

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ДЗЯЗЬКО ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ

ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНІ СПОЛУКИ РЗЕ З СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ

02.00.01 - неорганічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового  
ступеня кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Дисертаційна робота виконана в Київському університеті  
імені Тараса Шевченка

Науковий керівник

кандидат хімічних наук,  
доцент Неділько С.А.

Офіційні опоненти

доктор хімічних наук,  
професор Білоус А.Г.

кандидат хімічних наук  
Редько В.П.

Провідна установа

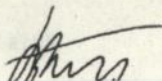
Львівський університет  
кафедра неорганічної  
хімії

Захист відбудеться "31" Травня 1993 р. на засіданні  
спеціалізованої ради К 068.18.12 у Київському Університеті імені  
Тараса Шевченка (252017, Київ 17, ГСП - 601, вул. Володимирська  
60, хімічний факультет)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці  
Київського університету

Автореферат розісланий "19" Квітня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради К 068.18.12,  
кандидат хімічних наук



В.Ф. Горлач

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00803023 (G)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Постійно зростаючі потреби виробництва нових матеріалів для радіоелектронної та обчислювальної техніки, автоматики та зв'язку потребують створення нових, більш ефективних матеріалів. Широке застосування в цих галузях здобули галати РЗЕ з структурою гранату, а також леговані перехідними металами тверді розчини на їх основі. Так, галати РЗЕ з структурою гранату знаходять застосування в лазерній техніці як робочі тіла оптичних квантових генераторів, люмінофорів для кольорового телебачення, в акустооптиці та в інших галузях науки та техніки. Перспективним методом одержання ізоморфнозамішених сполук на основі галатів із структурою гранату ми вважали метод сумісного осадження компонентів (СОК) з наступним прожарюванням одержаної шихти. Він має переваги перед керамічним, тому що одночасно з низькими енергетичними витратами розв'язує питання про однорідність та чистоту продуктів синтезу, а також чистоту виробництва.

Наявність в сполуках із структурою гранату трьох кристалографічно нееквівалентних позицій катіонів дозволяє шляхом ізоморфних заміщень не тільки змінити хімічний склад вихідних сполук, але й одержати матеріали з набором заданих фізико-хімічних характеристик. В зв'язку з цим, актуальним для одержання виробів з вищезазваних матеріалів є встановлення меж ізоморфізму, а також впливу ізоморфного заміщення на фізико-хімічні властивості цих сполук.

Дисертаційна робота була виконана у відповідності із завданням по темі "Розробити методи синтезу та дослідити властивості термостійких кисневмісних сполук перехідних металів з особливими електрофізичними властивостями" (постанова Госплану та АН СРСР N 492/245/164).

Мета роботи. Дана робота присвячена вивченню умов утворення ізоморфнозамішених сполук на основі ітрій- та гадоліній-галієвих гранатів (ІГГ та ГГГ відповідно) при синтезі їх за методом СОК із наступною термообробкою одержаної шихти; вивченню областей стійкості гранатової структури при гетеровалентному заміщенні  $R^{3+} + Ga^{3+} \rightarrow M^{2+} + M^{4+}$  ( $R=Y, Gd$ ),  $M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$ ;  $M^{4+} = Ti, Cr, Fe$ , а також визначенню деяких фізико-хімічних характеристик одержаних сполук, та класифікації ізоморфізму в структурному типі гранату.

Наукова новизна роботи. Вперше синтезовані та досліджені фізико-хімічними та спектральними методами нові ізоморфнозамішені

сполуки на основі ітрій-галієвого та гадоліній-галієвого гранатів, що одержані за методом СОК. Встановлено, що в сумісноосадженій шихті гранатова фаза утворюється переважно за бездифузійним механізмом, без формування проміжних сполук. Розроблена методика прецизійного визначення параметрів елементарної комірки сполук із структурою гранату з використанням в якості внутрішнього стандарту Si. Визначені межі ізоморфного заміщення у двадцяти гранатових системах складу  $R_{3-x}R'_xGa_{5-x}M_xO_{12-\delta}$ ; де  $R = Y, Gd$ ;  $R' = Mg, Ca, Sr, Ba$ ;  $M = Ti, Cr, Fe$ , що включає більш як 300 композицій. Розроблена класифікація ізоморфних замішень в структурному типі гранату.

Практична цінність. Проведені дослідження дозволяють сформувати науково обгрунтовані принципи вибору технологічних умов одержання полікристалічних матеріалів на основі гранату з метою подальшого використання їх як високоякісної сировини для формування монокристалів та виробництва керамічних матеріалів. Результати роботи доповнюють дані по ізоморфізму в структурному типі гранату і тому стануть корисними для прогнозування перспектив створення нових матеріалів для автоматики, зв'язку, радіоелектронної, лазерної та обчислювальної техніки. Вивчені фізико-хімічні характеристики ізоморфнозаміщених сполук можуть бути використані для створення люмінофорних матеріалів.

Апробація роботи та публікації. Основні результати роботи доповідались на X Всесоюзній науковій нараді "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений", (Москва, 1985); IX, X, XI конференціях молодих вчених хімічного факультету КДУ (Київ, 1988 - 1990); XVI міжвузівській конференції молодих вчених "Химия и физика твердого тела" (Ленінград, 1989); Уральській науково - технічній конференції (Іжевськ, 1989); XII Всесоюзній нараді "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений" (Мінськ, 1989); XII Українській республіканській конференції по неорганічній хімії (Симферопіль, 1989); VI Нараді по кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992). Основний зміст роботи відображено в 10 публікаціях.

Основні результати, що винесено на захист:

1. Сукупність експериментальних даних по вивченню умов синтезу нових ізоморфнозаміщених систем із структурою гранату.
2. Результати дослідження меж гетеровалентного ізоморфного заміщення фізико-хімічними методами.

