

Б. В. МИЛЛЬ

НОВЫЕ СЕРИИ Te^{6+} -СОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 VII 1969)

Для шестивалентного теллура, так же как и для Sb^{5+} , в окисных соединениях характерно сильное предпочтение 6-координации (1). Известны Te -содержащие соединения со структурой шпинели (2, 3), перовскита (4) и др. Недавно были синтезированы гранаты типа $\{\text{A}_3^{2+}\}[\text{Te}_2^{6+}](\text{B}_3^{2+})\text{O}_{12}$ *, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Cd}$ и $\text{B} = \text{Zn}, \text{Co}$ (5). Рентгенографически было показано, что ионы Te^{6+} ($r = 0,56 \text{ \AA}^{**}$) в этих соединениях также имеют 6-координацию, вытесняя значительно более крупные ионы Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) и Co^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) в тетраэдры. Нами изучалось замещение в Te -гранатах двухвалентных ионов на одно- и трехвалентные.

Исходными компонентами шихты служили CaCO_3 , Na_2CO_3 , окислы р.з.э. Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , (ос.ч.), Bi_2O_3 , Ga_2O_3 (ч.д.а.) и TeO_2 (ч.). Спрессованные смеси медленно (3—5 час.) нагревались на воздухе и выдерживались при заданной температуре в течение 5—10 час. В процессе

Т а б л и ц а 1

Условия получения и характеристика гранатов $\{\text{A}_3\}[\text{Te}_2^{6+}](\text{B}_3)\text{O}_{12}$

Состав	Область од- нофазности, °C	Постоянная решетки, a_0 , A	Рентгенов- ская плот- ность, г/см^3	Цвет порошка
$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$	725—775 *	$12,386 \pm 3$	4,778	Кирпично-красный
$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	750—800	$12,358 \pm 3$	5,404	Белый
$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	700—800 *	$12,188 \pm 4$	4,247	То же
$\text{Pr}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—1150	$12,606 \pm 2$	5,906	Светло-зелен.
$\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—1100	$12,556 \pm 2$	6,046	Сиреневый
$\text{Sm}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—1100	$12,465 \pm 2$	6,302	Светло-кремов.
$\text{Eu}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—1100	$12,427 \pm 2$	6,393	Белый
$\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—1100	$12,391 \pm 2$	6,560	То же
$\text{Tb}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—1050	$12,346 \pm 2$	6,667	» »
$\text{Dy}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—1050	$12,307 \pm 2$	6,807	» »
$\text{Ho}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—1050	$12,271 \pm 2$	6,930	Желтый
$\text{Er}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—1000	$12,236 \pm 2$	7,030	Розовый
$\text{Tm}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—975	$12,204 \pm 2$	7,122	Белый
$\text{Yb}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700—975	$12,173 \pm 2$	7,267	То же
$\text{Lu}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750	$12,150 \pm 2$	7,352	» »
$\text{Y}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	750—1050	$12,267 \pm 2$	5,286	» »
$\text{Bi}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	700	$12,600 \pm 3$	7,269	» »
$\text{CaGd}_2\text{Sb}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$	1150—1250	$12,623 \pm 2$	6,511	» »
$\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$	750—1150	$12,579 \pm 2$	5,094	» »
		$12,58^{(6)}$		

* Гранат неоднофазен.

нагревания Te^{4+} и Sb^{3+} окислялись до Te^{6+} и Sb^{5+} . Спеченные образцы исследовались на фазовый состав (дифрактометр УРС-50ИМ, излучение $\text{CoK}\alpha$) и определялась постоянная решетки. В табл. 1 приведены температурные области синтеза однофазной керамики гранатов. При температу-

* В фигурные, квадратные и круглые скобки заключены ионы, занимающие в структуре с-, а- и d-положения с к. ч. 8, 6 и 4 соответственно.

** Ионные радиусы по Аренсу для к. ч. 6.

рах, на 25—50° большей верхней границы области синтеза, гранаты нестабильны и разлагаются. Возможно, истинные границы разложения ряда гранатов лежат несколько ниже, и распад гранатов был бы замечен при увеличении продолжительности опытов.

При замещениях по схеме $A^{2+} + B^{2+} \rightarrow Na^+ + V^{3+}$ были получены гранаты типа $\{Na_3\}[Te_2](V^{3+})O_{12}$ с $B = Fe, Ga, Al$. Так как для Fe^{3+} , Ga^{3+} и Al^{3+} 4-координация в структуре гранатов не вызывает затруднений, нет оснований предполагать, что распределение отличается от приведенного. Для Na-гранатов характерны низкие температуры разложения (800—825°) и сравнительно узкие температурные области синтеза. $Na_3Te_2Fe_3O_{12}$ и $Na_3Te_2Al_3O_{12}$ не удалось получить полностью однофазными.

