

В.Д. Федорів<sup>1</sup>, Н.В. Сташко<sup>2</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>, Л.В. Туровська<sup>2</sup>

## Кристалоквазіхімічний опис процесів дефектоутворення в нанодисперсному залізо-ітрієвому гранаті

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: [v.d.fedoriv@gmail.com](mailto:v.d.fedoriv@gmail.com)  
<sup>2</sup>ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»,  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [nstashko@gmail.com](mailto:nstashko@gmail.com)

Золь-гель методом автогоріння синтезовано вихідну шихту для отримання нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату при подальшому відпалі. Отримано гранатову структуру при температурі відпалу 973 К в атмосфері статичного повітря. Запропоновані кристалоквазіхімічні формули, що описують процеси дефектоутворення внаслідок нестехіометрії по кисню в  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Розраховані залежності концентрації дефектів та вивільнених електронів, що викликають появу двовалентного заліза в октапідгратці від відхилення від стехіометрії по кисню. Встановлено, що для формування гранатової структури необхідна киснева атмосфера відпалу, так як парціальний тиск кисню визначає дефектність отриманої структури.

**Ключові слова:** залізо-ітрієвий гранат, золь-гель метод автогоріння, ізотермічний відпал, атмосфера, кристалоквазіхімічні формули, дефекти.

*Стаття постуила до редакції 20.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.*

### Вступ

Галузь синтезу магнітних наночастинок інтенсивно розвивається як в інтересах фундаментальної науки, так і для багатьох практичних застосувань, таких як підвищення щільності запису інформації, біосенсорика, медицини, в системах магнітного охолодження [1].

Фізико-хімічні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної ґратки та ступінь її дефектності. Типом точкових дефектів можна керувати технологічними умовами синтезу, зокрема атмосферою відпалу. При цьому кристали при певній температурі насичуються тим чи іншим елементом, що призводить до відхилення від стехіометричного складу і формування певних точкових дефектів.

В даній роботі було синтезовано полікристалічний залізо-ітрієвий гранат ізотермічним відпалом суміші оксидів заліза та ітрію, отриманої золь-гель методом автогоріння та досліджено вплив атмосфери відпалу на формування гранатової структури.

Вперше застосовано кристалоквазіхімічний підхід до аналізу дефектної підсистеми нанодисперсного  $Y_3Fe_5O_{12}$  та запропоновано відповідні вирази, що описують процеси дефектоутворення внаслідок нестехіометрії по

кисню.

### І. Використані методики та підходи

В даний час для синтезу порошків складних оксидів великий інтерес викликає золь-гель метод автогоріння, який було використано для синтезу вихідної гранатоутворюючої оксидної системи. Перевага цього способу полягає в тому, що із-за значного 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. Крім цього вказаний метод виключає операцію фільтрування, що спрощує технологічний процес [2].

Синтезований матеріал для отримання нанодисперсного  $Y_3Fe_5O_{12}$  в подальшому був відпалений при різних температурах в атмосфері статичного повітря та аргону.

Фазовий склад досліджуваних систем аналізувався методом рентгенівської дифрактометрії на установці ДРОН-3. Месбауєрівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em ( $Co^{57}:Cr$ ).

Використаний 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 ґратки. Даний метод був ефективно нами використаний для аналізу дефектної підсистеми халькогенідів цинку [3-6].

Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються 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  $\{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12}^{\times})_O$ , де А, В, С – тетра-, окта- та додекаедричні позиції в кисневій підґратці. Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати процеси нестехіометрії та легування. Заряди дефектів в кристалоквазіхімії представляють в позначеннях Крегера-Вінка: х – нейтральні, × – позитивні, ' – негативні, кількість цих знаків відповідає кратності йонізації,  $e'$  – концентрація електронів,  $h'$  – концентрація дірок.

