

## Образование новых кристаллических фаз при высокотемпературном отжиге бората железа $\text{FeVO}_3$ в различных газовых средах

Н. И. Снегирев<sup>+1)</sup>, И. С. Любутин<sup>+</sup>, С. В. Ягулов\*, А. Г. Куликов<sup>+</sup>, В. В. Артемов<sup>+</sup>, Ю. А. Могиленец\*, М. Б. Стругацкий\*

<sup>+</sup> Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

\* Физико-технический институт, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского”, 295007 Симферополь, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2020 г.

После переработки 14 августа 2020 г.

Принята к публикации 14 августа 2020 г.

На специально созданной установке выполнен отжиг кристаллов бората железа  $\text{FeVO}_3$  в нейтральной, окислительной и восстановительной газовых средах. Установлено влияние химической среды и режимов отжига на морфологию поверхности и фазовый состав образцов. Показано, что отжиг в нейтральной или окислительной среде ведет к перекристаллизации  $\text{FeVO}_3$  в фазу гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а отжиг в восстановительной среде приводит к образованию фазы пиробората  $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$ . Различие в характере структурных трансформаций связано с изменением валентного состояния ионов железа при отжиге в восстановительной атмосфере. Полученный результат представляет интерес как способ трансформации кристаллических фаз.

DOI: 10.31857/S1234567820180068

**1. Введение.** Борат железа  $\text{FeVO}_3$  изоструктурен минералу кальциту  $\text{CaCO}_3$  и принадлежит к пространственной группе симметрии  $R\bar{3}c$  [1]. Несмотря на то, что это соединение было впервые синтезировано еще в 1963 г., интерес исследователей к нему возрастает из-за возможности применений кристаллов  $\text{FeVO}_3$  в различных областях, включая оптоэлектронику и синхротронные технологии [1–16]. Только в последнее время на кристаллах  $\text{FeVO}_3$  были изучены электронный переход типа диэлектрик-полупроводник при спиновом кроссовере [2–6], магнитное двупреломление звука [7], а также магнитоакустические явления, индуцированные фемтосекундными лазерными импульсами [8]. В ряде теоретических работ показано, что наноразмерные частицы  $\text{FeVO}_3$  могут быть использованы в качестве эффективных оптических преобразователей [9, 10], а введение бората железа в состав электролита литий-ионных аккумуляторов приводит к существенному улучшению их характеристик [11]. Кроме того, обогащенные по изотопу  $^{57}\text{Fe}$  монокристаллы бората железа применяются при проведении спектроскопических исследований для выделения резонансного диапазона из “белого” синхротронного излучения [12–14, 17, 18].

Известно, что без контакта с атмосферой соединение  $\text{FeVO}_3$  инконгруэнтно плавится при температуре выше  $900^\circ\text{C}$  [19, 20]. В случае выхода за пределы стабильности, в структуре бората железа наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз. Авторами настоящей статьи [21, 22], а также другими научными группами [19, 20] ранее было исследовано влияние высоких температур на фазовый состав моно- и поликристаллов бората железа. Установлено, что при отжиге  $\text{FeVO}_3$  трансформируется в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а при определенных температурных режимах в отожженных образцах также обнаруживается фаза  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  [19, 21]. Кроме того, ранее нами было изучено влияние изоморфной примеси галлия на структурную стабильность кристаллов  $\text{FeVO}_3$ . Обнаружено, что воздействие высоких температур на кристаллы железо-галлиевого бората  $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$  приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фаз  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$  [22]. При этом кристаллы смешанного состава демонстрируют большую устойчивость к воздействию высоких температур по сравнению с “чистыми” фазами боратов галлия ( $\text{GaVO}_3$ ) и железа ( $\text{FeVO}_3$ ) [22].

Следует отметить, что во всех ранее выполненных работах  $\text{FeVO}_3$  отжигался лишь в воздушной среде [19–22]. Целью настоящей работы было прове-

<sup>1)</sup>e-mail: niksnegir@yandex.ru

сти серию экспериментов по отжигу кристаллов бората железа в различных химических средах, а также изучить морфологию и фазовый состав отожженных образцов.