Li^+ — единственный одновалентный ион, который может занимать в структуре граната d -положения (криолитионит $\{Na_3\}[Al_2] \cdot (Li_3)F_{12}$ и его аналоги (6)). В нашем случае в паре с $Li^+(d)$ в c -положения входят редкоземельные ионы от Pr^{3+} до Lu^{3+} , а также Y^{3+} и Bi^{3+} , образуя гранаты типа $\{Ln_3^{3+}\} \cdot [Te_2](Li_3)O_{12}$. В этих гранатах Te^{6+} также должен занимать a -положения. 6-координацию ионов Te^{6+} подтверждает тот факт, что из смеси, отвечающей составу $Na_2CaLi_2Te_3O_{12}$, гранат ($1/3$ теллура в тетраэдрах) не образуется. Таким образом, мы имеем первый пример 4-координации Li^+ в структуре оксидных гранатов. В известных Li-содержащих кислородных гранатах Li^+ занимает a -положения (7).

$Bi_3Te_2Li_3O_{12}$ — первый гранат, в котором все c -положения заняты ионами Bi^{3+} . В системе $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ $x_{max} = 1,5$ и экстраполяция дает для гипотетического $Bi_3Fe_5O_{12}$ постоянную решетки $a_0 = 12,621 \text{ \AA}$ (8), расположенную примерно посередине между значениями параметров гипотетических гранатов $Pr_3Fe_5O_{12}$ (12,646 \AA) и $Nd_3Fe_5O_{12}$ (12,600 \AA) (9). В Te — Li-гранатах Bi^{3+} по размеру гораздо ближе к Pr^{3+} , чем к Nd^{3+} , хотя разница параметров Pr- и Nd-гранатов (0,050 \AA) практически та же, что и для ферритов-гранатов (0,046 \AA).

Большинство Te — Li-гранатов могут быть получены однофазными в широком интервале температур. В ряду редкоземельных гранатов (включая иттриевый) температуры разложения понижаются с уменьшением размера c -ионов. Из редкоземельных гранатов только лютециевый не удается получить однофазным в опытах малой продолжительности, однако при увеличении времени синтеза до 20 час. (750°) керамика $Lu_3Te_2Li_3O_{12}$ практически однофазна. $Bi_3Te_2Li_3O_{12}$, в соответствии с низкой температурой плавления Bi_2O_3 (825°), более низкотемпературный и разлагается уже при 750°.

Интересно сравнить изоморфную емкость Te — Li- и Ga-гранатов ($Ln_3Ga_5O_{12}$), обладающих близкими постоянными решетки (рис. 1). В (10) нами подчеркивалось большое влияние прочности связей металл — кислород в тетраэдрических узлах решеток на изоморфную емкость и легкость образования гранатов. Прочность связей $Li^+ - O^{2-}$ значительно меньше, чем $Ga^{3+} - O^{2-}$, т. е. структура Te — Li-гранатов более гибкая. Поэтому, хотя тетраэдрические пустоты в Te — Li-гранатах заселены более крупными ионами ($r_{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$), чем октаэдрические, что невыгодно с пространственной точки зрения, изоморфная емкость по р.з.е. обоих типов гранатов одинакова.

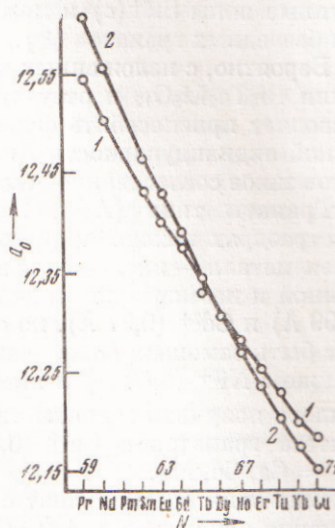


Рис. 1. Постоянные решетки a_0 в зависимости от атомного номера Ln^{3+} N гранатов: 1 — $Ln_3Ga_5O_{12}$ (7), 2 — $Ln_3Te_2Li_3O_{12}$

В ряду $\text{Te} - \text{Li}$ -гранатов параметр увеличивается с возрастанием размера Ln^{3+} быстрее, чем у других известных типов редкоземельных гранатов ($\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (⁷), $\text{Ln}_3\text{Co}_{2,5}\text{Ge}_{2,5}\text{O}_{12}$ (¹¹)) (см. рис. 1). Так как связи $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ слабые и структура гибкая, редкоземельные ионы располагаются в *c*-положениях «с удобствами» — более крупные ионы Ln^{3+} раздвигают ионы O^{2-} , увеличивая объем додекаэдров, мелкие, наоборот, стягивают додекаэдры. По гибкости структуры $\text{Te} - \text{Li}$ -гранаты приближаются к гидрогранатам, в которых могут «сосуществовать», например, крупные ионы $\text{Sr}^{2+}(c)$ и мелкие ионы $\text{Al}^{3+}(a)$ — сочетание, невозможное для безводных гранатов (¹⁰).