3. Результати спектроскопічного дослідження заміщених систем із структурою гранату.
4. Класифікація ізоморфних заміщень та їх взаємозв'язок у структурному типі гранату.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, семи глав, висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 200 сторінках друкованого тексту, що включає 62 рисунки і 29 таблиць. Список літератури містить 266 найменувань.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується вибір теми дисертаційної роботи, показана її актуальність, сформульована мета роботи і основні результати, що винесені на захист, а також новизна і практична цінність одержаних результатів.

Перша глава являє собою аналітичний огляд літературних даних по оксидним сполукам, що утворюються в системах  $R_2O_3 - Ga_2O_3$  (R-РЗЕ). Проаналізовані відомі методи одержання та фізико-хімічні властивості РЗЕ - галієвих гранатів. Велику увагу приділено розгляду структурних та кристалохімічних аспектів РЗЕ - галієвих гранатів, аналізу різних моделей зв'язку склад-властивість в рамках залежності параметра елементарної комірки гранату від розмірів іонів, які знаходяться у трьох кристалохімічно нееквівалентних положеннях. Розглянуто застосування галатів - гранатів в техніці та промисловості. Наприкінці глави сформульовані основні задачі дослідження.

В другій главі наведено обґрунтування вибору вихідних речовин та методу синтезу. Показано, що певну перевагу при одержанні складнозаміщених сполук із структурою гранату має метод СОК з наступним прожарюванням одержаної шихти. Виходячи з аналізу величин іонних радіусів, координаційних чисел (к.ч.) та електро-негативностей іонів вибрано замісники для додекаедричних положень - іони Mg, Ca, Sr, Ba; та окта(тетра)едричних положень - іони Fe, Cr, Ti. Наведена методика експерименту і фізико - хімічні методи дослідження зразків. Дана характеристика фізичних методів дослідження, які застосовувалися в роботі. Для знаходження параметрів кристалічних ґраток застосовувалась зйомка з внутрішнім стандартом, в якості якого використовували монокристалічний кремній кваліфікації "ос.ч.", перетертий на порошок, на кутах, що

перевищують 130 по  $2\theta$  з прямим і зворотнім скануванням та швидкістю обертання детектора 1/2 град./хв. для рефлексів гранатової фази з індексами Мілера 14.40 і 14.42; для внутрішнього стандарту - 533. На рис. 1 наведено типову дифракційну картину, що спостерігалася для однофазних зразків.

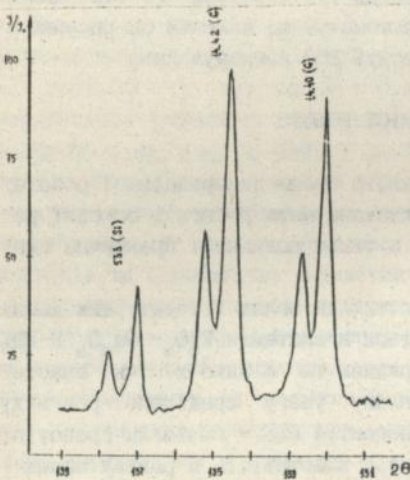


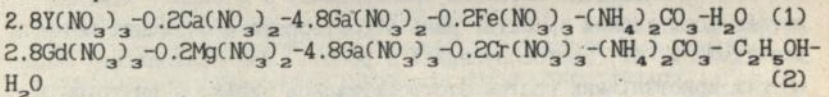
Рис. 1. Типова дифракційна картина для зразків з внутрішнім стандартом (Si): G - гранатова фаза, Si - кремній; поряд вказані індекси Мілера.

Вивчено хімічні властивості одержаних систем. Показано, що заміщення призводить до характерних змін забарвлення одержаних сполук. Титанвмісні зразки-безбарвні, залізовмісні забарвлені від кремового до темно-коричневого; хромвмісні зразки забарвлені від ясно-салатного до темно-зеленого (іноді чорного) кольору.

Проведено дослідження хімічної стійкості зразків до дії розведених та концентрованих мінеральних кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), розчинів та розтопів лугів. Показано, що однофазні системи мають високу хімічну стійкість до дії вказаних реагентів. Це може служити підтвердженням однофазності зразків, тому

що в багатофазних зразках домішкової фази переходять в розчини кислот.

В розтопах лугів гранатова фаза повністю руйнується. Третя глава присвячена дослідженню умов утворення заміщених галатитів із структурою граната і складається з двох розділів. В першому розділі наведено результати дослідження за методом залишкових концентрацій шести та семикомпонентних систем:



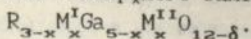
Виходячи з досліджень знайдено оптимальне мольне співвідношення (n) осаджувача до суми мольних часток металів при співосадженні, яке

лежить в межах  $1,5 \leq n \leq 2,0$  для системи (1) та  $1,65 \leq n \leq 1,80$  для системи (2). При синтезі замішених сполук із структурою гранату за методом СОК мольне співвідношення  $n$  було виbrane в середині вищевказаного інтервалу і дорівнювало 1.75. В другому розділі третьої глави наведено результати дослідження умов утворення замішених галатів із структурою гранату рентгенографічним, ІЧ-спектроскопічним та термогравіметричним методами. Комплексне дослідження процесів, що відбуваються при розкладі співосадженої шихти дозволило встановити, що повітряно-суха шихта не є сумішшю гідрокарбонатів металів, а являє собою складну полімерну сполуку з водневими зв'язками.

Термогравіметричні дослідження дозволили встановити, що кристалізація гранатової фази для шихти сполук із різним вмістом замісників в окта- та тетраедричних підгратках лежить в інтервалі  $760-820^\circ\text{C}$ , при цьому максимальна втрата летких компонентів ( $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ ) не перевищує 40% від початкової ваги зразка.

