

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$

Желуницын И.А., Вотяков С.Л., Михайловская З.А., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д., Упорова Н.С.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Минералы группы граната кристаллизуются в широком диапазоне рТ-условий и химизма среды, в том числе, в верхней мантии Земли; вследствие этого их кристаллохимические и термодинамические свойства при высоких рТ-параметрах имеют важное значение при построении моделей теплового состояния мантии [Ma et al., 2007]. Структура природных гранатов $X_3Y_2Si_3O_{12}$ ($^{VIII}X=Mg, Fe, Mn, Ca$; $^{VI}Y=Al, Fe, Cr$; $O \rightarrow F, OH$), объединяющих ряд изоструктурных матриц с пространственной группой $Ia3d$, состоит из изолированных групп SiO_4 , расположенных вдоль винтовой оси четвертого порядка.

Синтезирован широкий круг материалов различного состава со структурой граната, обладающих магнитными характеристиками, важными для практики; синтетические гранаты используются как оптические материалы (люминофоры и др.), в электронике, при утилизации радиоактивных отходов, как составные компоненты наноматериалов, поглощающих электромагнитное излучение, как антенны для микроволновой области и др. [Tang et al., 2021; Saidi, Kadkhodayan, 2021]. В последние годы синтезированы многокомпонентные гранаты $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$ с четырьмя и пятью редкоземельными ионами Ln, замещающими Y [Куликова, 2022]. Многокомпонентные оксиды, в частности, гранаты, входящие в класс

так называемых высокоэнтропийных соединений [Dabrova et al., 2021], характеризующиеся высокой фазовой стабильностью до температур в 1000 °С и умеренным значением коэффициента теплового расширения (до $11 \cdot 10^6 K^{-1}$), – новые перспективные функциональные материалы для науки и техники.

Цель работы – отработка схем синтеза многокомпонентных гранатов состава $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$ (Ln=Gd, Er, Eu, Dy), изучение особенностей их структуры, термических и колебательных свойств.

Синтез. «Матричный» $Y_3Fe_5O_{12}$ и многокомпонентный гранат $(Y_{0.6}Gd_{0.6}Er_{0.6}Eu_{0.6}Dy_{0.6})Fe_5O_{12}$ получены с использованием методов пиролиза нитрат-органической смеси или соосаждения по классическим схемам [Trif et al., 2008; Wei et al., 2011]; в качестве прекурсоров использован нитрат или оксалат Fe и оксиды Y, Gd, Er, Eu, Dy (растворенные в стехиометрическом количестве разбавленной азотной кислоты). Полупродукт (осадок или продукт пиролиза) отжигался в муфельной печи в диапазоне температур 500–1200 °С в течение 8–20 ч до достижения равновесного состава по данным рентгенофазового анализа; конечная температура синтеза для матричного и многокомпонентного граната 1200 °С.

Для сравнения результативности методик проанализированы образцы $(Y_{0.6}Gd_{0.6}Er_{0.6}Eu_{0.6}Dy_{0.6})Fe_5O_{12}$,

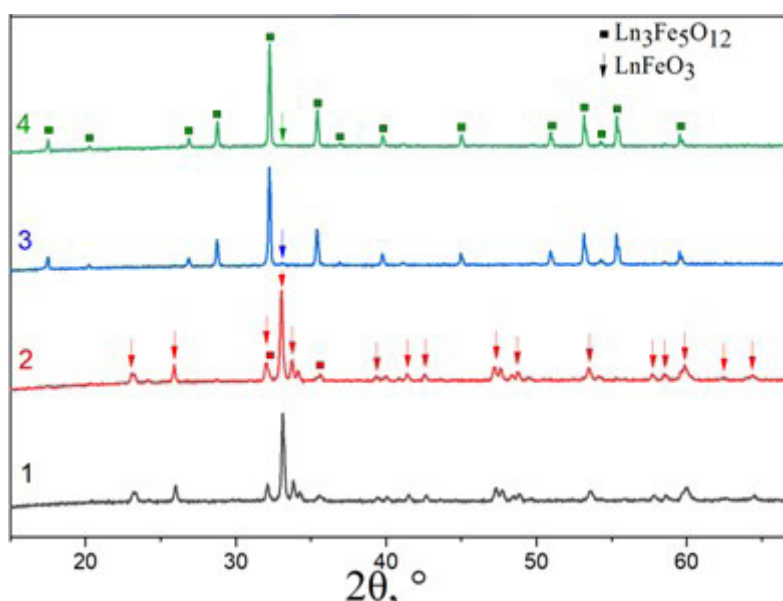


Рис. 1. Дифрактограммы образца Ln1201 после отжига при 500 (1), 800 (2), 1000 (3) и 1200 °С (4)

