

УДК 539.183.3

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$)

© 2024 г. Е. С. Романова^а, М. Н. Смирнова^а, Г. Е. Никифорова^а,
В. А. Кецко^{а, *}, К. И. Янушкевич^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНаучно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 29.03.2024 г.

Принята к публикации 01.04.2024 г.

Измерены удельная намагниченность и магнитная восприимчивость феррогранатов состава $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$), полученных методом сжигания геля. Установлено, что после синтеза и последующей кристаллизации при 1023 К и давлении $\sim 10^{-2}$ Па в течение 2 ч температура магнитного фазового превращения для исследуемых составов $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ увеличивается при замещении ионов Y^{3+} на Ce^{3+} . При этом эффективная температура Кюри–Вейса антиферромагнитной составляющей обменных магнитных взаимодействий в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ изменяется от $\Theta_{\text{ФФ}} = |-570|$ до $|-650|$ К.

Ключевые слова: феррогранат, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24080022, EDN: ХКYNPW

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов с высокими магнитооптическими свойствами для устройств магнитоплазмоники по-прежнему остается актуальной проблемой химии и физики конденсированного состояния [1–8]. Принцип работы таких устройств основан на фарадеевском вращении плоскости поляризации в магнитоупорядоченных материалах во внешнем магнитном поле [7–10]. Это обусловлено тем, что кристаллическая решетка феррогранатов, состоящая из трех катионных позиций разных размеров (додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической), позволяет регулировать функциональные характеристики вещества в широком интервале параметров состояния, используя различные варианты замещения ионов металлов в элементарной кристаллической ячейке [11, 12].

Среди феррогранатов особое место занимает $Ce_3Fe_5O_{12}$, так как он характеризуется наиболее высоким среди известных веществ показателем качества, определяемым отношением магнитооптического эффекта к оптическому поглощению [13]. В то же время практическое использование этого состава ограничивается проблемой синтеза гомогенного $Ce_3Fe_5O_{12}$ в виде керамики и монокристаллов, что обусловлено размерным фактором ионов. Ионный радиус церия Ce^{3+} (1.14 Å) больше,

чем иттрия Y^{3+} (1.02 Å), и встраивание Ce^{3+} в элементарную ячейку феррограната приводит к возникновению структурных деформаций и образованию нежелательных примесных фаз [14].

На протяжении последних лет многие научные коллективы предпринимали попытки получить стабильные керамические материалы частичным замещением ионов редкоземельных элементов в кристаллической решетке феррогранатов на Ce^{3+} , например части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} . В работах [15, 16] такие материалы были получены, но содержание в них церия, по данным РФА, не превышало 8%, например $Ce_{0.122}Y_{2.878}Fe_5O_{12}$.

Авторами настоящей работы ранее синтезирован гомогенный порошкообразный феррогранат $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ с содержанием церия 16.7% [17–19]. Такое рекордное содержание Ce^{3+} в материале получено отжигом $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в вакууме и заменой части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} . В то же время в литературе отсутствуют сведения о магнитных характеристиках церийзамещенных феррогранатов.

В связи с этим целью данной работы являлись синтез, исследование удельной намагниченности и магнитной восприимчивости $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ и сравнение его свойств со свойствами феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$) проводили методом сжигания геля [20, 21]. Для этого стехиометрические количества 3-водного карбоната иттрия (х. ч.), нитрата церия (х. ч.), карбонильного железа (ос. ч.) и металлического галлия (х. ч.) растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ (ПВС) из расчета 0.12/ n моль ПВС на 0.01 моль феррита. Полученный раствор упаривали (~90–100°C) в реакторе при перемешивании до состояния гелей. При температуре >100°C начиналась интенсивная реакция горения, в результате которой наблюдали образование порошков желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ диспергировали в шаровой мельнице и отжигали при 1023 К в течение 2 ч при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Затем $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ и $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ подвергали термической обработке на воздухе при 1023 К в течение 5 ч.

РФА образцов выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_{α} -излучение) в интервале углов 2θ 10°–70° с шагом сканирования 0.0133°.

Морфологию порошков изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Tescan Amber GMN (Tescan, Чехия).