З метою виявлення механізму втрати летких компонентів при утворенні гранатової фази на прикладі системи  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  вивчена кінетика розкладу сумісноосадженої шихти  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_{24-2x}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з числом замісників від  $x=0,1$  до  $1,0$  з кроком  $0,1$ . Дані досліджень показали, що при одержанні сумісноосадженої шихти суттєвий вплив на її склад спричиняють умови промивання осаду розчином карбонату амонію та режими температурної сушки. Було проведено моделювання 23 найбільш вірогідних процесів розкладу сумісноосадженої шихти шляхом мінімізації суми квадратів відхилень експериментального та теоретичного ступенів перетворення. Знайдено, що усі кінетичні криві добре описуються залежністю  $kt = \frac{1}{3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ , яка характерна для процесу миттєвого зародкоутворення, коли реагуюча частка змінюється гомотетично (тобто подібно самій до себе) в тримірному просторі. Лімітуючою стадією, що визначає швидкість процесу, є швидкість взаємодії реагентів на реакційній поверхні розділу (розклад гідрокарбонатів). За результатами дослідження процесів розкладу шихти вибрано оптимальну температуру синтезу, яка становила  $1150^\circ\text{C}$  на протязі 6 годин. В четвертій главі в трьох розділах розглянуто рентгенографічні характеристики твердих розчинів, визначено області їх існування, фазовий склад, наведено параметри ґраток гранатової фази для одержаних композицій. В табл. 1 наведено області гомогенності твердих розчинів складу  $\text{R}_{3-x}\text{M}^I_x\text{Ga}_{5-x}\text{M}^{II}_x\text{O}_{12-\delta}$ , де  $\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}$ ;  $\text{M}^I=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ,

Результати вивчення ізоморфного заміщення в системах



R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	Область гомоген- ності	ГЗП <sup>1</sup> ±0.0005Å	R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	Область гомоген- ності	ГЗП <sup>1</sup> ±0.0005Å
Y	Mg	Fe	0≤x≤1.2	12.3083	Gd	Mg	Fe	0≤x≤1.0	12.3841
Y	Ca	Fe	0≤x≤1.5	12.3204	Gd	Ca	Fe	0≤x≤1.5	12.4150
Y	Sr	Fe	0≤x≤0.6	12.3152	Gd	Sr	Fe	0≤x≤0.5	12.3946
Y	Ba	Fe	0≤x≤0.4	12.3241	Gd	Ba	Fe	0≤x≤0.3	12.4172
Y	Mg	Cr	0≤x≤0.9	12.263(2) <sup>2</sup>	Gd	Mg	Cr	0≤x≤1.2	12.3716
Y	Ca	Cr	0≤x≤1.2	12.297(1) <sup>2</sup>	Gd	Ca	Cr	0≤x≤1.0	12.3983
Y	Sr	Cr	0≤x≤0.4	12.287(1) <sup>2</sup>	Gd	Sr	Cr	0≤x≤0.5	12.3878
Y	Ba	Cr	0≤x≤0.3	12.293(1) <sup>2</sup>	Gd	Ba	Cr	0≤x≤0.3	12.3904
Y	Mg	Ti	0≤x≤0.3	12.2808	Y	Ca	Ti	0≤x≤1.6	12.3285
Y	Sr	Ti	0≤x≤0.4	12.2987	Y	Ba	Ti	0≤x≤0.3	12.3025

1 - граничне значення параметра, 2 - зразки знято на швидкості 1° на хвилину по 2θ, параметри знайдено шляхом розрахунку за методом найменших квадратів.

Ba; M<sup>II</sup> = Ti, Cr, Fe та граничні значення параметрів (ГЗП) ґраток.

Як видно з наведеної таблиці, найбільша область гомогенності твердих розчинів із структурою гранату характерна для систем, що містять кальцій. Найменша - для систем, що містять барій. Розклад твердих розчинів для ізоморфозаміщених систем відбувається на гранично заміщений гранат, перовскітоподібний твердий розчин, і, можливо на титанати, ферити та хромати лужноземельних металів (в залежності від складу). В якості приклада на рис. 2 наведено залежність параметрів ґратки гранатів від ступеню заміщення для системи  $Y_{3-x}M^I_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$ , де M<sup>I</sup> = Mg, Ca, Sr, Ba.

П'ята глава присвячена розгляду сукупності експериментальних даних ІЧ-спектроскопічного вивчення складнозаміщених твердих розчинів із структурою гранату. Вона складається з трьох розділів, відповідно замісникам перехідного металу. Показано, що застосування ІЧ-спектроскопії дозволяє по характеристичним областям поглинання, що лежать в області 850-980 см<sup>-1</sup>, зробити висновки про наявність в сполуках шестивалентного хрому по характеристич-

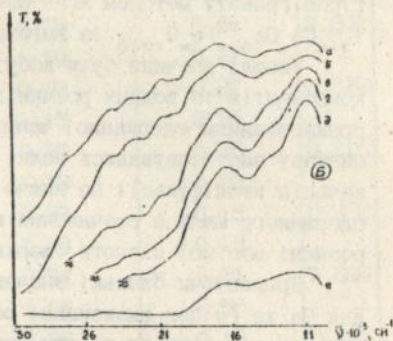
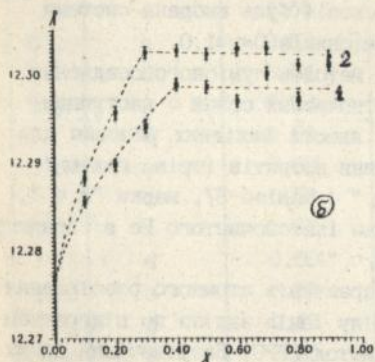
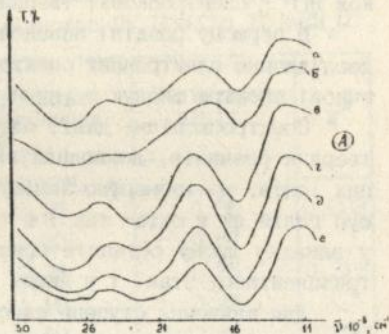
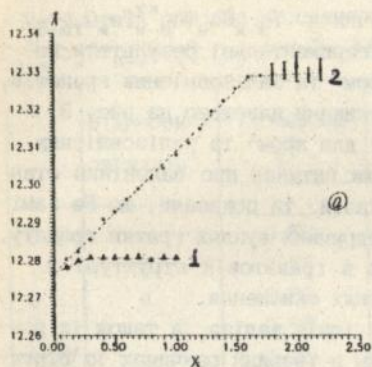


Рис. 2. Залежність параметрів елементарної комірки від ступеня заміщення

в системі  
 $Y_{3-x}M_xGa_{5-x}Ti_xO_{12}$   
 а) 1 - Mg, 2 - Ca;  
 б) 1 - Sr, 2 - Ba.

