

В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, І.П. Яремій, В.В. Мокляк

## Формування структури залізо-ітрієвого гранату на основі вихідного матеріалу, отриманого золь-гель методом

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [nstashko@gmail.com](mailto:nstashko@gmail.com)

Золь-гель методом автогоріння було синтезовано вихідну шихту для отримання полікристалічного залізо-ітрієвого гранату, яка була відпалена при різних температурах. Встановлено, що формування однофазної системи  $Y_3Fe_5O_{12}$  починається при температурах  $> 800^\circ C$ . Виявлено, що рН розчину початкових реагентів істотно впливає на процес автогоріння та кристалізації гранату при подальшому відпалі. Кислотне середовище сприяє утворенню однофазної системи  $Y_3Fe_5O_{12}$  вже при  $900^\circ C$

**Ключові слова:** залізо-ітрієвий гранат, золь-гель метод, відпал, рН-показник.

Стаття постуила до редакції 14.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

### Вступ

Залізо-ітрієвий гранат ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) належить до класу матеріалів, що характеризуються магнітно-оптичними властивостями, які викликають науковий інтерес через можливість їх практичного застосування. Матеріали на основі фериту ітрія із структурою гранату є магнітно м'якими і широко застосовуються в таких галузях, як зберігання і запис інформації, нанoeлектроніка, каталіз, ферофлюїди, гнучкі магніти, оптика, медицина [1].

Однак фізико-хімічні властивості даного матеріалу сильно залежать від структури та мікроструктури, розмірів і форми частинок.

Найбільш розповсюдженим способом синтезу  $Y_3Fe_5O_{12}$  є твердофазний метод. Однак для реалізації цього методу потрібні високі температури синтезу і при цьому реалізуються частинки великих розмірів і з обмеженим ступенем однорідності [2].

У зв'язку із цим активно почали розроблятися і впроваджуватися альтернативні методи синтезу гранатових структур, які б дозволяли контролювати фазовий склад системи, однорідність, розмір і форму частинок [3].

Гранати належать до кубічної сингонії, просторова група  $O_h^{10} - Ia3d$ . Іони заліза  $Fe^{3+}$  займають окта- і тетраедричні позиції в співвідношенні 2:3 і формують дві магнітні підґратки з протилежно напрямленими спінами. Температура Нееля рівна приблизно  $555 K$  [4].

В даній роботі представлено методику отримання полікристалічного залізо-ітрієвого гранату золь-гель

методом та дослідження впливу умов синтезу на формування гранатової структури методами, рентгенівської дифрактометрії та термічного аналізу.

### I. Методика експерименту

Вихідна система для подальшого отримання полікристалічного гранату була отримана золь-гель методом автогоріння. Перевага цього способу полягає в тому, що із-за значного газовиділення утворюється високодисперсний слабоагломерований порошок, в якому оксиди металу змішані практично на молекулярному рівні. Тому подальша термообробка за порівняно низьких для утворення гранатових структур температур ( $800-1000^\circ C$ ) може призвести до утворення гранатових фаз. Крім цього вказаний метод виключає операцію фільтрування, що спрощує технологічний процес.

Синтезований нами матеріал для отримання полікристалічного  $Y_3Fe_5O_{12}$  в подальшому був відпалений при різних температурах.

Методи термогравіметрії (ТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА) дали змогу ефективно проаналізувати процеси формування гранатової системи. Криві ТГ і ДТА знімалися на дериватографі Q-1500D в атмосфері статичного повітря з швидкістю нагріву  $10^\circ C/хв$ .

Фазовий склад досліджуваних систем аналізувався методом рентгенівської дифрактометрії на установці ДРОН-3.

Розглянемо дві системи, які відрізняються між собою умовами синтезу.

