.

Темные квадраты 1 — наши данные, белый квадрат 2 — данные [6].

С использованием полученных из уравнения (4) значений ΔH_T° и ΔS_T° для реакции (2) и значений термодинамических функций для реакции образования простых оксидов Lu₂O₃ и FeO вычислены изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений из элементов:

ния LuFe₂O₄ из простых оксидов. Установлено, что в интервале температур 400–150 К LuFe₂O₄ имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру и принадлежит к пространственной группе R $\bar{3}m$. В области 295–313 К происходит значительное изменение параметров a и c , не сопровождающееся переходом в другую пространственную группу. Такое изменение

параметров можно объяснить происходящим в этом диапазоне изменением длин связей Lu–O и Fe–O1, Fe–O2. В интервале температур 295–313 К происходит увеличение длины связи Lu–O2 и уменьшение апикальных длин связей Fe–O1(ap) и Fe–O2, которое вызывает сжатие бипирамид FeO_5 и увеличение высоты октаэдра LuO_6 . Совпадение температурного интервала зарядового упорядочения и резкого уменьшения параметра c может свидетельствовать о связи этих двух процессов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования Урал-М.

Список литературы

- [1] Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. // *Successes Phys. Sci.* 2012. V. 182. N 6. P. 593–620.
- [2] Kimizuka N., Takenaka A., Sasada Y., Katsura T. // *Solid State Commun.* 1974. V. 15. P. 1321–1323.
- [3] Katsura T., Sekine T., Kitayama K., Sugihara T., Kimizuka N. // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 23. P. 43–57.
- [4] Kimizuka N., Katsura T. // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 15. P. 151–157.
- [5] Blasco J., Lafuerza S., Subias G. // *Phys. Rev.* 2014. V. 90. P. 094119 (1–11).
- [6] Sekine T., Katsura T. // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 49–54.
- [7] Katano S., Matsumoto T., Funahashi S., Iida J., Tanaka M., Cable J. W. // *Physica B.* 1995. V. 213. P. 218–222.
- [8] Hervieu M., Damay F., Maignan A., Martin C. // *Solid State Sci.* 2015. V. 48. P. A1–A6.
- [9] Matsumoto T., Mori N., Iida J., Tanaka M., Siratori K., Izumi F., Asano H. // *Physica B.* 1992. V. 180. P. 603–606.
- [10] Yoshii K., Ikeda N., Nakamura A. // *Physica B.* 2006. V. 378–380. P. 585–586.
- [11] Пат. РФ 2548949 (опубл. 2015). Способ формирования газовой смеси для анализа и обработки материалов при переменном давлении.
- [12] Toby B. H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210–213.
- [13] Янкин А. М., Балакирев В. Ф., Ведмидь Л. Б., Федорова О. М. // *ЖФХ.* 2003. Т. 77. № 11. С. 2108–2111 [Yankin A. M., Balakirev V. F., Vedmid' L. B., Fedorova O. M. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. N 11. P. 1899–1902].
- [14] Безносиков Б. В., Александров К. С. // *Перспектив. материалы.* 2007. Т. 1. С. 46–49.