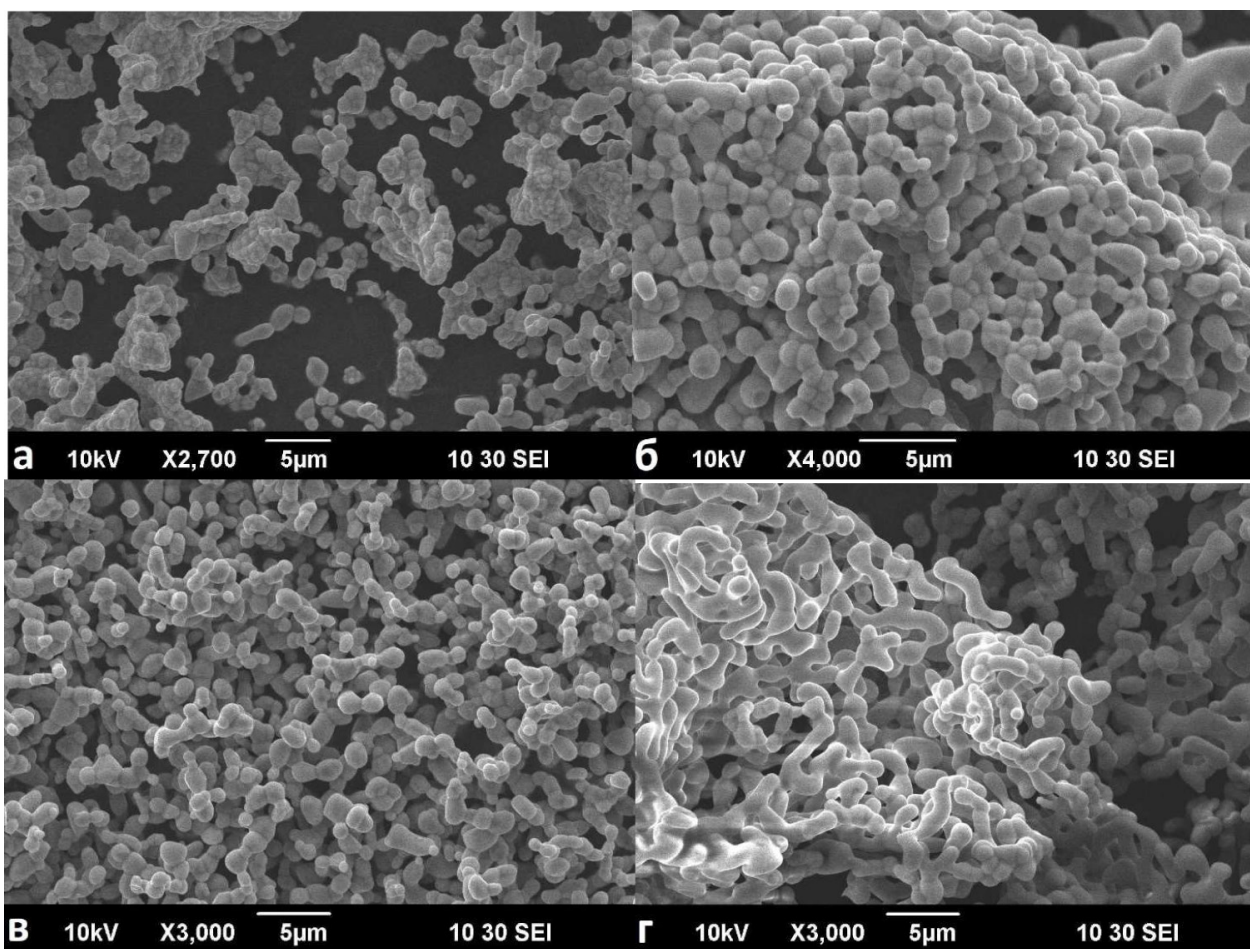


Рис. 2. SE-изображения образцов Ln1201 (а), Ln1202 (б), Y1201 (в) и Y1202 (г)

полученные пиролизом (далее образец Ln1201) и соосаждением (Ln1202); для выявления влияния природы прекурсоров – образцы $Y_3Fe_5O_{12}$, синтезированные методом пиролиза с использованием нитрата Fe (далее Y1201) и оксалата Fe (Y1202).