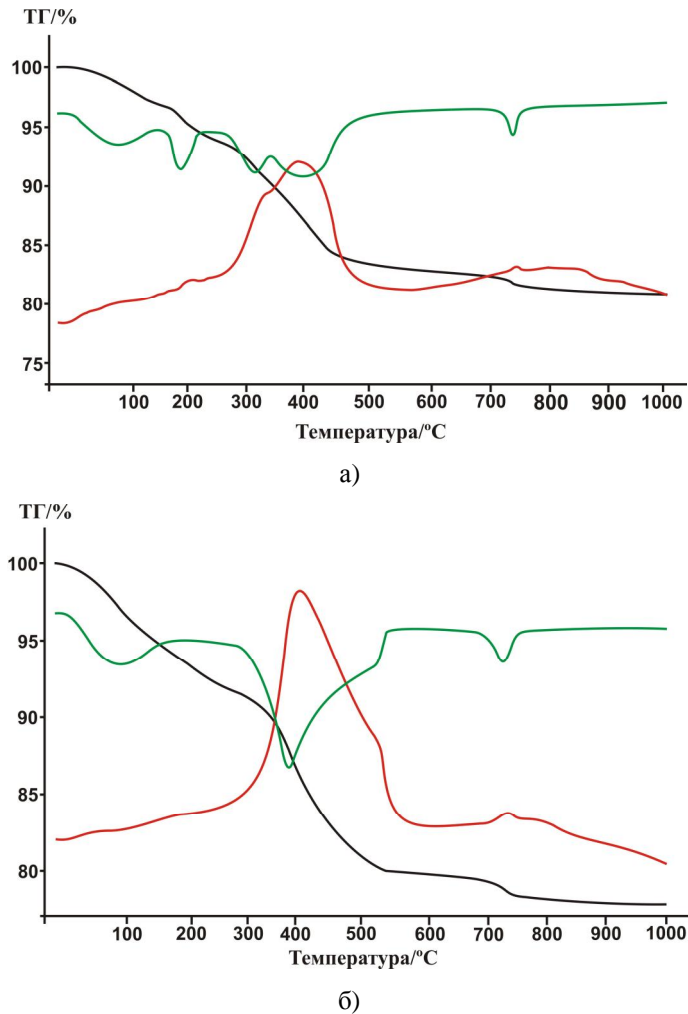


Рис. 1. Дериватограми гранатуутворюючих оксидних систем: а) система А, б) система Б.

### Система А

В якості початкових реагентів застосовували:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (кристалогідрати нітратів Y і Fe відповідно),  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (лимонна кислота) та  $NH_4OH$  (аміак).

На першому етапі готували водні розчини даних прекурсорів. Після цього крапельним методом розчини нітратів Y і Fe вводять у розчин лимонної кислоти. Застосовуємо аміак для нейтралізації розчину. Після перемішування у нас утворюється золь цитратів ітрію та заліза.

Далі проводиться висушування золю при температурі 150 °С. При подальшій термічній обробці, при цій же температурі отримуємо ксерогель – губкоподібна маса, яка часто може мати форму півсфери, що утворилася внаслідок сил поверхневого натягу.

В системі А автогоріння ксерогелю не відбулось, тому він був підпалений ззовні. В результаті отримали вихідну шихту для подальшого ізотермічного відпалу.

**Система Б** відрізняється від системи А тим, що в процесі приготування розчину не застосовувався аміак. Золь висушувався при температурі 200 °С. Подальше підвищення температури до 300 °С призвело до автогоріння.

## II. Обговорення результатів

На рис. 1,а представлені ТГ, ДТА і ДТГ криві гранатуутворюючої оксидної системи, що була синтезована в нейтральному середовищі (система А).

Незначна втрата маси в ділянці температур 50-100 °С імовірно пов'язана із десорбцією води та, очевидно, рештків лимонної кислоти.

Наступні три послідовні екзотермічні піки, що супроводжуються втратою маси близько 13 % відповідають окисненню залишкового вуглецю, що формується під час швидкого згорання і розкладання органічних залишків.

Екзотермічний пік при 750 °С пов'язують з кристалізацією перовскіту ітрію і залізо-ітрієвого гранату. Дані рентгенівської дифрактометрії підтверджують, що в результаті відпалу при таких температурах ми отримуємо переважно двофазну систему  $YFeO_5$  та  $Y_3Fe_5O_{12}$  для зразка, отриманого при синтезі в нейтральному середовищі.

Повна втрата маси становить 19 %.

Для системи отриманої в кислотному середовищі (рис. 1,б) аналогічно ми спостерігаємо втрату води. Перший екзотермічний пік при 400 °С відповідає згоранню органічних залишків та вуглецю.