**2. Методика эксперимента.** Для проведения экспериментов по отжигу была разработана установка (см. рис. 1), основой которой служила трубчатая

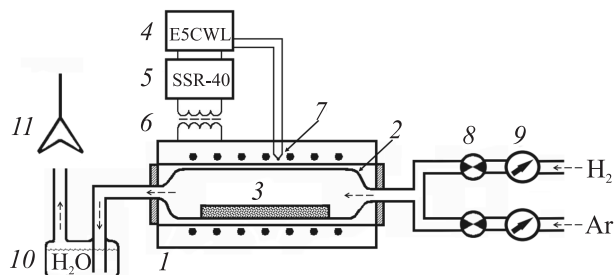


Рис. 1. Схема разработанной экспериментальной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая трубка; 3 – фарфоровая лодочка с образцом; 4 – терморегулятор Omron EC5WL; 5 – твердотельное реле SSR-40LA; 6 – понижающий трансформатор; 7 – S-термопара; 8 – кран; 9 – манометр; 10 – склянка Дрекселя; 11 – лабораторная вытяжка

печь сопротивления (1). На всю длину шахты печи была введена кварцевая трубка (2) диаметром  $d = 20$  мм. Трубка была герметично соединена с одного края с газовым затвором (склянкой Дрекселя 10), а с другого края – со стеклянным соединительным тройником. Два других конца тройника через краны (8) и манометры (9) были подключены, соответственно, к баллону с аргоном (ОСЧ, ГОСТ 10157-62) и к генератору водорода Хроматек 10-400. Газ подавался от начала нагрева и до полного остывания печи с постоянной скоростью  $\sim 0.2$  л/мин. Перед отжигом в протоке водорода система продувалась аргоном в течение 15 мин. Отработанный газ удалялся из помещения за счет принудительного приточно-вытяжного вентилирования (11).

Использованные в работе кристаллы  $\text{FeVO}_3$  были синтезированы методом из раствора в расплаве по методике, развитой в работе [13]. С целью достижения наилучшего контакта со средой отжига кристаллы перетирались в агатовой ступке до получения мелкодисперсного (50–100 мкм) состояния. Около 20 мг кристаллов распределялось слоем толщиной 1.0–1.5 мм в сапфировой ювенте, которая помещалась в фарфоровую лодочку (3) и затем в печь.

Температура контролировалась с помощью цифрового регулятора Omron EC5WL, который обеспе-

чивал управление печью посредством твердотельного реле SSR-40LA (5) и понижающего трансформатора (6). Спай управляющей термопары типа S (7) находился вблизи нагревательного элемента. При программировании режимов отжига учитывался температурный градиент в шахте печи, вносимый кварцевой трубкой. Скорость нагрева составляла  $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ , время изотермического выдерживания – 4 ч.

Морфология поверхности образцов и их химический состав исследовались путем сканирования растровым электронным микроскопом (РЭМ) FEI Quanta 200 3D с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) EDAX Genesis (ускоряющее напряжение 20 кВ). Для отведения заряда образцы фиксировались на предметном столике микроскопа с помощью проводящей клейкой ленты на основе графита.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполнен с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex 600. Количественное соотношение фаз вычислено методом Ритвельда.

**3. Результаты экспериментов и их обсуждения.** В результате отжига бората железа при  $800$  и  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе, в протоке аргона, а также водорода (окислительная, нейтральная и восстановительная атмосфера соответственно [23]) получена серия экспериментальных образцов. Как отмечалось выше, эксперименты по отжигу кристаллов  $\text{FeVO}_3$  в воздушной среде уже выполнялись в предыдущих работах [21, 22]. Однако для корректной оценки соотношения фаз в образцах требовалось соблюдение идентичных экспериментальных условий.

После отжига при  $800^\circ\text{C}$  мелкодисперсные образцы  $\text{FeVO}_3$  приобрели в атмосфере воздуха и аргона бурый цвет, в атмосфере водорода – черный. Образцы  $\text{FeVO}_3$ , отожженные при  $1000^\circ\text{C}$ , плотно “спекались” между собой и имели “металлический” темный цвет, независимо от среды отжига.

