ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 321-324

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 321-324

УДК 546.641'681'41'824+548.32

ISSN 1729-4428

С.А. Неділько, О.Г. Дзязько

Гетеровалентне ізоморфне заміщення в ітрій-галієвому гранаті

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна,
(044) 239-33-06, E-mail: nedilko@red-gw.univ.kiev.ua

Методом сумісного осадження компонентів з наступним прожарюванням одержаної шихти синтезовано тверді розчини складу $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$. Рентгенографічним методом визначено межу їх існування. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії та математичного прогнозування визначено розподіл катіонів по підграткам гранатової структури. Показано, що при заміщенні галію титаном, останній розподіляється переважно в тетраедричну підгратку.

Ключові слова: гетеровалентне ізоморфне заміщення, ітрій галієвий гранат, ІЧ-спектри, підгратка.

Стаття поступила до редакції 01.12.2003; прийнята до друку 19.05.2004

Проблема створення високо чистих оксидних матеріалів спеціального призначення, які мають високу стійкість до агресивних середовищ при високих температурах, а також виявляють ряд інших цінних фізичних і хімічних властивостей є одним з основних напрямків хімії твердого тіла. Особливо це стосується пошуку діелектриків та провідників на основі оксидної кераміки [1,2].

Як відомо, властивості оксидних матеріалів суттєво залежать від методу їх одержання. Одним з перспективних методів синтезу таких матеріалів, на наш погляд є метод сумісного осадження компонентів (СОК) [3], застосування якого дозволяє одержувати складні оксидні матеріали з високим ступенем гомогенності, та відтворюваними фізико-хімічними властивостями.

Метою нашого дослідження було встановлення меж існування твердих розчинів складу $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ одержаних методом СОК, та дослідження їх фізико-хімічних властивостей. Вибір заміщуючих іонів кальцію та титану пояснюється близькістю їх іонних радіусів з іонними радіусами ітрію та галію відповідно [4]. Заміщення призводили за схемою: $Y^{3+} + Ga^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + Ti^{4+}$.

Шихту одержували осадженням попередньо проаналізованих на вміст металів водних розчинів нітратів ітрію, кальцію, галію та водно-етанольного розчину $TiCl_4$, взятих у відповідних співвідношеннях карбонатом амонію, за методикою [5]. Одержані осади ретельно відмивали від Cl^-–іонів.

Для знаходження оптимальних режимів термічної обробки сумісноосадженої шихти нами було проведено термогравиметричне дослідження для зразків з кількістю замісників x = 0,1, та 0,4 на дериватографі Q-1500, маса зразків становила 0,2073 та 0,2063 г. відповідно. Як стандарт використовували Al_2O_3 кваліфікації "хч", швидкість нагрівання зразків становила 10 град./хвилину.

Рентгенографічний метод аналізу використовували для контролю фазового складу зразків, та знаходження параметрів кристалічної гратки. Дослідження були виконані на приладі ДРОН-3 з використанням $Cu_{K\alpha}$ та Ni-фільтром. Знімання дифрактограм для фазового аналізу здійснювали на швидкості обертання детектору 1 град./хв. по 2Θ.

Для знаходження параметрів кристалічної гратки знімання проводили з внутрішнім стандартом (монокристалічний кремній марки «осч 6-12») на кутах відбиття, що перевищували 130 градусів по 2Θ з прямим і оберненим скануванням і швидкістю обертання детектора 0,5 град./хв. Окремо був визначений параметр кристалічної гратки кремнію, який склав 0,543070 ± 0,000004 нм, що добре узгоджується з літературними даними [6,7]. Для однофазних зразків прецензійне визначення параметрів решітки проводили по відбиттям гранатової фази з індексами Мілера 14.40 і 14.42; та внутрішнього стандарту – 533.

ІЧ-спектри зразків знімали в таблетках із CsI (кваліфікації "осч 3-4") в інтервалі частот 200-1000 $см^{-1}$ на приладі Perkin-Elmer 225.