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

## II. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного $Y_3Fe_5O_{12}$

Розглянемо нестехіометрію по кисню, що виникає в процесі відпаду 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 [7] механізм дефектоутворення можна виразити формулою:

$$\begin{aligned} & \{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12}^{\times})_O \rightarrow \\ & \rightarrow \{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (V_{12}^{\#})_O + 6O_2 \uparrow + 24e' \end{aligned} \quad (1)$$

Наклавши утворений кластер на кристалохімічну формулу гранату, отримаємо:

$$\begin{aligned} & (1-a)\{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12}^{\times})_O + \\ & + a(\{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (V_{12}^{\#})_O + 24e') \rightarrow \\ & \rightarrow \{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12(1-a)}^{\times} V_{12a}^{\#})_O + 24ae' \end{aligned} \quad (2)$$

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

$$\{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12-q}^{\times} V_q^{\#})_O + 2qe', \quad (3)$$

де  $\theta$  – відхилення від стехіометрії по кисню.

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

$$\begin{aligned} & \{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12}^{\times})_O \rightarrow \\ & \rightarrow \{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (V_{12}^{\#})_O + 6O_2 \uparrow + 24e' \rightarrow \\ & \rightarrow \{V_3^{\cdot}\}_C [V_2^{\cdot}]_B (V_3^{\cdot})_A (V_{12}^{\#})_O (Y_3^{\#})_i (Fe_5^{\#})_i + 6O_2 \uparrow + 24e' \end{aligned} \quad (4)$$

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

$$(Y_3^{\#})_i (Fe_5^{\#})_i + 6O_2 \uparrow + 24e' \quad (5)$$

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

$$\begin{aligned} & (1-a)\{Y_3^{\times}\}_C [Fe_2^{\times}]_B (Fe_3^{\times})_A (O_{12}^{\times})_O + a((Y_3^{\#})_i (Fe_5^{\#})_i + 24e') \rightarrow \\ & \rightarrow \{Y_{3(1-a)}^{\times}\}_C [Fe_{2(1-a)}^{\times}]_B (Fe_{3(1-a)}^{\times})_A (O_{12(1-a)}^{\times})_O (Y_{3a}^{\#})_i (Fe_{5a}^{\#})_i + 24ae' \end{aligned} \quad (6)$$

В отриманих формулах коефіцієнт  $\theta$  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 [7] концентрація частинок в  $1\text{ см}^3$  визначається:

$$N = \frac{rN_A}{M_\phi} \cdot q, \quad (7)$$

де  $\rho$  – рентгенівська густина ( $\text{г/см}^3$ ),  $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ,  $M_\phi$  – формульна маса ( $\text{г/моль}$ ).

Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної ґратки ( $a$ ) як

$$r = \frac{M_\phi Z}{N_A} \cdot \frac{1}{a^3}, \quad (8)$$

де  $Z$  – координаційне число ( $Z=8$ ).

Для  $N$  остаточно отримаємо  $N = \frac{Z}{a^3} \cdot q$  (9), де  $a$  –

стала ґратки гранату ( $a=1,237\text{ нм}$ ).

Таким чином, виходячи із кристалоквазіхімічних формул (3) та (6), отримаємо залежності концентрацій дефектів та носіїв струму від відхилення від стехіометрії. У випадку формування кисневих вакансій згідно формули (3) будемо мати:

$$[V_O^{\#}] = \frac{Zq}{a^3}, \quad n = \frac{2Zq}{a^3} \quad (10)$$

Колі ж переважає формування міжвузельних атомів, то врахувавши перехід до коефіцієнту  $\theta$ , із формули (6) отримаємо:

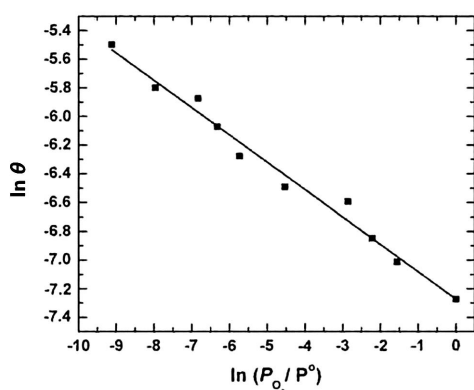
$$[Y_i^{\#}] = \frac{Zq}{4a^3}, [Fe_i^{\#}] = \frac{5Zq}{12a^3}, n = \frac{2Zq}{a^3} \quad (11)$$