На рисунке 2 приведены результаты РЭМ-сканирования поверхности образцов. Изначально образцы  $\text{FeVO}_3$  содержали зерна со сравнительно гладкой поверхностью (рис. 2а). После отжига на воздухе и в протоке аргона при  $800^\circ\text{C}$  зерна сохраняли видимую целостность, однако их поверхность была покрыта множественными кристаллитами произвольной формы (рис. 2б, с). Зерна образцов, отожженных при  $800^\circ\text{C}$  в протоке водорода, представляли собой оплавленную пористую структуру (рис. 2д), которая состояла из отдельных включений с характерным размером порядка 5 мкм. Можно сделать вывод, что структурные изменения наиболее выражены при от-

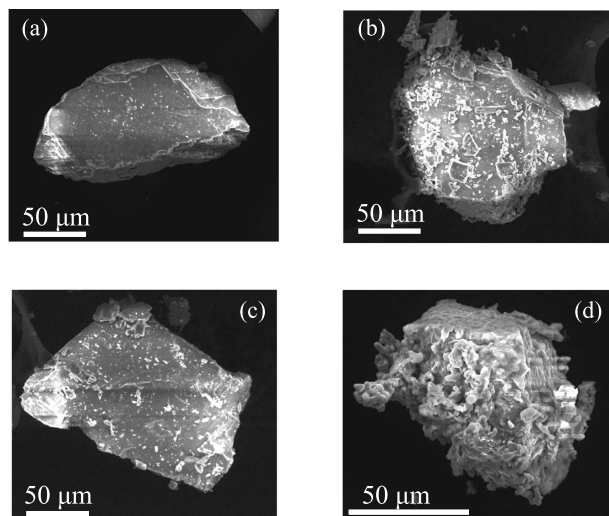


Рис. 2. Изображения растровой электронной микроскопии. Поверхность кристаллов  $\text{FeBO}_3$  до отжига (а), а также отожженных при  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха (б), аргона (с) и водорода (д)

жиге кристаллов в протоке водорода, значительно менее выражены при отжиге на воздухе, и совсем незначительны при отжиге в протоке аргона.

Рентгено-дифракционными исследованиями подтверждается, что исходные кристаллы бората железа не содержали побочных кристаллических фаз (см. рис. 3а). Методом РФА установлено, что в образце  $\text{FeBO}_3$ , отожженном на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$ , помимо фазы  $\text{FeBO}_3$ , содержится также фаза гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$  [24, 25]), ее концентрация составляет 13.5(6) масс. % (см. рис. 3б). Отжиг в воздушной среде при  $1000^\circ\text{C}$  ведет к полной перекристаллизации  $\text{FeBO}_3$  в гематит (см. рис. 3с). Также появляются рефлексы с  $2\theta = 14.57^\circ$  и  $27.84^\circ$ , которые, как мы полагаем, связаны с кубической модификацией оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  [26]. Этот результат в полной мере подтверждает ранее полученные данные по отжигу на воздухе [19–22].

На рисунке 3д показана дифрактограмма образцов  $\text{FeBO}_3$ , отожженных в протоке аргона при  $800^\circ\text{C}$ . Появление новых рефлексов свидетельствует о присутствии фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как это наблюдалось при отжиге на воздухе. Однако объем фазы гематита в этом случае составляет 9.9(7) масс. %, что заметно меньше, чем в образце, отожженном на воздухе при аналогичной температуре. Это позволяет заключить, что в случае отжига в протоке аргона структурные трансформации в кристаллах  $\text{FeBO}_3$  менее выражены, чем при отжиге на воздухе. Это хорошо согласуется с данными РЭМ (см. рис. 2б, с).