Рис. 3. Спектри відбиття (зняті на поглинання) систем:  
 А)  $Y_{3-x}Mg_xGa_{5-x}Cr_xO_{12-\delta}$ ,  
 де: а)  $x=0,2$ , б)  $x=0,4$ ,  
 в)  $x=0,6$ , г)  $x=0,8$ ,  
 д)  $x=1,0$ , е)  $x=1,2$ .  
 Б)  $Y_{3-x}Mg_xGa_{5-x}Fe_xO_{12-\delta}$ ,  
 де: а)  $x=0,4$ , б)  $x=0,6$ ,  
 в)  $x=0,8$ , г)  $x=1,0$ ,  
 д)  $x=1,2$ , е)  $x=1,4$ .

ним смугам поглинання  $CrO_4^{2-}$ - угруповань. ІЧ-спектри титан- та залізовмісних систем подібні до вихідних ІГТ та ПГТ: з ростом кількості замісників незначною мірою змінюються положення смуг поглинання, та їх інтенсивності.

Шоста глава присвячена розгляду спектрів дифузного відбиття твер-

дих розчинів, що містять в якості замісників іони Fe і Cr; а також ЯГР - спектроскопії твердих розчинів  $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}^{57}Fe_xO_{12-\delta}$ .

В першому розділі наведено експериментальні результати по дослідженню електронних спектрів хром- та залізовмісних гранатів, типові спектри сполук з цими замісниками наведено на рис. 3.

Спектроскопічні дані, одержані для хром- та залізовмісних твердих розчинів, дозволили вирішити питання про валентний стан цих іонів, що ізоморфно заміщують галій, та показали, що Fe заміщує галій як в окта- так і в тетраедричних вузлах ґратки гранату, у випадку хрому останній присутній в гранатовій структурі у тривалентному стані і у вищих ступенях окиснення.

Для вивчення ступеню окиснення іонів заліза, а також їх розподілу по кристалографічним позиціям в твердих розчинах із структурою гранату методом ЯГР- спектроскопії була вибрана система  $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}^{57}Fe_xO_{12-\delta}$  із вмістом замісників  $0 \leq x \leq 1.0$ .

Тверді розчини були добуті за методом сумісного осадження компонентів із водних розчинів азотнокислих солей з наступним прожарюванням одержаної шихти. В якості вихідних речовин для синтезу застосовувались водні розчини нітратів ітрію, галію і кальцію кваліфікації не нижче "х.ч." і заліза-57, марки "х.ч.", одержаного шляхом розчинення наважки ізотопочистого Fe в гарячому розчині азотної кислоти (марки "ос.ч.").

Враховуючи близькі значення характерів атомного розсіювання для Ga та Fe при визначенні розподілу іонів заліза по підґраткам гранатової структури застосовували метод ЯГРС. Базуючись на даних рентгенографічного аналізу та ІЧ-спектроскопії отриманих нами експериментально, ми виходили з припущення, що залізо знаходиться в сполуках в окта- та тетраедричних положеннях. У відповідності до цього спектри розділялись на два дублети по стандартній програмі "ДУБЛЕТ" на, IBM PC/AT-286. Максимальна похибка у визначенні параметрів складала для  $\delta \pm 0.02$  і для  $\Delta E \pm 0.03$  мм/с. Результати обробки ЯГР спектрів наведено в табл. 2.

Дані табл. 2 по величинам ізомерних зсувів і квадрупольних розщеплень узгоджуються з літературними даними, одержаними для залізовмісних гранатів. Як видно з табл. 2, величини ізомерного зсуву і квадрупольного розщеплення відповідають двом нееквівалентним положенням заліза. Величини ізомерних зсувів характерні для тривалентного заліза. Зважаючи на малу вірогідність мессбауерівського переходу для атомів Fe в зразках заміснених гранатів, не

Таблиця 2.

Результати обробки Мессбауеровських спектрів твердих розчинів  $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Fe_xO_{12-\delta}$  при  $T = 296$  К (відносно  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ).

x	Віднесення сигналів <sup>1</sup>	Ізомерний зсув $\delta$	Квадрупольне розщеплення $\Delta E_{qs}$	Напівширина лінії	$\chi^2$
0.1	a	0.65	0.35	0.26	0.203
	d	0.57	1.20	0.67	
0.2	a	0.63	0.36	0.25	0.313
	d	0.55	1.18	0.45	
0.2*	a	0.74	0.39	0.44	0.290
	d	0.65	1.89	0.72	
0.3	a	0.63	0.35	0.05	0.202
	d	0.54	1.19	0.47	
0.4	a	0.63	0.35	0.27	0.079
	d	0.54	1.15	0.36	
0.5	a	0.62	0.36	0.25	0.215
	d	0.52	1.13	0.50	
0.6	a	0.62	0.37	0.15	0.312
	d	0.50	1.08	0.15	
0.8	a	0.60	0.34	0.21	0.099
	d	0.48	1.05	0.50	
1.0	a	0.60	0.36	0.18	0.105
	d	0.45	1.06	0.35	

\* - Зразок знятий при  $T=78$  К.

<sup>1</sup> - a і d - відповідно окта- та тетраедрична підгратка.