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр XRD-7000; излучение CuK α) использован для изучения процессов фазообразования; показано, что как для матричного, так и для многокомпонентного граната формирование кристаллических фаз начинается уже при 500 °С; доминирующие фазы при этом – твердые растворы на основе ортоферрита $YFeO_3$ и оксидов Fe. Формирование фаз со структурой граната начинается при 800 °С, и при 1000 °С фиксируются фазы граната, ортоферрита и гематита; при 1200 °С доминирует гранатовая фаза (рис. 1). Полученные гранаты кристаллизуются в кубической сингонии, пр. гр. *Ia-3d*. Параметр решетки *a* для образцов Ln1201 и Ln1202 составляет 12.409 и 12.407 Å; для Y1201 и Y1202 – 12.356 и 12.366 Å, соответственно. Установлено, что синтез методом соосаждения и методом пиролиза не дают существенной разницы в минимальном времени и температурах отжига, необходимых для получения

однофазных образцов; однако метод пиролиза удобнее для синтетика. Использование различных солей Fe в ходе синтеза существенно влияет на состав продукта: присутствие оксалатных солей, вероятно, снижает температуру пиролиза, что приводит к необходимости большей продолжительности последующего отжига.

Электронно-микроскопические данные (сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM 6390LV, оператор Чебыкин Н.С.). По полученным SE-изображениям (рис. 2) видно, что для всех образцов как многокомпонентного (Ln1201, Ln1202), так и однокомпонентного граната (Y1201, Y1202) частицы формируют агломераты; форма зерен – округлая, стержнеобразная; размеры зерен ~1–2 мкм.

Химический состав (спектрометр EDX-8000). Состав образцов Y1201 и Y1202 однокомпонентного граната: $Y_2O_3=43–44\%$ и $FeO=53\%$, кристаллохимические формулы: $Y_{2.89}Fe_5O_{12}$ и $Y_{2.93}Fe_5O_{12}$, соответственно; состав Ln1201 и Ln1202 многокомпонентного граната: $Y_2O_3=7.5–8\%$, $Gd_2O_3=12.5\%$, $Er_2O_3=12.5\%$, $Eu_2O_3=12.5\%$, $Dy_2O_3=9–10\%$, $FeO=45–46\%$, SO_2 и $SiO_2 \sim 1\%$ (содержания Dy_2O_3 и FeO определены с повышенной погрешностью вследствие наложения линий $K_{\alpha}Fe$ и

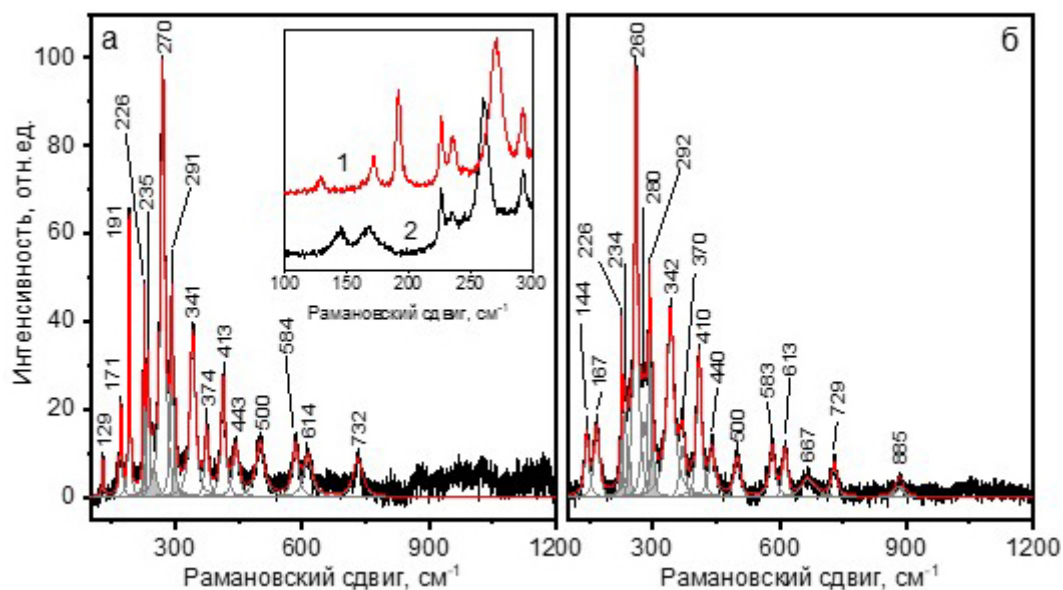


Рис. 3. Обзорные рамановские спектры образцов Y1201 (а) и Ln1201 (б). Числа – положения колебательных мод; на врезке – сопоставление спектров Y1201 (1) и Ln1201 (2) в низкочастотном диапазоне

L_aDy), кристаллохимические формулы: $Y_{0.63}Gd_{0.63}Er_{0.43}Eu_{0.64}Dy_{0.48}Fe_5O_{12}$ и $Y_{0.58}Gd_{0.60}Er_{0.42}Eu_{0.61}Dy_{0.43}Fe_5O_{12}$, соответственно.

