

УДК 539.183.3:546.655

ИОННЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ ПОРОШКООБРАЗНОГО ФЕРРОГРАНАТА $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

© 2022 г. Ю. А. Тетерин^{1,3}, М. Н. Смирнова², К. И. Маслаков¹, А. Ю. Тетерин³,
М. А. Копьева², Г. Е. Никифорова², В. А. Кецко^{2,*}

Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 15.02.2022 г.

Поступило 16.02.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принято к публикации 21.03.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) впервые исследованы ионный и фазовый составы образцов феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля с последующим отжигом в вакууме. Результаты РФА подтвердили фазовую гомогенность $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ и отсутствие примеси диоксида церия. В то же время на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Ce^{3+} содержатся ионы Ce^{4+} .

Ключевые слова: феррогранат $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, материал для оптических устройств

DOI: 10.31857/S268695352202008X

В последние годы активно ведется поиск новых функциональных материалов для магнитооптических устройств нового поколения [1–3]. По совокупности таких характеристик, как оптическая прозрачность и магнитооптический эффект, одним из возможных кандидатов для этих целей является феррогранат церия $Ce_3Fe_5O_{12}$.

Однако $Ce_3Fe_5O_{12}$ не удастся получить в виде монокристаллов или керамики из-за большого ионного радиуса Ce^{3+} (1.14 Å). В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения гомогенных церий-замещенных феррогранатов с предельно возможным содержанием церия, например, путем замещения части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} . В ряде работ такие материалы получены [3–7]. В то же время содержание церия в гранате в этих работах, по данным рентгенофазового анализа (РФА), не превышало 8%, например, $Ce_{0.25}Y_{2.75}Fe_5O_{12}$ [3], $Ce_{0.122}Y_{2.878}Fe_5O_{12}$ [5].

Авторами настоящей работы ранее был получен твердый раствор состава $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ с со-

держанием церия, равным 16.7%. Такое рекордное содержание Ce^{3+} в гомогенном гранате удалось достичь путем отжига $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ при пониженном парциальном давлении кислорода и замене части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} [8].

Как правило, в работах по синтезу и исследованию церий-замещенных гранатов [4–6] представлен лишь фазовый состав кристаллитов, основанный на данных РФА. В то же время известно, что на поверхности церий-содержащих материалов, из-за склонности Ce^{3+} к окислению, может образовываться аморфная примесь CeO_2 [3], не фиксируемая методом РФА. Это будет приводить к понижению функциональных характеристик магнитооптических устройств $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ [2].

В связи с этим целью работы явился анализ ионного и фазового составов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ как в объеме, так и на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$.

Синтез образцов проводили методом сжигания геля [9]. Для проведения синтеза стехиометрические количества 3-водного карбоната иттрия (“х. ч.”), нитрата церия (“ч.”), карбонильного железа (“ос. ч.”), металлического галлия (“х. ч.”) растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ (ПВС), исходя из расчета 0.12/п моль ПВС на 0.01 моль феррита.

Реакционные смеси упаривали в реакторе при постоянном перемешивании до состояния геля.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

³ НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

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

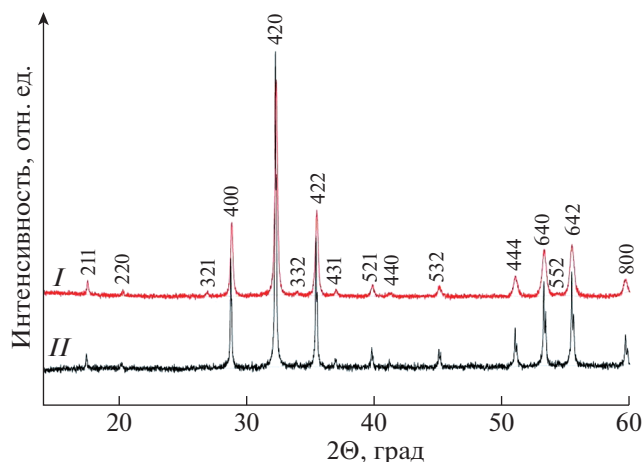


Рис. 1. Дифрактограммы $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (*I*) и после дополнительного отжига на воздухе (*II*).

При увеличении температуры до 130°C гели горели и превращались в мелкодисперсные порошки желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки диспергировали с помощью шаровой мельницы и отжигали при 750°C в печи в течение 2 ч при давлении $\approx 1 \times 10^{-2}$ Па.

РФА выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_{α}) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ}-60^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133°.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) электронов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD с использованием монохроматического возбуждающего рентгеновского излучения (AlK_{α} , 1486.7 эВ) в вакууме (5×10^{-7} Па) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Разрешение спектрометра, измеренное как полуширина пика $Au4f_{7/2}$ -электронов, составляло менее 0.65 эВ. Погрешность определения энергии связи E_b и ширины линий не превышала ± 0.05 эВ, а ошибка относительной интенсивности пика – $\pm 5\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [10].