виявилось можливим з'ясувати кількісний розподіл заліза по кристалографічним позиціям. Проте, одержана якісна інформація показує, що зменшення ізомерних зсувів для окта- і тетраедричних положень може бути викликано зміною щільності s-електронів на ядрі Fe із збільшенням кількості заміників. Можливо, зменшення величин ізомерних зсувів викликане збільшенням ступеню ковалентності зв'язку Me-O. При цьому слід відзначити, що градієнт внутрішньокристалічного поля в d- положенні зменшується з збільшенням кількості заміників, в той час як для a-положень відбувається незначне збільшення градієнту внутрішньокристалічного поля. Звідси за резуль-

татам спектроскопічного дослідження можна зробити висновок, що фази, які містять залізо є аніон-дефіцитними сполуками по кисню.

Сьома глава присвячена обговоренню результатів експерименту. Розглянуті загальні закономірності утворення галатів РЗЕ з структурою гранату, а також твердих розчинів на їх основі, запропоновано класифікацію ізоморфних замішень в структурному типі гранату.

Теоретичне визначення областей гомогенності ускладнене через вплив багаточисельних факторів: хімічних особливостей іонів, концентрації електронів в системах, розмірних факторів та стійкості суміжних фаз. Тому передбачити область гомогенності можливо лише в тому випадку, коли один з вище перелічених факторів різко домінує над іншими, і ними в першому наближенні можна нехтувати. Для сполук із структурою гранату одним з найбільш суттєвих є геометричний фактор (розміри іонів, з яких побудована гранатова структура). Тому при аналізі результатів експерименту по вивченню ізоморфного заміщення в ПГ та ГГ основну увагу буде приділено розмірам іонів, що входять в структуру гранату, а також похідним від них характеристикам.

Системи що містять  $Ti$ . Найнижча область гомогенності спостерігається для  $M=Mg$  і  $M=Ba$  (межа ізоморфного заміщення ( $MIЗ=0,3$ )). Незначне збільшення параметру кристалічної ґратки твердих розчинів вірогідно пояснюється тим, що основна маса магнію, що входить в гранатову структуру статистично розподілена по с-положеннях, а незначна частина магнію входить в а-положення. Тоді, виходячи з цього припущення, збільшення розмірів "а" підґратки призводить до збільшення параметра ґратки гранату.

$M=Ca$ . Для цієї системи спостерігається максимальне заміщення з усіх вивчених в даній роботі систем. Розміри іону  $Ti$  для а- і d положень дещо менші аналогічних для  $Ga$ , але іонний радіус  $Ca$  в той же час більший за ітрію. Вхідження  $Ca$  в а-підрешітку неможливо з погляду на суттєві (більш ніж в два рази) відмінні в ефективних іонних радіусах. Розбіжність величини межі ізоморфного заміщення для даної системи відносно літературних даних обумовлена більш низькою температурою термічної обробки, а, можливо, і перерозподілом катіонів по підґратках гранатової структури. Вірогідний розподіл катіонів в граничнозаміщеному гранаті може бути записаний у вигляді:  $(Y_{1.4}Ca_{1.6})[Ga_{0.4+x}Ti_{1.6-x}](Ga_{3-x}Ti_x)O_{12}$ , де  $0 \leq x \leq 1,6$ . Експериментальне збільшення параметра ґратки для даного заміщення викликано, вірогідно, збільшенням розмірів с-підґратки.

Збільшення параметрів ґратки твердих розчинів титанової системи спостерігається у випадку для замісників  $M=Sr$  і  $Ba$ .

Залізовмісні системи. Максимальна зміна параметрів ґратки спостерігається при входженні кальцію: причому різниця в параметрах решітки для граничнозамішених твердих розчинів ( $x=1,5$ ) для ГГ і ІГ дорівнює  $0,095 \text{ \AA}$ , а різниця незамішених ГГ і ІГ  $0,102 \text{ \AA}$ . Це може служити підтвердженням припущення, що стійкість даних твердих розчинів на основі гранатової фази визначається головним чином розмірами іонів.

Різниця в параметрах  $Mg$ -вмісних твердих розчинів дорівнює  $0,082 \text{ \AA}$  ( $x=1,0$ ), для стронцій- і барійвмісних систем відповідно  $0,086 \text{ \AA}$  ( $x=0,5$ ) та  $0,104 \text{ \AA}$  ( $x=0,3$ ), тобто близька до значення різниці параметрів чистих ГГ і ІГ. Необхідно також відзначити, що в цих системах залізо входить в гранатову структуру в тривалентному стані, що підтверджується спектроскопічними дослідженнями. Висока область гомогенності магній та кальцій вмісних аніондефіцитних систем, мабуть, визвана стабілізацією гранатової решітки катіонними вакансіями в  $s$ -позиціях. Збільшення параметрів кристалічної ґратки для магнієвих систем можна пояснити перерозподілом катіонів по кристалохімічно нееквівалентним підґраткам або статистичним розподілом замісників в порожнечах гранатової структури.

Хромвмісні системи. Для цих систем максимальна область гомогенності спостерігається для  $M=Mg$  і  $Ca$ , мінімальна - для барійвмісних систем. Різниця між параметрами ґратки гадолінієвих та ітрієвих систем  $0,110 \text{ \AA}$  ( $x=0,9$ );  $0,101 \text{ \AA}$  ( $x=1,0$ );  $0,101 \text{ \AA}$  ( $x=0,4$ ) і  $0,097 \text{ \AA}$  ( $x=0,3$ ) (для магній-, кальцій-, стронцій- і барійвмісних систем відповідно) близька до різниці параметрів ґраток чистих ГГ та ІГ.

Таким чином можна вважати, що при гетеровалентному ізоморфному заміщенні основним фактором стійкості гранатової структури є геометричний фактор для  $s$ -підґратки.

Виявлення впливу  $a$ - і  $d$ -підґраток для досліджених вище твердих розчинів із структурою гранату утруднено внаслідок складності експериментального визначення катіонного розподілу іонів в окта- і тетраедричних підґратках.

З геометрії розташування координаційних поліедрів у гранатовій структурі випливає, що стійкість гранатової структури залежить від величини розмірів іонів, що входять в II підґратки.