Термографічне дослідження повітряно-сухої шихти проводилося з метою визначення температур кристалізації гранатової фази та оптимізації умов термічної обробки зразків. При нагріванні зразків шихти при температурах 80-350°C на кривій DTG спостерігаються сильні ендоефекти, які відповідають виділенню летких компонентів (вода та CO_2). При подальшому нагріванні зразків на кривій DTG

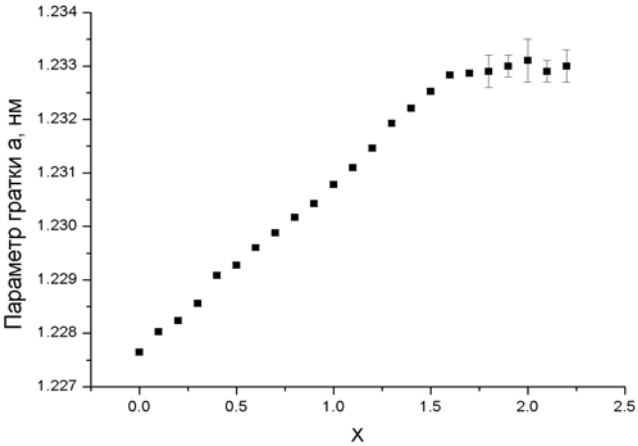

Рис. 1. Залежність експериментальних параметрів елементарної комірки твердих розчинів $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ від величини заміщення (x).

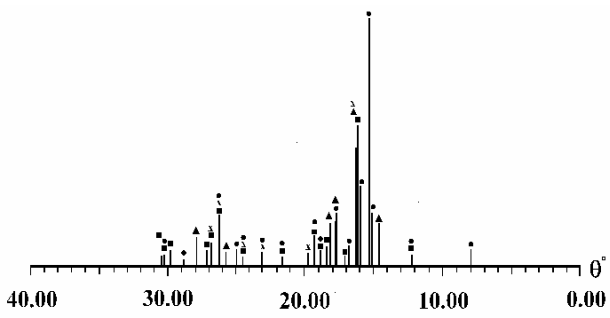

Рис. 2. Штрих-діаграма фазового складу зразка брутто-складу $Y_{0,8}Ca_{2,2}Ga_{2,8}Ti_{2,2}O_{12}$: ▲- гранатова фаза, ●-β-Ga_2O_3, x- $CaTiO_3$, ■- $YGaO_3$.

спостерігається сильні екзоефекти без суттєвої втрати (не більше 2%) маси при температурах близько 845°C, що свідчить про кристалізацію гранатової фази. Загальна втрата маси зразків не перевищує 40% від початкової маси.

Оскільки в процесі утворення гранатові фази на дериватограмах не спостерігається інших ефектів, це на нашу думку може свідчити про утворення гранатової фази за бездифузійним механізмом [8].

На основі термогравіметричних та рентгено-фазових досліджень для одержання зразків у системі $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ була вибрана температура прожарювання 980°C, а час прожарювання – 12 годин.

Одержані зразки композицій нерозчинні в розведених і концентрованих мінеральних кислотах, лугах, "царській горілці". В розтопах лугів спостерігається їх поступове руйнування. Усі одержані сполуки мають білий колір. За даними рентгенографічних досліджень знайдено параметри елементарних комірок твердих розчинів $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$, залежність параметрів елементарної комірки від величини заміщення наведено на рис. 1. Одержані данні для даної системи показують, що при гетеро валентному заміщенні $Y^{3+} + Ga^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + Ti^{4+}$ параметр елементарної комірки монотонно зростає, та досягає максимуму при x = 1,6, потім майже не змінюється в межах помилки експерименту. Широка область гомогенності для даної системи обумовлена близькими значеннями іонних радіусів Y^{3+} та Ca^{2+} в c-позиціях та Ga^{3+} та Ti^{4+} в d- та a-положеннях, та близькими величинами їх електронегативностей, та параметрів Горді [9]. При подальшому заміщенні відбувається розпад твердих розчинів на гранично заміщений гранат, твердий розчин на основі $YGaO_3$ та $CaTiO_3$, та β-Ga_2O_3. На рис. 2 наведено штрих-діаграму фазового складу для композиції з x = 2,2.

Система $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ рентгенографічно була досліджена Еспінозою [10]. Зразки в цій роботі були одержані за керамічною технологією, а межа заміщення знаходилась в межах $2,0 \le x \le 2,25$ [10], а за даними роботи [11] x = 1,95. Воробьовим [12] було показано, що від сорту катіонів, їх розміру, технології синтезу та термохімічної обробки суттєво залежать розміри комірки гранатів, та їх фізико-хімічні властивості. Розбіжність значень параметрів решіток, та меж існування твердих розчинів у порівнянні з наведеними роботами обумовлена різними умовами експерименту, та перерозподілом катіонів замісників по кристалохімічно нееквівалентним підграткам.