Термические характеристики (термический анализатор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter; $T=20\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$). В интервале температур $30\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируются незначительные потери массы, по-видимому, связанные с испарением адсорбционной и кристаллической воды, составляющие для большинства образцов (Ln1201, Y1201 и Ln1202) $\sim 0.30\%$; для образца Y1202 потери выше $\sim 0.90\%$, что косвенно свидетельствует о более высокой пористости последнего. Потери массы образцов происходят в две стадии, что отчетливо фиксируется на кривых ДТГ и ДТА в виде эндотермических реакций с минимумами при ~ 100 и $\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$; при дальнейшем нагревании практически до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ потерь массы и термических эффектов не наблюдается.

Рамановская и термобаро-рамановская *in situ* спектроскопия (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM, возбуждение He-Ne лазер, длина волны 633 нм; термоприставка Linkam TSM 600; ячейка высокого давления Evolution Diacell μ ScoreDAC-HT). При 300 К на спектрах уверенно регистрируется 17 мод для проб Y1201 (Y1202) и 21 мода для Ln1201 (Ln1202) (рис. 3); основное отличие спектра многокомпонентного граната от однокомпонентного фиксируется в низкочастотном диапазоне $50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Согласно структурным данным [<https://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>] для граната состава $Y_3Fe_5O_{12}$ характерно 25 колебательных мод ($\Gamma=3A_{1g}+8E_g+14T_{2g}$); моды в низкочастотном диапазо-

не сопоставляются с T_{2g} -колебаниями, связанными со смещениями полиэдров FeO_4 и YO_8 . Представляется, что различие много- и однокомпонентного гранатов обусловлено искажением FeO_4 -тетраэдров вследствие замещения $Y \rightarrow Ln$ с различающимися ионными радиусами. Согласно [Dabrova et al., 2021] по данным мессбауэровской спектроскопии также фиксируется искаженный характер решетки многокомпонентного граната; электропроводность многокомпонентных гранатов при температурах до $600\text{ }^\circ\text{C}$ значительно ниже таковой у однокомпонентных $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Ln_3Fe_5O_{12}$ вследствие влияния ионов Fe^{3+} в искаженных полиэдрах. Эти особенности многокомпонентных соединений стимулируют интерес для их дальнейшего исследования.

На основе данных рамановской *in situ* спектроскопии в работе рассмотрены вопросы динамики решетки многокомпонентных гранатов Ln1201 (Ln1202) при высоких рТ-параметрах.

Результаты получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках госзадания № 123011800012-9, дооснащение ЦКП поддержано Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

- Куликова Н.С. Синтез и исследование арсената и арсенат-фосфатов со структурой граната // Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. С. 189.

2. Dabrova J., Cieslak J., Zajusz M., Mozdierz M., Berent K., Mikula A., Stepień A., Swierczek K. Structure and transport properties of the novel $(\text{Dy,Er,Gd,Ho,Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Dy,Gd,Ho,Sm,Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ high entropy garnets // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41(6). P. 3844–3849.
3. Ma Y.-M., Chen H.-Y., Li X.-F., Gao L.-L., Cui Q.-L. and Zou G.-T. Raman and X-Ray investigation of Pyrope Garnet $(\text{Mg}_{0.76}\text{Fe}_{0.14}\text{Ca}_{0.10})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ under high pressure // *Chinese Physics Letters*. 2007. V. 24(5). P. 1180.
4. Saidi M., Kadkhodayan H. Novel electromagnetic waves absorbing nanocomposite based on polyurethane matrix containing $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ and polyaniline: Performance investigation an optimization // *Advanced Powder Technology*. 2021. V. 32(7). P. 2137–2147.
5. Tang H., Zhang X., Cheng L., Xie J., Yu X., Mi X., Liu Q. Broadband emission of $\text{Lu}_3\text{Mg}_2\text{GaSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors and their potential application for w-LEDs // *Ceramic International*. 2021. V. 47(18). P. 26410–26420.
6. Trif L., Molnár-Vörös N., Tolnai G., Sajó I.E., Mészáros S., Kálmán E. Preparation and characterization of nanostructured ferrite materials by a nitrate-citrate self-combustion sol-gel synthesis. In: *Materials Science Forum*. 2008. V. 589. P. 167–172.
7. Wei Z., Cuijing G., Rongjin J., Caixiang F., Yanwei Z. Low-temperature synthesis and microstructure-property study of single-phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 125(3). P. 646–651.