Приймаючи до уваги, що в гранатовій структурі один іон кисню, що знаходиться в вершині тетраедру є загальним для двох додекаедрів

і октаедра, стає зрозумілим, що зміни розмірів окремого поліедра (або декількох) викликають за собою викривлення решти поліедрів, що, враховуючи нещільну упакованість гранатової структури, відбивається на її стійкості. Очевидно, що для знаходження областей стійкості галієвих (та інших типів гранатів) необхідно проаналізувати декілька варіантів, що впливають на розміри тих або інших поліедрів, а зокрема знайти максимальні і мінімальні розміри іонів в кожному з поліедрів при ізоморфному заміщенні в одній підґратці (три варіанти по числу підґраток), максимальні та мінімальні значення середньостатистичних радіусів для іонів, що входять в дві підґратки одночасно (три варіанти) і, нарешті, максимальні та мінімальні значення середньостатистичних іонних радіусів та параметрів ґратки при одночасному заміщенні в усіх трьох підґратках.

Грунтуючись на припущенні, що стійкість гранатової структури визначається головним чином розмірами катіонів, великій інтерес викликає відношення між іонними радіусами катіонів, що знаходяться в різних кристалографічних положеннях гранатової структури.

Для зручності обговорення нижчевикладеного матеріалу введемо поняття ізоморфної ємкості підґраток у галієвих гранатах  $t_a$ , яка характеризує інтервал зміни розмірів позицій с-, а- і d- по відношенню до мінімального середньостатистичного іонного радіусу в тетраедричній позиції:  $t = \frac{dr}{r_d}$ , де  $dr$  - зміна середньостатистичного іонного радіусу в с- а- та d-підґратках;  $r_d$  - мінімальний середньостатистичний іонний радіус d- підґратки.

Приймаючи до уваги, що максимальні розміри з трьох кристалографічних позицій має с-підґратка, а мінімальні розміри d-підґратка, визначимо поле стійкості галієвих гранатів, віднесши ізоморфну ємкість трьох підґраток до ізоморфної ємкості d-підґратки:

$$\frac{t_c}{t_d} : \frac{t_a}{t_d} : 1$$

Враховуючи, що розміри катіонів у трьох кристалографічних положеннях можуть мати максимальні та мінімальні величини ізоморфної ємкості (в залежності від середньостатистичних розмірів катіонів, що заселяють ці позиції) буде явним, що відношення переписеться у вигляді:

$$\frac{t_{cmax} - t_{cmin}}{t_{dmin}} : \frac{t_{amax} - t_{amin}}{t_{dmin}} : 1$$

Це відношення фактично виражає область стійкості галієвих гранатів (можливо, воно буде справедливо і для залізних, алюмінієвих та інших оксидних гранатів).

На кристалохімію і умови утворення гранатів  $R_3Ga_5O_{12}$  (на відміну від природних) впливає той факт, що більшість іонів можуть входити як в октаедричні, так і в тетраедричні положення кристалічної ґратки. Радіуси рідкісноземельних іонів достатньо великі, що не дозволяє їм входити в тетраедричні порожнечі.

Для галієвих гранатів з точним катіонним розподілом поле стійкості галієвих гранатів представиться у вигляді відношення:  $2.47 \text{ :- } 2.08 \text{ :- } 1.87 \text{ :- } 1.29 \text{ :- } 1$ . Спроектувавши на площину XOY в декартових координатах одержимо:  $2.47 \text{ :- } 2.08 \text{ :- } 1.87 \text{ :- } 1.29$ .

На рис. 4 подано поле стійкості галієвих гранатів в координатах  $\frac{t_c}{t_{dmin}}$  від  $\frac{t_a}{t_{dmin}}$ . Поле стійкості галієвих гранатів дозволяє передбачити можливість одержання нових сполук із структурою граната з задалегідь заданими властивостями.

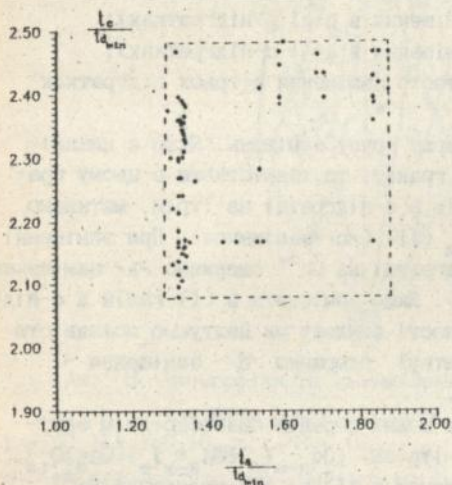


Рис. 4. Поле стійкості галієвих гранатів в площині XOY.

Даний підхід може надати певну допомогу для цілеспрямованого пошуку РЗЕ-вмісних гранатів із задалегідь заданими властивостями, оцінити параметри ґратки гранату та знайти передбачувані області стійкості гранатової структури при ізоморфних заміщеннях.

раціональної класифікації ізоморфних заміщень.

Наявність великого експериментального матеріалу по ізоморфізму в галієвому гранаті висуває проблему створення

Усі типи заміщень можна вивести із загальної формули  $(C_{z-x_1-x_2} R_{x_1} R_{x_2} \dots R_{x_n}) (A_{2-y_1-y_2} \dots A_{y_m} M_{y_1} M_{y_2} \dots M_{y_m}) (D_{z-z_1-z_2} \dots D_{z_p} Q_{z_1} Q_{z_2}^1 \dots Q_{z_p}^1) O_{12}$  шляхом варіації  $i, j, k$  - коефіцієнтів (мольних часток)  $x_1, y_j$  и  $z_k$  ( $0 \leq \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{k=1}^p z_k \leq 3, 0 \leq \sum_{j=1}^m y_j \leq 2$ ) атомів замісників сорту R, M і Q. Виходячи з вищеписаної формули для структури

гранату можна виділити три групи заміщень:

I група - заміщення відбувається тільки в одній підґратці.

II група - заміщення відбувається в двох підґратках

III група - заміщення відбувається в трьох підґратках одночасно.