З метою оцінки розподілу катіонів металів в підгратках гранатової структури було використано залежність між ефективними іонними радіусами елементів, та параметром елементарної комірки гранату, яка запропонована авторами [13]:

$$a = b_1+b_2*r^{VIII}+b_3r^{VI}+b_4*r^{IV}+b_5*r^{VIII}*r^{VI}+b_6*r^{VIII}*r^{IV}, \quad (1)$$

де

$b_1 = 7,00332$; $b_2 = 3,31277$; $b_3 = 2,49398$; $b_4 = 3,34124$; $b_5 = -0,87758$; $b_6 = -1,38777$.

Для розрахунку використовували значення іонних радіусів за Шеноном [4]. Розрахунок відносної похибки [14] значень розрахованих параметрів (при припущенні, що похибка значень іонних радіусів наведених в [4] сягає 0,0002 нм) становить близько 0,2%. Експериментальні значення параметрів решітки твердих розчинів наведено на рис. 1.

Моделювання розподілу катіонів по підграткам гранатової структури виявляє в першому наближенні добре узгодження обчислених і експериментально знайдених параметрів комірки в припущенні входження титану в тетраедричну підгратку, або в загальному вигляді: $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Ga_2](Ga_{3-x}Ti_x)O_{12}$. Кращим наближенням є модель одночасного входження іонів титану в октаедричні та тетраедричні підгратки з переважним вмістом титану в тетраедричній підгратці – $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Ga_{2-y}Ti_y](Ga_{3-x+y}Ti_{x-y})O_{12}$.

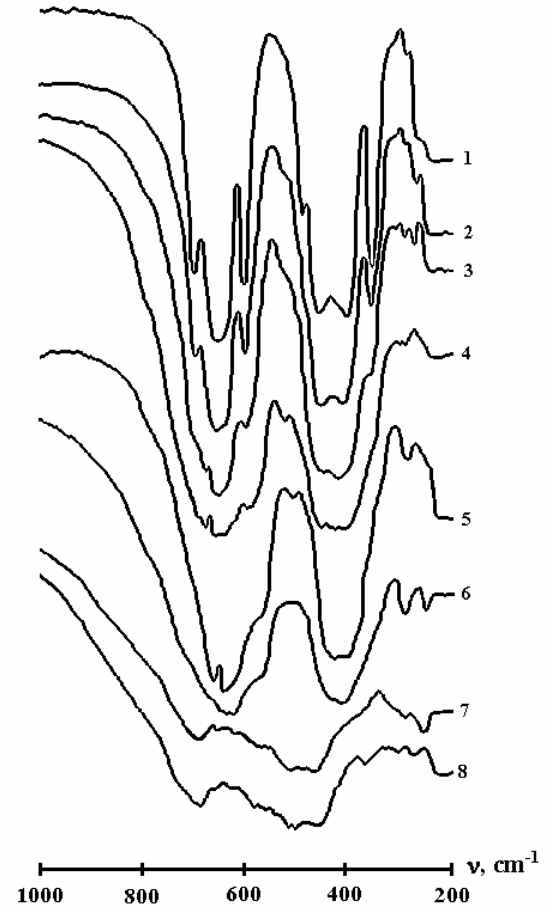

Рис. 3. ІЧ-спектри системи $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$, де кількість замісника позначена: 1 – (x = 0,1), 2 – (x = 0,4), 3 – (x = 0,7), 4 – (x = 1,0), 5 – (x = 1,3), 6 – (x = 1,6), 7 – (x = 1,9), 8 – (x = 2,2).

Відомо, що метод ІЧ-спектроскопії є досить плідним для вивчення ізоморфних заміщень в мінералогічних об'єктах [15-16]. Він дає можливість одержати додаткові відомості про деякі структурні особливості речовин та характер зв'язків між окремими елементами у кристалічній решітці. Експериментально встановлено, що на форму смуг і інтенсивність ліній поглинання в ІЧ-спектрах ізоморфнозаміщених сполук впливають такі фактори: тип зв'язку; розподіл катіонів, що заміщують, у тих або інших кристалографічних позиціях кристалічної гратки; ступінь впорядкованості структури.

Для галієвих гранатів в ІЧ-спектрах спостерігається три головних області поглинання [17]:

- нижче 300 $см^{-1}$ – коливання іонів лантаноїдів у додекаедричному оточенні $\{RO_8\}$;
- в інтервалі 500-390 $см^{-1}$ – коливання іонів галію в октаедричному оточенні $[GaO_6]$;
- в інтервалі 750-580 $см^{-1}$ – коливання іонів галію в тетраедричному оточенні (GaO_4).

Нами було досліджено ІЧ спектри $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Ga_2](Ga_{3-x}Ti_x)O_{12}$ в межах $0 \le x \le 2{,}0$, які наведено на рис. 3.