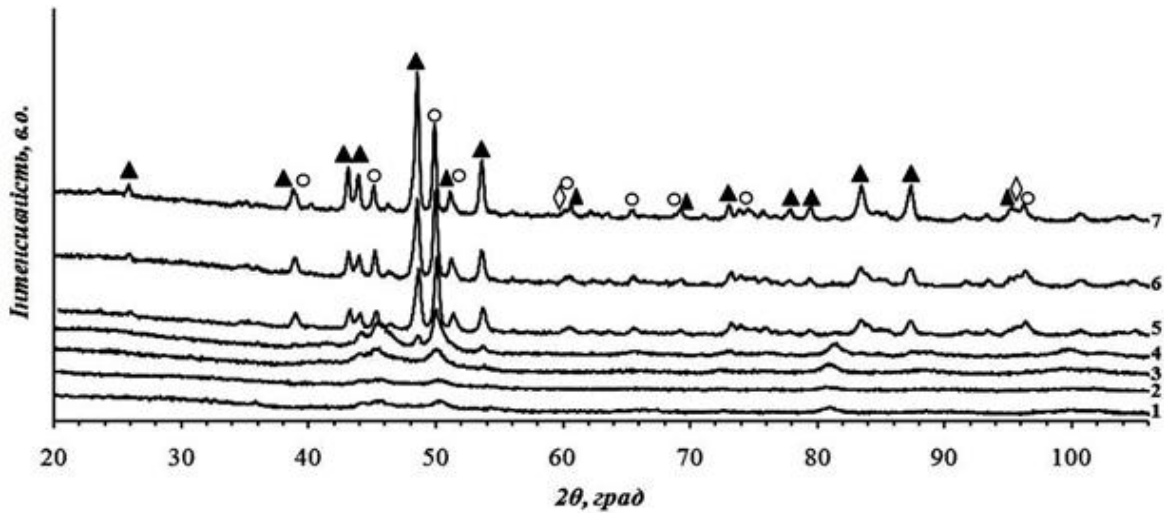


Рис. 2. Дифрактограми системи А, відпаленої при різних температурах (1 – вихідний матеріал, 2 – 300 °С, 3 – 600 °С, 4 – 700 °С, 5 – 800 °С, 6 – 850 °С, 7 – 900 °С;  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  - випромінювання),  $\blacktriangle$  –  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\blacklozenge$  –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$  –  $\text{YFeO}_3$ .

Другий екзотермічний пік при 730 °С приписують кристалізації залізо-ітрієвого гранату. Поступова втрата маси після 500 °С без теплових ефектів, імовірно, є результатом випускання  $\text{CO}$  і

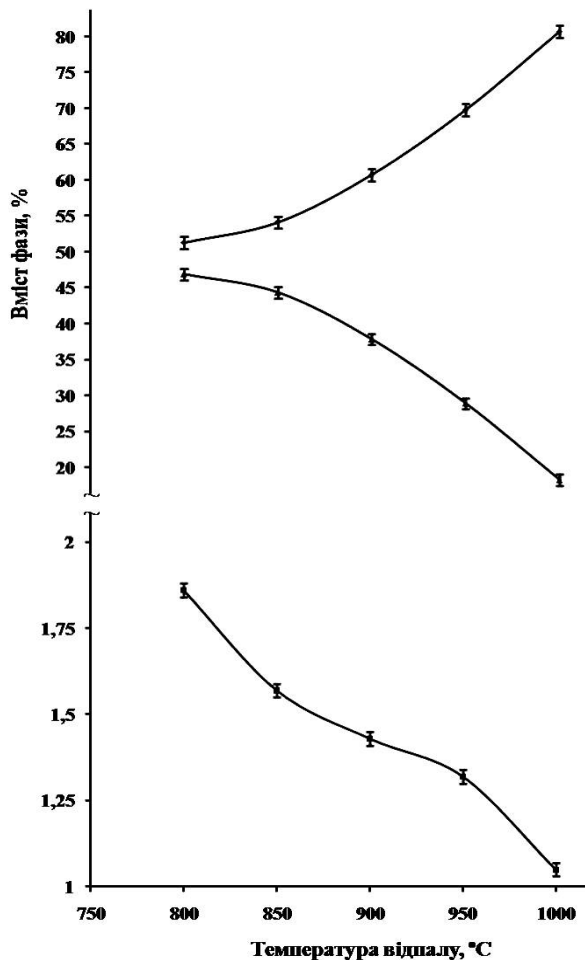


Рис. 3. Процентний вміст фаз системи А, відпаленої при різних температурах.

$\text{CO}_2$ , які були сформовані під час розкладання залишків органіки.

Повна втрата маси становить 22 %. Синтезовані вихідні системи є рентгеноаморфними (рис. 2, 4: криві 1).

Як показали дані рентгеноструктурного аналізу системи А, відпал при температурах нижче 800 °С не забезпечує умов для утворення залізо-ітрієвого гранату; формування гранатової структури спостерігається при температурах вище 800 °С. Вміст гранатової фази пропорційний величині температури і формується на основі супроводжуючих фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{YFeO}_3$ . Інтенсивне формування гранатової структури починається при 900 °С, хоча спостерігається ще значний вміст фази ортофериту  $\text{YFeO}_3$  (рис. 2, 3).

Процеси які супроводжують спікання нанодисперсної системи обумовлюють ріст розмірів областей когерентного розсіяння гранатової фази, які при температурі відпалу 950 °С становлять 3500 Å. При цьому спостерігається пропорційне зменшення сталої ґратки сформованої гранатової фази.

Відпал при температурі 950 °С забезпечує значення сталої ґратки, що рівне 12,370 Å, яке є близьким до теоретичного значення. Очевидно при цій температурі активуються дифузійні процеси, які сприяють релаксації дефектної підсистеми гранатової структури.