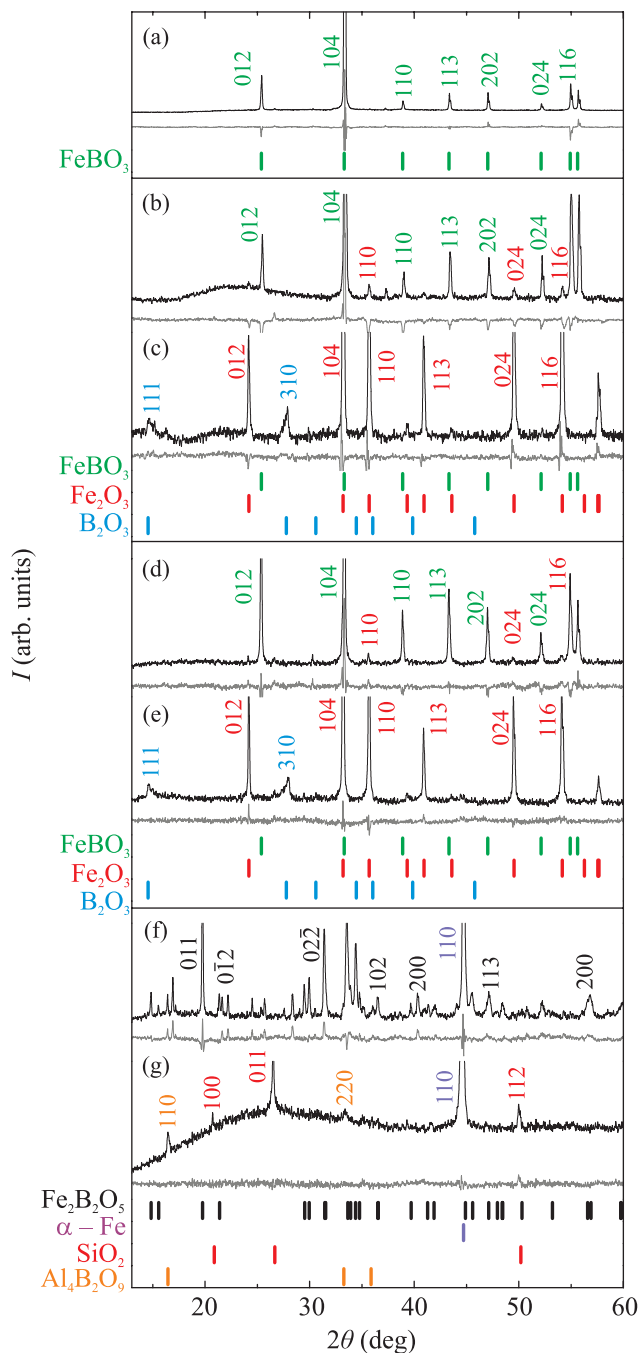


Рис. 3. (Цветной онлайн) Рентгеновские дифрактограммы ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) образцов  $\text{FeBO}_3$  до отжига (а), а также отожженных при  $800$  и  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха (б), (с), аргона (д), (е) и водорода (ф), (г). Темные линии – экспериментальные кривые, их интенсивности ограничены 30 % от наиболее яркого отражения на конкретной дифрактограмме. Светлыми линиями показана разность между экспериментальными кривыми и профилем, рассчитанным по методу Ритвельда

В образцах бората железа, отожженных в протоке аргона при 1000 °С преобладает фаза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также содержатся следовые концентрации фазы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 3е).

После отжига при 800 °С в протоке водорода исходной фазы FeVO<sub>3</sub> в исследованных образцах не обнаружено (см. рис. 3ф). Преобладающей является фаза Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (80.4(9) масс. %) [27, 28]. Пироборат Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является изоструктурным минералу суантиту (Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, пр. гр. *P*1), в котором ионы железа находятся в двухвалентном состоянии [27, 28] в отличие от FeVO<sub>3</sub>, где железо трехвалентно. Кроме того, в этом образце обнаружена фаза металлического железа  $\alpha$ -Fe (пр. гр. *Im3m* [29]), концентрация которой составляет 19.6(4) масс. %.

На рентгеновской дифрактограмме образцов FeVO<sub>3</sub>, отожженных в протоке водорода при 1000 °С (см. рис. 3г), наиболее интенсивные отражения связаны с фазой  $\alpha$ -Fe. Кроме того, расчет индекса кристалличности показал наличие в этом образце неидентифицируемой РФА аморфной составляющей в количестве около 42 масс. %. Отметим, что по результатам ЭДС-исследования установлено наличие примесей Al и Si (см. рис. 4) (появление в ЭДС-спектре линии углерода ( $E = 0.28$  кэВ) связано с методикой крепления образца при исследовании). В этой связи, рефлексы с  $2\theta = 20.88^\circ, 26.66^\circ, 50.15^\circ$  и  $2\theta = 16.61^\circ, 33.53^\circ$  на рентгеновской дифрактограмме (см. рис. 3г) мы интерпретируем как связанные с фазами SiO<sub>2</sub> [30] и Al<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [31]. По-видимому, эти фазы возникли в результате транспортных процессов между исходными кристаллами FeVO<sub>3</sub>, сапфировой кюветой и оснасткой печи, при высокой температуре в восстановительной атмосфере.