Вероятно, с изложенных точек зрения можно объяснить факт существования $\text{Vi}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ и отсутствие его Ga-аналога. Податливость решетки позволяет приспособить форму и размеры додекаэдров к кристаллохимической индивидуальности Vi^{3+} , тогда как в более жесткой решетке Ga-гранатов такое согласование уже не реализуется.

Гранаты типа $\{\text{A}_3^{2+}\}[\text{Te}_2](\text{Zn}_3)\text{O}_{12}$ образуются благодаря тому, что в тетраэдрах находятся крупные малозарядные ионы Zn^{2+} (0,74 Å), т. е. связи металл — кислород ослаблены. Однако структура получается напряженной и изоморфная емкость мала. В *c*-положения входят только Ca^{2+} (0,99 Å) и Cd^{2+} (0,97 Å), но с Sr^{2+} (1,12 Å) гранат не образуется. Zn^{2+} может быть замещен более чем наполовину Co^{2+} (0,72 Å), но с одним Co^{2+} (также с Ni^{2+} (0,69 Å) и Mg^{2+} (0,66 Å)) гранат не образуется. Автору не удалось получить гранаты типа $\text{Ln}_3^{3+}\text{Te}_2\text{M}^{2+}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$). Попытка синтеза гранатов с Be^{2+} (0,35 Å) в *d*-положениях не принесла успеха с $\text{A} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mg}$.

Еще один новый гранат с $\text{Zn}^{2+}(d)$ можно получить, заблокировав *a*-положения ионами $\text{Sb}^{5+} - \{\text{CaGd}_2\}[\text{Sb}_2](\text{Zn}_3)\text{O}_{12}$. С Co^{2+} подобный гранат не образуется.

Для нескольких Te -гранатов был выполнен химический анализ на теллур (аналитик С. А. Малютин). Анализ показал отсутствие Te^{4+} и содержание Te^{6+} в $\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$ 33,87 вес. % (вычислено 33,42), $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ 27,60 % (вычислено 27,16 %), $\text{Y}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ 34,59 % (вычислено 34,73 %). По данным В. И. Соколова, в $\text{Yb}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ выше 1,5° К не наблюдается магнитного упорядочения. По-видимому, точки Нееля $\text{Te} - \text{Li}$ -гранатов, так же как и редкоземельных Ga-гранатов, расположены ниже 1,5° К.

Автор выражает свою признательность С. А. Малютину и В. И. Соколову за помощь в работе.

Примечание при корректуре. Возможно также замещение на одно- и трехвалентные ионы только в *c*- и *d*-положениях. Гранаты $\{\text{Na}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\}[\text{Te}_2](\text{Zn}_3)\text{O}_{12}$ и $\{\text{Ca}_3\}[\text{Te}_2](\text{Li}_{1,5}\text{Ga}_{1,5})\text{O}_{12}$ синтезированы соответственно при 800 и 900° и имеют параметры $12,606 \pm 0,005$ Å и $12,468 \pm 0,002$ Å.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Zemann, Chem. Zvesti, 19, 236 (1965). ² G. Bayer, J. Less-Common Metals, 12, 4, 326 (1967). ³ H. Kasper, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 354, 1/2, 78 (1967). ⁴ G. Bayer, J. Am. Ceram. Soc., 46, 604 (1963). ⁵ H. Kasper, Mater. Res. Bull., 39, 765 (1968). ⁶ R. de Paere, J. Portier et al., C. R., 265C, 22, 1244 (1967). ⁷ S. Geller, Zs. Kristallogr., 125, 1 (1967). ⁸ S. Geller, H. J. Williams et al., Appl. Phys. Lett., 3, 2, 26 (1963). ⁹ G. P. Espinosa, J. Chem. Phys., 37, 10, 2344 (1962). ¹⁰ Б. В. Милль, Журн. неорг. матер., 5, 9, 1604 (1969). ¹¹ К. П. Белов, Б. В. Милль, В. И. Соколов, Т. Д. Хиен, ЖЭТФ, 57, 369 (1969).