Треба сказати, що для матеріалу, отриманого в нейтральному середовищі однофазну систему так і не вдалось отримати. Очевидно немаловажну роль в процесі синтезу відіграє саме показник рН розчину початкових реагентів.

На відміну від системи А, рентгенограми системи Б свідчать про утворення однофазної системи  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  за температури відпалу 900 °С вже при тривалості відпалу всього 1 год (рис. 4).

## Висновки

1. Методом осадження з колоїдних розчинів отримані вихідні компоненти для формування полікристалічного залізо-ітрієвого гранату.

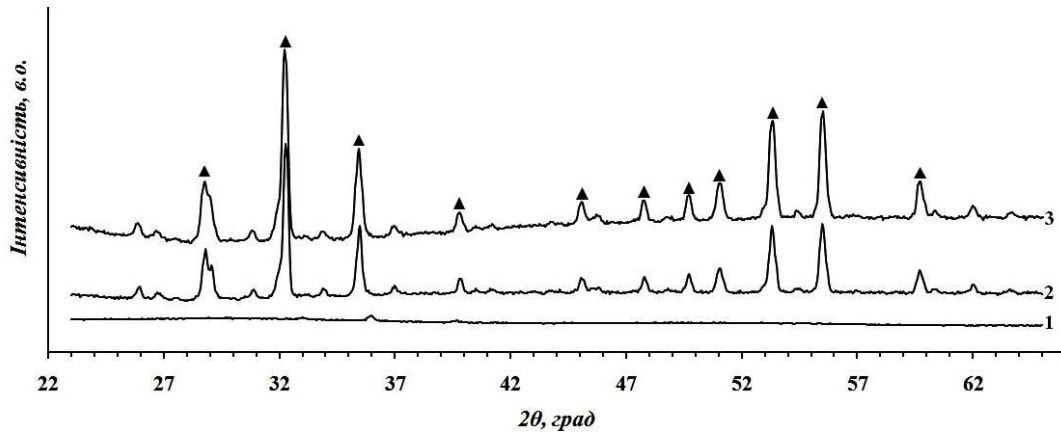


Рис. 4. Дифрактограми системи Б (1 – вихідний матеріал, 2 – 900 °C/1 год, 3 – 900 °C/2 год). ▲ –  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

2. Встановлено що формування залізо-ітрієвого гранату починається за температур  $> 800$  °C. При цьому вміст гранатової фази пропорційний величині температури і формується на основі супроводжуючих фаз  $\alpha-Fe_2O_3$  та  $YFeO_3$ .

3. Із ростом температури відпалу величина постійної ґратки гранатової фази зменшується і при 900 °C становить 12,370 Å при цьому спостерігається експоненціальний ріст розміру блоків когерентного розсіяння.

4. Виявлено, що рН-показник розчину початкових реагентів істотно впливає на процес автогоріння та кристалізації гранату при подальшому відпалі. Кислотне середовище сприяє утворенню однофазної системи  $Y_3Fe_5O_{12}$  вже при 900 °C.

5. Отримані результати свідчать про доцільність застосування використаного методу

синтезу, оскільки він дозволяє реалізувати менш енергозатратний технологічний процес.

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

**Сташко Н.В.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

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

**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] Ань Тьєн Нгуєн, И.Я. Миттова, Н.А. Румянцева, Динь Ван Так, А.А. Гребенников Синтез нанокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$  золь – гель методом // IX Международная научная конференция. Кисловодск – СевКавГТУ, Ставрополь. 427 с. (2009).
- [2] E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow A handbook of the properties of magnetically ordered substances // *Ferromagnetic materials*, North-Holland: Amsterdam, p. 589 (1980).
- [3] Paz Vaqueiro, M. Arturo Lopez-Quintelaa, Jose´ Rivas Synthesis of yttrium iron garnet nanoparticles via coprecipitation in microemulsion// *J. Mater. Chem.*, 7(3), pp.501–504 (1997).
- [4] Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, Е.А. Ганьшина Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната // *Физика твердого тела*, 51(9), сс.1729–1734 (2009).

V.D. Fedoriv, N.V. Stashko, I.P. Yaremiy, V.V. Moklyak

## The Forming the Structure of the Yttrium Iron Garnet on the basis of the Feedstock got by the Sol-Gel Method

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [nstashko@gmail.com](mailto:nstashko@gmail.com)

By the sol-gel method of autocombustion an initial charge was synthesized for a receipt a polycrystalline Yttrium Iron Garnet which was annealed in different temperatures. It was set that forming of the monophase system  $Y_3Fe_5O_{12}$  begins at temperatures above 800 °C. It was discovered that pH of the solution of initial reagents influences on the process of autocombustion and crystallization the Garnet in further annealing. An acid environment promotes the formation of the monophase system  $Y_3Fe_5O_{12}$  already at 900 °C.