Використовуючи кристалохімічні позначення с, а і d для додека-, окта- та тетраедричних положень в структурі граната, а також позначку косої риски "/" можна скласти зручну систему для позначення того чи іншого типу ізоморфного заміщення:

- 1). /с/ заміщення (заміщення в с-підґратці);
- 2). /а/ заміщення (заміщення в а-підґратці);
- 3). /d/ заміщення (заміщення в d-підґратці).
- 4). /с-а/ заміщення (заміщення в с- і а-підґратках);
- 5). /с-d/ заміщення (заміщення в с- і d-підґратках);
- 6). /а-d/ заміщення (заміщення в а- і d-підґратках);
- 7). /с-а-d/ заміщення (тобто заміщення в трьох підґратках одночасно);

Як приклад розглянемо першу групу заміщень. Якщо є незаміщений  $(Gd_3)[Ga_2](Ga_3)_0_{12}$  (I) гранат, то, замістивши в цьому гранаті деяку кількість гадолінію в с-підґратці на ітрій, матимемо гранат  $(Gd_{3-x}Y_x)[Ga_2](Ga_3)_0_{12}$  (II) (/с/-заміщення). При заміщенні в (I)  $Ga^{3+}$  в октаедричній підґратці на  $Cr^{3+}$  одержимо /а/-заміщення  $(Gd_3)[Ga_{2-y}Cr_y](Ga_3)_0_{12}$  (III). Якщо замістити в (I) галій в d-підґратці на алюміній (для зручності викладу ми нехтуємо можливістю входження алюмінію в а-підґратку), одержимо /d/- заміщення -  $(Gd_3)[Ga_2](Ga_{3-z}Al_z)_0_{12}$  (IV).

До другої групи заміщень можна перейти безпосереднім заміщенням в (I) с- і а-положень ітрієм:  $(Gd_{3-x}Y_x)[Ga_{2-y}Y_y](Ga_3)_0_{12}$  (V) (/с-а/-ізоморфізм); заміщення в (I) а- і d-положень  $Ga^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  дасть  $(Gd_3)[Ga_{2-y}Fe_y](Ga_{3-z}Fe_z)_0_{12}$  (VI) (/а-d/- ізоморфізм); заміщення в (I) с- і d-положень на  $Ca^{2+}$  і  $Si^{4+}$  дасть  $(Gd_{3-x}Ca_x)[Ga_2](Ga_{3-z}Si_z)_0_{12}$  (VII) (/с-d/- ізоморфізм). Слід підкреслити, що ізоморфізм другої групи можна розглядати як послідовне заміщення в (I). Наприклад, /с-а/-ізоморфізм можна представити як два послідовних заміщення /с/ і /а/ (або навпаки), тобто /с-а/=с/+а/.

Третя група включає заміщення в трьох підґратках гранату одночасно. Прикладом /с-а-d/- заміщення є безпосереднє заміщення (I) на  $Y^{3+}$  (в с-підґратці) та  $Fe^{3+}$  (в а- і d- підґратках)

$(Gd_{3-x}Y_x)[Ga_{2-y}Fe_y](Ga_{3-z}Fe_z)O_{12}$  (VIII), або заміщення (VI) в с- підгратці гадолінію на ітрій, а також шляхом послідовних /с/-, /а/- і /d/- заміщень.

Таким чином, заміщення в двох і трьох підгратках кристалічної структури гранату складається з комбінацій заміщень в одній підгратці (або в двох). Так /с-d/- ізоморфізм = /с/- ізоморфізм + /d/- ізоморфізм, а /с-a-d/ = /с-d/ + /а/ = /с/ + /а/ + /d/ (див. рис. 5).

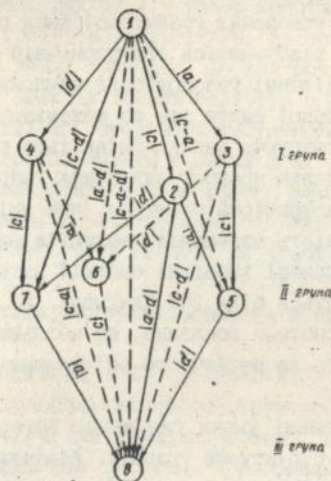


Рис. 5. Ізоморфізм та взаємозв'язок між трьома групами заміщень в структурному типі гранату.

- 1 -  $(C_3)[A_2](D_3)O_{12}$ ;    2 -  $(C_{3-x_1} \dots x_n R^1 \dots R^n)[A_2](D_3)O_{12}$ ;
- 3 -  $(C_3)[A_{2-y_1} \dots y_m M^1 \dots M^m](D_3)O_{12}$ ;
- 4 -  $(C_3)[A_2](D_{3-z_1} \dots z_p Q^1 \dots Q^p)O_{12}$ ;
- 5 -  $(C_{3-x_1} \dots x_n R^1 \dots R^n)[A_{2-y_1} \dots y_m M^1 \dots M^m](D_3)O_{12}$ ;
- 6 -  $(C_3)[A_{2-y_1} \dots y_m M^1 \dots M^m](D_{3-z_1} \dots z_p Q^1 \dots Q^p)O_{12}$ ;
- 7 -  $(C_{3-x_1} \dots x_n R^1 \dots R^n)[A_2](D_{3-z_1} \dots z_p Q^1 \dots Q^p)O_{12}$ ;
- 8 -  $(C_{3-x_1} \dots x_n R^1 \dots R^n)[A_{2-y_1} \dots y_m M^1 \dots M^m](D_{3-z_1} \dots z_p Q^1 \dots Q^p)O_{12}$

## ВИСНОВКИ

1. Знайдені оптимальні умови одержання шихти складних оксидних сполук із структурою гранату методом сумісного осадження компонентів з водних (водно-спиртових) розчинів металів карбонатом амонію. Показано, що найбільш оптимальними параметрами є величина рН осадження, що лежить в інтервалі рН 6.82 - 7.81 при мольному співвідношенні осаджувача ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) до суми мольних часток металів що знаходиться в інтервалі  $1.65 \leq n \leq 1.80$ .