Отметим, что пироборат Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является слабо изученным материалом, который, в то же время, весьма перспективен с точки зрения его практического применения [27, 28]. Синтез этого кристалла до сих пор связан с определенными технологическими трудностями [27, 28]. В настоящей работе показано, что фаза Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в значительном количестве появляется после отжига бората железа при описанных выше условиях. В дальнейшем мы планируем оптимизировать режимы отжига кристаллов FeVO<sub>3</sub> для получения наиболее фазово-чистого образца Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и исследовать электронные и магнитные свойства пиробората методами на основе ядерных резонансов.

**4. Заключение и выводы.** Разработана и изготовлена установка для отжига кристаллических образцов в различных газовых средах. Установлено, что наиболее выраженные изменения морфоло-

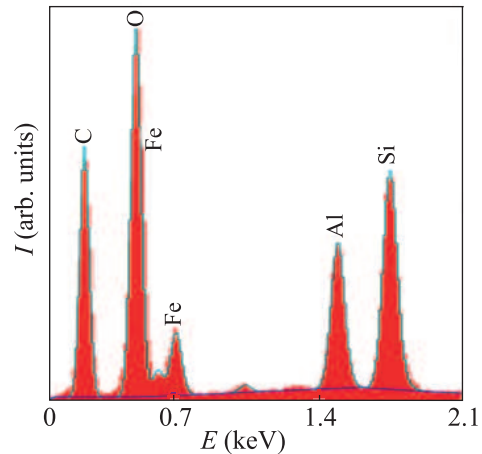


Рис. 4. (Цветной онлайн) Рентгеновский ЭДС-спектр экспериментальных образцов FeVO<sub>3</sub>, отожженных при 1000 °С в протоке водорода

гии поверхности и фазового состава образцов FeVO<sub>3</sub> происходят при отжиге в атмосфере водорода, а наименее выраженные – в атмосфере аргона.

Отжиг на воздухе или в протоке аргона при 800 °С ведет к частичной, а при 1000 °С – к полной перекристаллизации бората железа в фазу  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отжиг в протоке водорода ведет к полной трансформации FeVO<sub>3</sub> при 800 °С – в фазы Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и  $\alpha$ -Fe, а при 1000 °С – в фазу  $\alpha$ -Fe и аморфную составляющую.

Полученные результаты будут использованы для отработки технологических режимов отжига кристаллов бората железа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 19-29-12016-мк, в части разработки экспериментальной установки и получения кристаллических образцов.

РФА- и РЭМ-измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования центра коллективного пользования (проект RFMEFI62119X0035).

1. R. Diehl, W. Jantz, B.I. Nolang, and W. Wettling, *Current Topics in Material Science* **11**, 241 (1984).
2. I.A. Troyan, A.G. Gavriilyuk, V.A. Sarkisyan, I.S. Lyubutin, R. Rüffer, O. Leupold, A. Barla, B. Doyle, and A.I. Chumakov, *JETP Lett.* **1**, 24 (2001).