Измерения удельной намагниченности σ и удельной магнитной восприимчивости $10^{-2}/\chi$ (для удобства определения температуры Кюри–Вейса удельная магнитная восприимчивость выражена в $10^{-2}/\chi$) проводили пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0.86 Тл в интервале температур 77–600 К [22]. Погрешность измерения σ составляла $\pm 0/005$ А м²/кг, а магнитной восприимчивости χ на единицу массы — $\pm 10^{-9}$ м³/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов РФА, после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К порошок $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не содержит примесей (рис. 1, дифрактограмма 1). $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ (рис. 1, дифрактограмма 2) после отжига в вакууме при 1023 К также является однофазным и характеризуется отсутствием примеси CeO_2 . После синтеза в вакууме и последующей термической обработки на воздухе при 1023 К в течение 5 ч в образце $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не обнаружено примесных фаз (рис. 1, дифрактограмма 3). Это может свидетельствовать о достаточно высокой термической устойчивости синтезированного $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

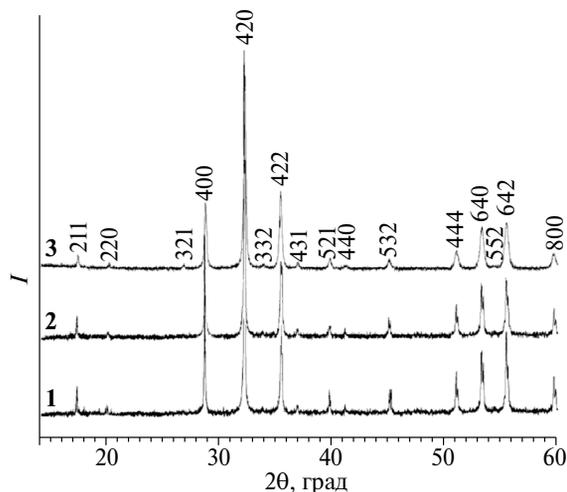


Рис. 1. Дифрактограммы $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К (1) и $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (2) и последующего отжига на воздухе при 1023 К (3).

Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки образцов использовали метод построения Вильямсона–Холла, основанный на соотношении:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = k\lambda/D + 4\varepsilon \sin\theta,$$

где β — физическое уширение дифракционного максимума; k — коэффициент, равный 0.95 для кубической структуры; λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15406$ нм); D — размер ОКР; θ — брэгговский угол; ε — величина микроискажений кристаллической решетки.

Полученные данные, а также результаты расчета кристаллической структуры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные и микроструктурные параметры $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К (1) и $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (2) и последующего отжига на воздухе при 1023 К (3) (пр. гр. $Ia\bar{3}d$)

Образец	a , нм	V , нм ³	D , нм	$\varepsilon \times 10^{-3}$
1	1.2352	188.48	140.2	2.5
2	1.2397	190.52	65.8	2.1
3	1.2365	189.03	90.5	0.4

Как следует из табл. 1, отжиг на воздухе после вакуумной обработки $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ при повышенной температуре приводит к увеличению размеров отдельных кристаллитов, при этом происходит уплотнение кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

Из результатов микроструктурных исследований $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ (рис. 2) следует, что галлийзамещенный феррогранат состоит из сильно “спрессованных” пористых агломератов размером от 100 нм до нескольких микрон, характеризующихся острыми гранями.

С учетом анализа РЭМ-изображения $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (рис. 3а) следует отметить, что церийсодержащий феррогранат состоит из плотно сросшихся между собой зерен, образующих агломераты неопределенной формы, которые на изломе имеют пористую губчатую структуру.

После отжига на воздухе феррогранат $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ сохраняет пористую структуру, однако размер отдельных агломератов и их плотность заметно уменьшаются (рис. 3б). Образец становится более “рыхлым” и однородным. Таким образом, дополнительная термообработка на воздухе способствует увеличению дисперсности образца за счет роста кристаллитов и уменьшения внутренних напряжений в кристаллической структуре.

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельной намагниченности и обратной величины удельной магнитной восприимчивости

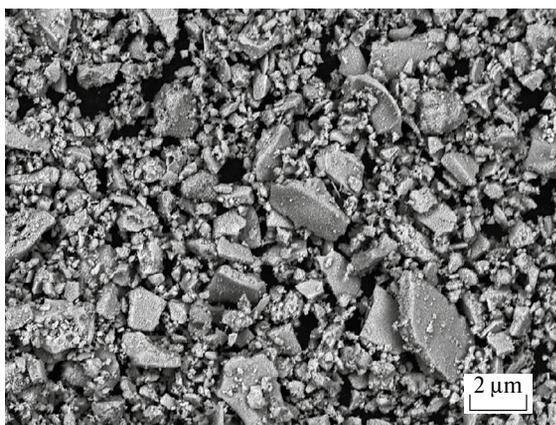


Рис. 2. РЭМ-изображение $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига на воздухе при 1023 К.

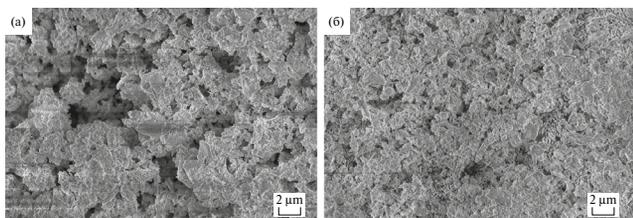


Рис. 3. РЭМ-изображение $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (а) и последующего отжига на воздухе (б).

$Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$. Эксперимент показывает, что магнитный фазовый переход к ферромагнитному состоянию в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ происходит при 250 К. Для сравнения: железиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ является ферромагнетиком с температурой Кюри (T_C) 558.9 К [24]. Замена части ионов железа в решетке феррограната на ионы галлия приводит к усилению в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ антиферромагнитного упорядочения с достаточно высокой температурой $\Theta_{эф}$ Кюри–Вейса. Это наглядно показывает зависимость $10^{-2}/\chi = f(T)$ (вставки на рис. 4 и 5).

При этом $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ демонстрирует высокую термическую устойчивость, о чем свидетельствует идентичный ход кривых нагрев–охлаждение в $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$. В то же время величина удельной намагниченности при температуре 77 К составляет 1.5 А м²/кг.

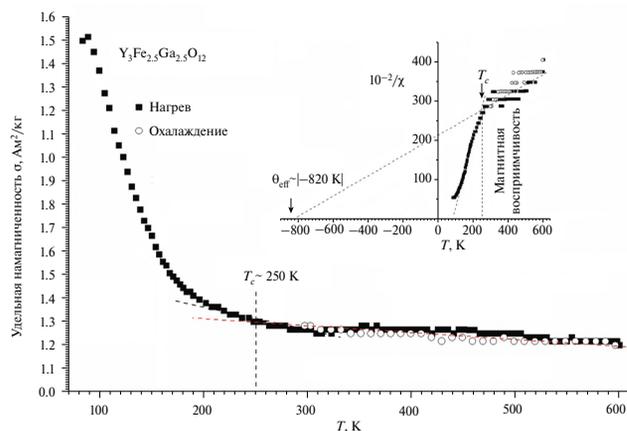


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности и магнитной восприимчивости (вставка) феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

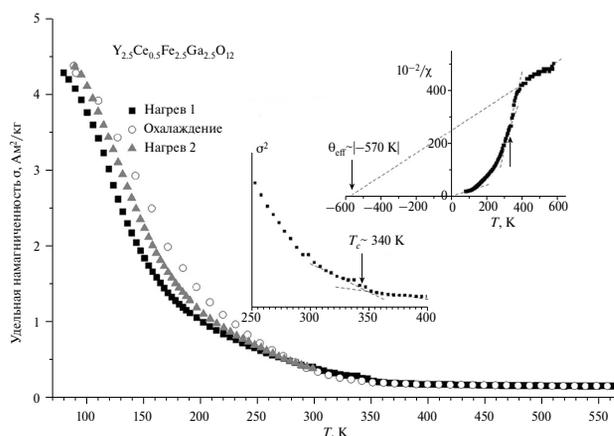


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности (σ , σ^2) и магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi$) $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ после синтеза и отжига при 1073 К в вакууме.

На рис. 5 представлены результаты температурных зависимостей удельной намагниченности (σ) и обратной величины удельной магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi = f(T)$) для состава $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме при 1023 К в течение 2 ч.

Из температурных зависимостей (рис. 5) следует, что температура магнитного фазового превращения увеличивается при замещении катионов в *c*-подрешетке феррограната ионами Ce^{3+} . Отметим, что для более точного определения T_C использована зависимость $\sigma^2 = f(T)$. Очевидно, что повышение T_C по сравнению с аналогичной величиной для $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ обусловлено структурными изменениями, а также изменением геометрии связей и смешиванием волновых функций ионов Ce^{3+} и O^{2-} , усиливающих внутри- и междоузельные сверхобменные взаимодействия и спин-орбитальную связь [10] при замене части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} . Отметим также, что повышение T_C происходит и при замене части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Bi^{3+} [25, 26].

Температурные зависимости удельной намагниченности в режимах нагрев–охлаждение в диапазоне температур 250–550 К идентичны при нагреве и охлаждении (рис. 5). В интервале температур 77–250 К при охлаждении образцов величина σ несколько увеличивается по сравнению с аналогичной величиной, полученной при нагреве. При 77 К σ возрастает от 4.3 до 4.5 А м²/кг, что может быть следствием отжига состава, приводящего к дополнительному упорядочению катионов в междоузлиях кристаллической структуры.