2. Вивчені процеси утворення гранатової фази складнозамішених оксидних сполук, що відбуваються при термічній обробці шихти. Показано, що при виділенні газоподібних компонентів ( $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ ) розклад сумісноосадженої шихти іде по механізму миттєвого зародкоутворення, тобто реагуюча частка змінюється гомотетично. Найбільш вірогідною моделлю процесу виділення газоподібних компонентів з шихти є проста тримірна симетрія, при якій лімітуючою стадією процесу є швидкість взаємодії реагентів на реакційній поверхні розділу. Визначені імовірні енергії активації композицій шихти, котрі знаходяться біля 105 Кдж/моль. На прикладі кальцій - залізної замішеної системи показано, що збільшення кількості замісників призводить до незначного збільшення уявної енергії активації процесу.

3. Визначені оптимальні умови одержання гетерогенно замішених твердих розчинів із структурою гранату. Кінцева кристалізація гранатової структури відбувається з аморфного стану в кристалічний в вузькому температурному інтервалі, в залежності від сорту замісників. При утворенні гранатової фази не виявлено утворення проміжних сполук. Показано, що синтез гранатової фази іде при температурі на 300 - 500°C нижче, ніж по класичній керамічній технології.

4. Відпрацьована методика прецизійного визначення параметрів елементарної комірки сполук із структурою гранату з використанням внутрішнього стандарту. Найбільш точною та швидкою є зйомка гранатів в інтервалі кутів відбиття  $130^\circ \leq 2\theta \leq 138^\circ$  по центрам максимумів піків з індексами Мілера 14.40 та 14.42 з використанням в якості внутрішнього стандарту полікристалічного кремнію марки "ос.ч."

5. Вперше встановлені межі існування твердих розчинів із структурою гранату для двадцяти досліджених систем, що виражені загаль-

ною формулою  $R_{3-x}M^I Ga_{5-x}M^{II}O_{12-\delta}$ , де  $R = Y, Gd$ ;  $M^I = Mg, Ca, Sr, Ba$ ;  $M^{II} = Ti, Fe, Cr$ . Показано, що найбільшу область гомогенності мають кальцій-замінені системи.

6. Показано, що при гетерогенному заміненні залізовмісні системи є аніон-дефіцитними, хромвмісні системи стабілізуються завдяки наявності хрому у вищих ступенях окиснення.

7. Знайдено поле стійкості галієвих гранатів. Визначено, що одним з основних факторів, який впливає на стійкість галієвих гранатів, є співрозмірність іонних радіусів у трьох кристалографічно нееквівалентних положеннях гранатової структури. На основі експериментальних та літературних даних показано, що для всіх існуючих галієвих гранатів відношення величин іонних радіусів в додекаедричній та октаедричній підґратці до середньостатистичного іонного радіусу в тетраедричній підґратці лежить в межах  $2.47:-2.08:1.87:-1.29$ .

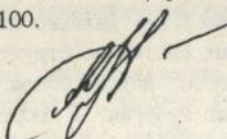
8. Запропоновано класифікацію ізоморфного заміщення в структурному типі гранату. Показано, що всі можливі сім заміщень в цьому структурному типі можуть бути зведені до трьох типів заміщень.

Основні результати роботи відображені в публікаціях:

1. Недилько С. А., Панченко Г. В., Дзязько А. Г. Изучение ИК-спектров РЗЭ-содержащих оксидных систем со структурой перовскита и граната // Тез. докл. X Всес. научн. совещ. "Применение колеб. спектров к исследованию неорган. и координац. соединений". М., 1985. - С. 45.
2. Дзязько А. Г. РЗЭ изоморфнозамещенные оксидные системы со структурой граната // Современные исследования в Киевск: ун-те С. 2-3. - 1988. - Деп. в УкрНИИТИ 19.12.1988, N 2990-Ук88.
3. Дзязько А. Г., Храмов А. С., Недилько С. А. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения изоморфного замещения в сложных оксидных соединениях // Тез. докл. Уральской научно-технич. конф. "Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении", Ижевск, 1989. - С. 114.
4. Недилько С. А., Дзязько А. Г. ИК-спектры сложных оксидных соединений // Тез. докл. XII Всес. совещ. "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений". Минск, 1989. - С. 67.
5. Недилько С. А., Дзязько А. Г., Воловик М. Н. Синтез новых неорганических материалов со структурой граната // Тез. докл. XII

Украинской республиканской конференции по неорганической химии, Симферополь, 1989. - С. 98.

6. Дзязько А. Г., Сухан Т. А., Горбалюк А. Д. Спектроскопические характеристики неорганических материалов на основе оксидов P39 // Тез. докл. XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии, Симферополь, 1989. - С. 85.
7. Дзязько А. Г., Недилько С. А. Получение сложных оксидных соединений методом совместного осаждения компонентов // Тез. докл. XVI межвузовской конференции молодых ученых "Химия и физика твердого тела". Л., "Наука" 1989. С. 17.
8. Недилько С. А., Дзязько О. Г. Класифікація і взаємозв'язок ізоморфізму в структурному типі граната // Вісник КУ. Хіміко-біологічні науки та науки про Землю. К. - 1991, N 4. - С. 6-10.
9. Дзязько А. Г., Недилько С. А. Условия образования и некоторые физико-химические характеристики твердых растворов  $Y_{3-x}Ca_xGa_{5-x}Fe_xO_{12-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2.2$ ) // Укр. хим. ж. - 1991. - Т. 57, N 12, С. 1243-1247.
10. Недилько С. А., Дзязько А. Г. Классификация изоморфизма в структурном типе граната // Тез. докл. VI Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов, 1992. - С. 100.



Підп. до друку. 19.03.93. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{6}$  Папір офс

Друк. офс. Умови. друк. арк. 117 Обл.-вид. арк. 023 тпр. 100.

Зам. З-3380.

---

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Репіца, 4.



101963

AB 27.250

**AB 27.250**