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 К.Т. Jacob та G. Rajitha [8] вказують на наступну залежність коефіцієнта нестехіометрії по кисню від парціального тиску кисню:

$$\ln(q) = -0.1906 \ln(P_{O_2} / P^0) - 7.272, \quad (12)$$

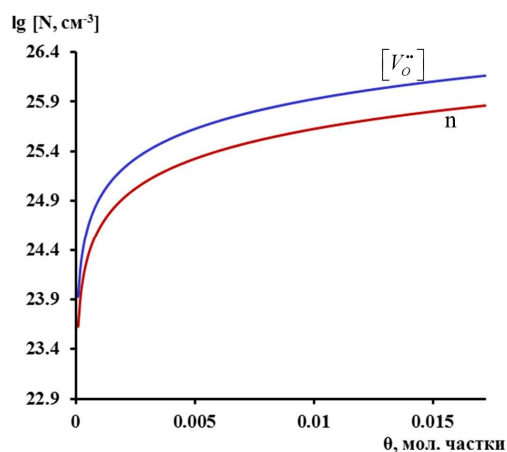
де  $P_{O_2}$  – парціальний тиск кисню,  $P^0$  – нормальний атмосферний тиск. Відповідний графік залежності представлений на рис.1.



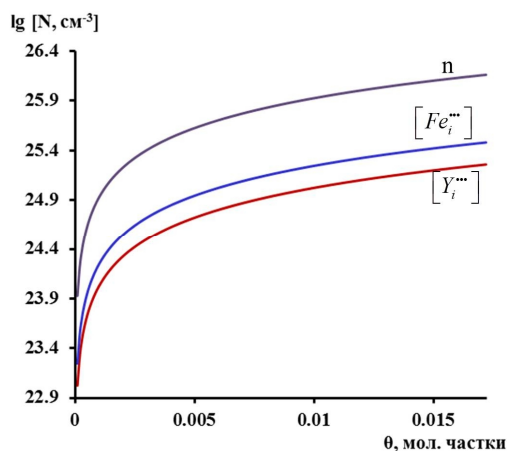
**Fig. 1.** Variation of the nonstoichiometric parameter  $\theta$  of  $Y_3Fe_5O_{12-\theta}$  with the partial pressure of oxygen.

Залежність концентрації дефектів та вивільнених електронів, що зумовлюють появу йонів  $Fe^{2+}$  від величини відхилення від стехіометрії представлено на рис.2. Як видно з рис.2, при збільшенні відхилення від стехіометрії по кисню зростає відповідно концентрація кисневих вакансій, чи міжвузельних Fe та Y.

Факт появи двовалентного заліза був експериментально підтверджений методом  $\gamma$ -резонансної спектроскопії. Відпал вихідної гранатоутворюючої системи при температурі 973 К в атмосфері статичного повітря на протязі двох годин призвів 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 (рис.3). 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 октаєдрів так і тетраєдрів.



a)



b)

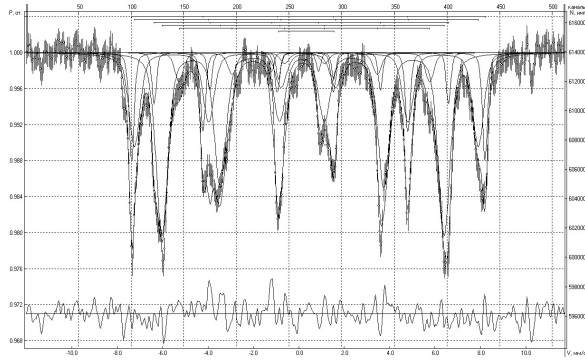
**Fig. 2.** Dependence of the concentration of defects and electrons with deviation from stoichiometry: a) the prevailing defects - vacancies oxygen, b) the prevailing defects - interstitials metals.