Изменения температурных зависимостей $\sigma = f(T)$ и $10^{-2}/\chi = f(T)$ $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после

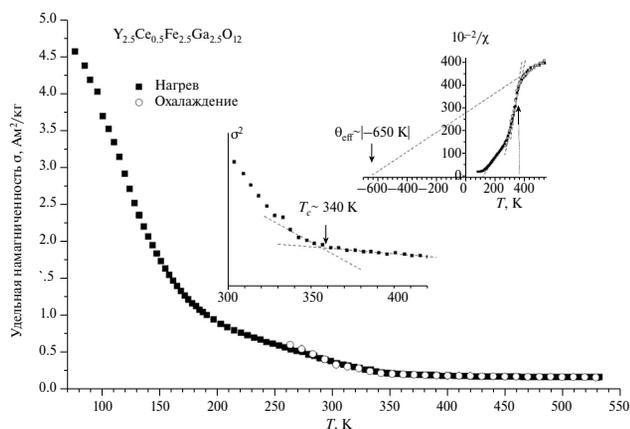


Рис. 6. Температурная зависимость удельной намагниченности (σ , σ^2) и магнитной восприимчивости ($10^{-2}/\chi$) $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ после синтеза, отжига при 1073 К в вакууме и изотермической выдержки при 1073 К в течение 5 ч.

вакуумной обработки и последующего отжига на воздухе при 1073 К в течение 5 ч (рис. 6) могут свидетельствовать об изменении магнитных обменных взаимодействий вследствие изменения условий температурных воздействий. Так, величина удельной намагниченности вблизи температуры жидкого азота увеличилась с 4.3 до 4.7 А м²/кг (на 19%). Температура магнитного фазового превращения T_C магнитный порядок–магнитный беспорядок увеличилась с 340 до 360 К (на 6%). Эффективная температура Кюри–Вейса антиферромагнитной составляющей обменных магнитных взаимодействий изменилась от $\Theta_{эф} = |-570|$ до $\Theta_{эф} = |-650|$ К (на 14%).

Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены тем, что отжиг на воздухе приводит в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{0.5}O_{12}$ к уменьшению вакансий в подрешетке кислорода. В результате это приводит к увеличению температуры перехода в парамагнитное состояние T_C и увеличению удельной намагниченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что температура Кюри, удельная намагниченность и магнитная восприимчивость для состава $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$, полученного после кристаллизации в вакууме и последующего отжига на воздухе, существенно выше, чем для образцов, отожженных в вакуумной печи при давлении $\sim 10^{-2}$ Па, и феррограната $Y_3(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др. // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1009. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038609>
2. Barman A., Gubbiotti G., Ladak S. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 413001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abec1a>

3. Xiong D., Jiang Y., Shi K. et al. // *Fundamental Research*. 2022. V. 2. P. 522.
<https://doi.org/10.1016/j.fmrre.2022.03.016>
4. Chumak A.V., Kabos P., Fellow L. et al. // *IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. № 6. P. 0800172.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3149664>.
5. Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A. et al. // *Chem. Phys.* 2006. V. 323. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.055>
6. McCloy J.S., Walsh B. // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 4253.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2238510>.
7. Park M.B., Cho N.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 231. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
8. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
9. Gomi M., Furiyama H., Abe M. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 7065.
<https://doi.org/10.1063/1.349786>
10. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. // *Прикладная магнитооптика*. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
11. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
12. Huang M., Zhang S. // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
13. Onbasli M. C., Beran L., Zahradnik M. et al. // *Scientific Reports*. 2016. T. 6. № 1. С. 23640.
<https://doi.org/10.1038/srep23640>
14. Shen T., Dai H., Song M. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
15. Sharm V., Kuanr B.K. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 748. P. 591.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086>
16. Huang M., Zhang S. // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
17. Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E. et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
18. Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I. et al. // *Dokl. Phys. Chem.* 2022. V. 503. P. 45.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040029>
19. Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
20. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. С. 411.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040198>
21. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 5. С. 581.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
22. Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Богуш А.К. и др. // *Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-тех. наук*. 2000. № 3. С. 10.
23. Winkler G. *Magnetic Garnets*. F. Viroeand Sohn: Braunschweig/Wiesbaden. 1981. 735 p.
24. Круничка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. М.: Мир, 1976. Т. 1. 360 с.
25. Gu B.X., Zhang H.Y., Wang H., Zhai H.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 168. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00696-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00696-8)
26. Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. V. 8. P. 519.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.971>

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$)

E. S. Romanova^a, M. N. Smirnova^a, G. E. Nikiforova^a, V. A. Ketsko^{a,*}, K. I. Yanushkevich^b

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^b*Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science,
Minsk, 220072 Belarus*

*e-mail: ketsko@igic.ras.ru

The specific magnetisation and magnetic susceptibility of ferrogranates of the composition $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5$) obtained by the gel combustion method have been measured. It was found that after synthesis and subsequent crystallisation at pressure $\approx 10^{-2}$ Pa at 1023 K for 2 h, the temperature of magnetic phase transformation in the studied compositions $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ increases with the replacement of yttrium ions Y^{3+} by Ce^{3+} . Partial substitution of iron ions in the ferrogranate lattice by gallium leads to the appearance of antiferromagnetic ordering with sufficiently high Curie-Weiss temperature Θ_{cf} .

Keywords: ferrogranate, magnetic properties