Як видно з рисунку при зростанні x спостерігається розширення смуг, особливо в області коливань тетраедричної підгратки, а також спостерігається додаткове коливання, яке можна віднести до коливань TiO_4-угруповувань. Частоти поглинання при цьому практично не змінюються. При цьому відбувається і зміна загального вигляду ІЧ-спектру. Вона співпадає з рентгенографічною межею ізоморфного заміщення ($x \le 1{,}6$). При $x \ge 1{,}6$ спостерігається поява нових смуг поглинання, що вказує на зміну фазового складу зразків.

Таким чином для системи $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ гомогенне заміщення відбувається до значення x = 1,6. Показано, що при заміщенні галію титаном, останній розподіляється переважно в тетраедричну підгратку.

Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;
Дзязько О.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

[1] A. Pique, K.S. Harshavardham, T. Venkatesan. Superconducting garnet thin film system // *US Patent N 607499*, 13.06.2000.

[2] E.I. Il'yashenko, V.P. Klin, A.G. Soloviev. Magneto-optical head for information reading *// US Patent N 6288980*, 11.11.2001.
[3] А.М Голуб, Т.П. Майдукова. *// Изв. АН СССР. Неорган. Материалы,* **1**(7) сс. 1166-1170 (1965)
[4] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcohenides // *Acta Cryst,* **A32**(5), pp. 751-767 (1976).
[5] А.Г. Дзязько, С.А. Неділько. Условия образования и некоторые физико-химические характеристики твердых растворов $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Fe_xO_{12-\delta}$ ($0 \le x \le 2.2$) // *Укр. хим. журнал*, **57**(12), сс. 1243-1247 (1991).
[6] C.R. Hubbard. Certification of Si powder diffraction standard reference material 640A // *J. Appl. Crystallogr,* **16**(3) pp. 285-286 (1983).
[7] В.И. Лисойван, С.А. Громилов. *Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов.* Наука. Сиб. отд-ние. Новосибирск. 243 с. (1989).
[8] А.Д. Горбалюк, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько. Дослідження утворення гранатової фази методом ІЧ-спектоскопії *// Вісник Київ. ун-ту*, **33**, сс. 110-115 (1996).
[9] А.С. Поваренных. *Кристаллохимическая классификация минеральных видов.* "Наукова Думка". Киев. 547 с. (1966).
[10] G.P. Espinosa. A crystal chemical study of titanium (IV) and chromium (III) substituted yttrium iron and gallium garnets *// Inorg. Chem.,* **3**(6), pp. 848-850 (1964).
[11] S. Geller, G.P. Espinosa, L.D. Fullmer, P.B. Grandall. Thermal expansion of some garnets *// Mater. Res. Bull.* **7**(11), pp. 1219-1224 (1972).
[12] Ю.П. Воробьев. Структурные, магнитные и теплофизические свойства гранатов *// Кристаллография*, **34**(6), сс. 1461-1469 (1989).
[13] B. Strocka, P. Holst, W. Tolksdorf. An empirical formula for the calculation of lattice constants of oxide garnets based on substituted yttrium - and gadolinium - iron garnets // *Philips J. Res.* **33**(¾), pp. 186-202 (1978).
[14] И. Гайдышев. *Анализ и обработка данных. Специальный справочник.* Питер. Л., 752 с. (2001).
[15] И.И. Плюснина. *Инфракрасные спектры силикатов.* МГУ. М. 188 с. (1967).
[16] Г.Н. Гончаров, М.Л. Зорина, С.М. Сухаржевский. *Спектроскопические методи в геохимии. Учебное пособие. / Под ред. В.Ф. Барабанова.* Из-во Ленинградского университета. Л. 292 с. (1982).
[17] N.T. McDevitt. Infrared lattice spectra of rare-earth aluminum, gallium and iron garnets // *J. Opt. Soc. Am.* **59**(9), pp. 1240-1244 (1969).

S.A. Nedilko, A.G. Dzyazko

A Heterovalent Isomorphic Substitution the Yttrium Gallium Garnet

Department of Chemistry National Taras Shevchenko University of Kyiv,
64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01033, Ukraine,
(044) 239-33-06, E-mail: nedilko@red-gw.univ.kiev.ua

The solid solutions $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ have bin synthesized by the method of component co-precipitation followed with a calcinations of the batches. The composition limits for the solution existence were determined by a X-ray powder diffraction. The cations distribution within the garnet structure sublattices was evaluated using IR spectroscopy and mathematic modeling. It was shown that under substitution of gallium by titanium ions the latter ones appear to be located preferably in the tetrahedral sublattice.