3. A. G. Gavriiliuk, I. A. Trojan, R. Boehler, M. Eremets, A. Zerr, I. S. Lyubutin, and V. A. Sarkisyan, *JETP Lett.* **75**, 23 (2002).
4. V. A. Sarkissyan, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, A. G. Gavriiliuk, and A. F. Kashuba, *JETP Lett.* **76**, 664 (2002).
5. I. A. Trojan, M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, I. S. Lyubutin, and V. A. Sarkissyan, *JETP Lett.* **78**, 13 (2003).
6. A. G. Gavriiliuk, S. A. Kharlamova, I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. M. Potseluyko, I. A. Trojan, and V. N. Zabluda, *J. Phys.: Condens. Matter* **48**, 7599 (2005).
7. M. B. Strugatsky, K. M. Skibinsky, V. V. Tarakanov, and V. I. Khizhny, *Funct. Mater.* **9**, 6 (2002).
8. E. A. Mashkovich, K. A. Grishunin, R. V. Mikhaylovskiy, A. K. Zvezdin, R. V. Pisarev, M. B. Strugatsky, P. C. M. Christianen, Th. Rasing, and A. V. Kimel, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 157202 (2019).
9. R. Wolfe, A. J. Kurtzig, and R. C. LeCraw, *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
10. S. Shang, Y. Wang, Z. K. Liu, C. E. Yang, and S. Yin, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253115 (2007).
11. J. L. C. Rowsell, J. Gaubicher, and L. F. Nazar, *J. Power Sources* **97**, 254 (2001).
12. V. Potapkin, A. I. Chumakov, G. V. Smirnov, J. P. Celse, R. Rüffer, C. McCammon, and L. Dubrovinsky, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 559 (2012).
13. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Yu. Mogilenec, N. Snegirev, N. Marchenkov, A. Kulikov, Ya. Eliovich, K. Frolov, Yu. Ogarkova, and I. Lyubutin, *Cryst. Growth Des.* **18**, 7435 (2018).
14. N. Snegirev, Yu. Mogilenec, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, and I. Lyubutin, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **525**, 012048 (2019).
15. V. R. Galakhov, S. N. Shamin, and V. V. Mesilov, *JETP Lett.* **107**, 583 (2018).
16. E. N. Ovchinnikova, V. E. Dmitrienko, K. A. Kozlovskaya, and A. Rogalev, *JETP Lett.* **110**, 568 (2019).
17. A. O. Baskakov, Yu. L. Ogarkova, I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, V. Ksenofontov, S. I. Shylin, D. Kroitor, V. Tsurkan, S. A. Medvedev, and P. G. Naumov, *JETP Lett.* **109**, 536 (2019).
18. Yu. V. Knyazev, A. I. Chumakov, A. A. Dubrovskia, S. V. Semenov, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *JETP Lett.* **110**, 613 (2019).
19. J. C. Joubert, T. Shirk, W. B. White, and R. Roy, *Materials Research Bulletin* **3**, 671 (1968).
20. Р. И. Зверева, Е. Л. Духовская, Ю. Л. Сапожников, *Известия АН СССР* **11**, 282 (1975).
21. S. V. Yagupov, N. I. Snegirev, K. A. Seleznyova, E. T. Milyukova, Yu. A. Mogilenec, Yu. V. Ermolaev, and M. B. Strugatsky, *Technical Physics* **64**, 1161 (2019).
22. N. I. Snegirev, I. S. Lyubutin, A. G. Kulikov, S. V. Yagupov, K. A. Seleznyova, Yu. A. Mogilenec, and M. B. Strugatsky, *Crystallography Reports* **65**, 596 (2020).
23. S. I. Pechenyuk, D. P. Domonov, A. N. Gosteva, Yu. P. Semushina, and A. A. Shimkin, *Izv. Vys. Uchebnykh Zaved.* **61**, 49 (2018).
24. E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, and N. Ishizawa, *Acta. Cryst. B* **50**, 435 (1994).
25. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, A. A. Mironovich, I. S. Lyubutin, I. A. Troyana, P. Chowe, and Y. Xiao, *JETP Lett.* **107**, 247 (2018).
26. H. F. Rizzo, *Boron Synthesis, Structure, and Properties* **1**, 175 (1960).
27. T. Kawano, H. Morito, T. Yamada, T. Onuma, S. F. Chichibu, and H. Yamane, *J. Solid State Chem.* **182**, 2004 (2009).
28. S. C. Neumair and H. Huppertz, *Z. Naturforsch. B* **64**, 491 (2009).
29. H. E. Swanson, *Standard X-ray diffraction powder patterns*, National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA (1953).
30. A. Kern and W. Eysel, *Mineralogisch-Petrograph. Inst.*, Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany (1993).
31. D. Mazza, M. Vallino, and G. Busca, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1929 (1992).