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

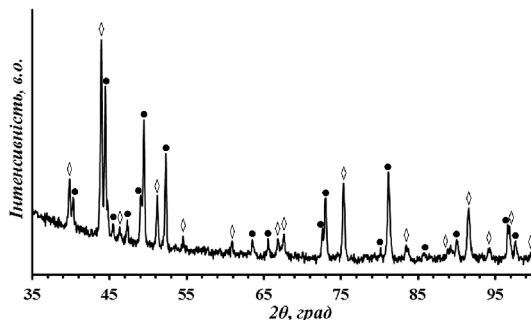
катіонній  $a$ -підгратці  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

Цей результат добре узгоджується з висновками кристалоквазіхімічного аналізу. Всі спектри, які стосуються однофазних систем, відпалених за різних температур містили парамагнітний дублет із квадрупольним розщепленням близько 2,5 мм/с, що відповідає двовалентному залізу, утвореному в октапідгратці внаслідок дефектності по кисню.

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, відпаленої в дериватографі в атмосфері аргону при 1473 К показують, що формування фази гранату в атмосфері аргону не відбувається (рис. 4). Для формування гранатової системи необхідна повітряна атмосфера.



**Fig. 3.** Mössbauer spectrum recorded from the nanodispersed YIG particles prepared at 973 K in static air atmosphere.



**Fig. 4.** XRD patterns of oxide system annealed at 1473 K in argon atmosphere ( $CoK\alpha$  - radiation).

## Висновки

Золь-гель методом автогоріння синтезовано нанодисперсну гранатоутворюючу оксидну систему для отримання гранатової структури в процесі подальшого ізотермічного відпалу.

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для опису процесів дефектоутворення в нестехіометричному  $Y_3Fe_5O_{12}$  та розраховано залежності концентрацій утворених дефектів від відхилення від стехіометрії по кисню.

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

**Федорів В.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Шашко Н.В.** – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;

**Яремій І.П.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Туровська Л.В.** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики.

- [1] An' T'en Nguen, I.Ja. Mittova, N.A. Rumjanceva, Din' Van Tak, A.A. Grebennikov, IX Mezhdunarodnaja nauchnaja konferencija (Kislovodsk – SevKavGTU, Stavropol', 2009) s. 427.
- [2] V.D. Fedoriv, N.V. Stashko, V.V. Mokljak, Fizika i himija tverdogo tila, 14(3), 626 (2013).
- [3] G.Ja. Babushhak, N.V. Stashko, N.D. Freik, Fizika i himija tverdogo tila, 8(2), 342 (2007).
- [4] L.J. Mezhilovs'ka, G.Ja. Babushhak, N.D. Freik, H.V. Stashko, I.J. Perkatjuk, Fizika i himija tverdogo tila, 9(2), 280 (2008).
- [5] G.Ja. Babushhak, N.V. Stashko, A.V. Lisak, N.D. Freik, P.V. Zhukovski, Fizika i himija tverdogo tila, 9(4), 828 (2008).
- [6] L.J. Mezhilovs'ka, N.V. Stashko, N.D. Freik, G.Ja. Gurgula, Fizika i himija tverdogo tila, 11(3), 663 (2010).
- [7] F.A. Krjoger, Himija nesovershennyh kristallov (Mir, Moskva, 1969).
- [8] K.T. Jacob, G. Rajitha, Solid State Ionics, 224, 32 (2012).

V.D. Fedoriv<sup>1</sup>, N.V. Stashko<sup>2</sup>, I.P. Yaremiy<sup>1</sup>, L.V. Turovska<sup>2</sup>

## Crystalquasichemical Description the Formation of Defects in nanodispersed Yttrium-Iron Garnet

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: v.d.fedoriv@gmail.com

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: nstashko@gmail.com

By the sol-gel method of autocombustion an initial oxide system was synthesized for a receipt a nanodispersed Yttrium Iron Garnet. It was set that forming of the monophase system  $Y_3Fe_5O_{12}$  begins at temperatures above 973 K in static air atmosphere. The crystalquasichemical formulas for  $Y_3Fe_5O_{12}$  are offered. Dependence of concentration of defects from a degree non-stoichiometry of oxygen is calculated. It was set that the formation of garnet structure needed oxygen atmosphere annealing. Partial pressure of oxygen determines the resulting structure defects.

**Keywords:** yttrium iron garnet, sol-gel-autocombustion method, isothermal annealing, atmosphere, crystalquasichemical formulas, defects.