Измерения проводились с учетом оценки возможного разложения $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ под влиянием рентгеновского излучения в процессе получения спектров РФЭС. Для этого спектры

Таблица 1. Структурные и микроструктурные параметры граната $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ (пр. гр. *Ia-3d*)

Образец	<i>a</i> , нм	<i>V</i> , нм ³	<i>D</i> , нм	<i>E</i> × 10 ⁻³
<i>I</i>	1.2397	190.52	65.8	2.1
<i>II</i>	1.2365	189.03	90.5	0.4

были получены при различных временах регистрации до и после травления поверхности образцов ионами Ag^+ .

Как следует из результатов РФА, после синтеза и отжига в вакууме порошок $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ оказывался гомогенным и характеризовался отсутствием примеси CeO_2 (рис. 1, дифрактограмма *I*).

Образец $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после дополнительной термической обработки на воздухе при температуре 800°C в течение 5 ч оставался однофазным, никаких рефлексов примесных фаз зафиксировано не было (рис. 1, дифрактограмма *II*). Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки обоих образцов использовали метод построения Вильямсона–Холла, основанный на соотношении

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

где β – физическое уширение дифракционного максимума; k – коэффициент, для кубической структуры равный 0.95; 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. Дополнительный отжиг $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ при повышенной температуре приводит к увеличению размеров отдельных кристаллитов, при этом происходит уплотнение кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

В спектрах валентных электронов (рис. 2) в диапазоне энергий связи электронов (E_b) от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), а в диапазоне E_b от ~15 до ~50 эВ – внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). В спектре вблизи уровня Ферми наблюдается малой интенсивности линия $Ce4f$ -электронов, не участвующих в химической связи, что свидетельствует о том, что на поверхности кристаллитов $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ присутствуют катионы Ce^{3+} (рис. 2). Линии $Ce5s$ - и $Ce5p$ -электронов имеют слабую интенсивность.

Однако из-за образования ВВМО спин-орбитальное расщепление дублетов $Ce5p$ -, $Ga3d$ - и $Y4p$ -электронов обнаружить не удалось. В то же время при анализе спектров валентных электронов (рис. 2) установлено, что в $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не содержится примесных ионов, и его элементный состав качественно согласуется с заданным.

После травления поверхности ионами Ag^+ в спектре при энергиях связи 1.1 эВ наблюдается более интенсивная линия, связанная с не участвующими в химической связи $Ce4f$ -электронами

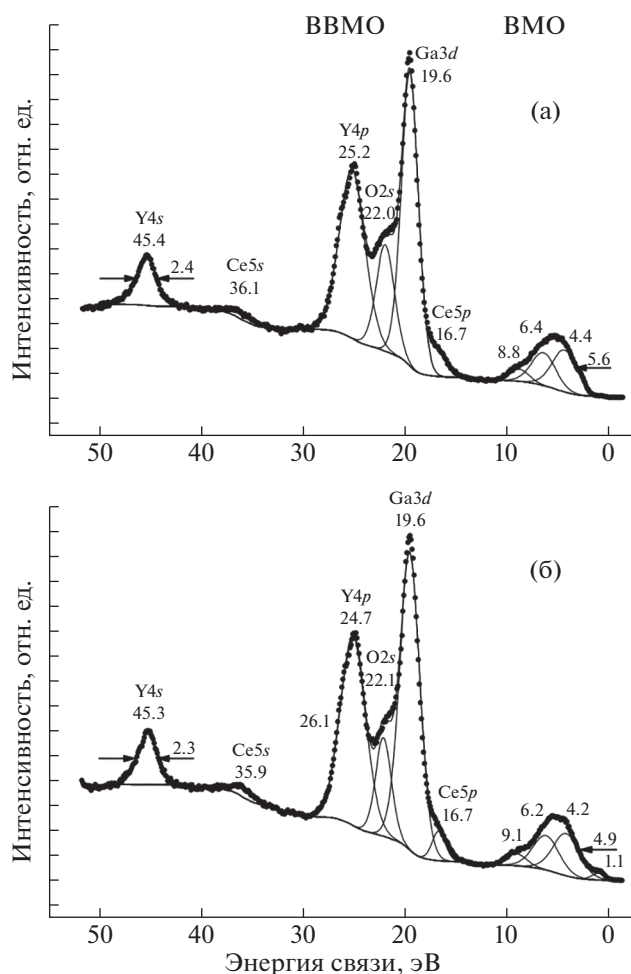


Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов: образец после кристаллизации и отжига в вакууме (а), после травления поверхности ионами Ag^+ (б).

ионов Ce^{3+} (рис. 2б). При этом отношение интенсивностей линий ВМО/ $\text{Y}4s$ уменьшилось с 3.4 до 2.3, что можно качественно объяснить уменьшением количества кислорода на поверхности образца и образованием дополнительных катионов Ce^{3+} . Структура спектров других валентных электронов при травлении ионами Ag^+ существенно не изменилась.

Структура спектров валентных электронов позволяет получить важную, но только качественную информацию о составе поверхности образца. Более корректная количественная информация об элементном составе поверхности образцов, в частности, об относительном ионном составе Ce^{3+} и Ce^{4+} может быть получена на основании структуры спектров остовных электронов различных элементов образцов.

Так, в настоящей работе использована оригинальная методика определения относительного ионного состава Ce^{3+} и Ce^{4+} смесей оксидов церия

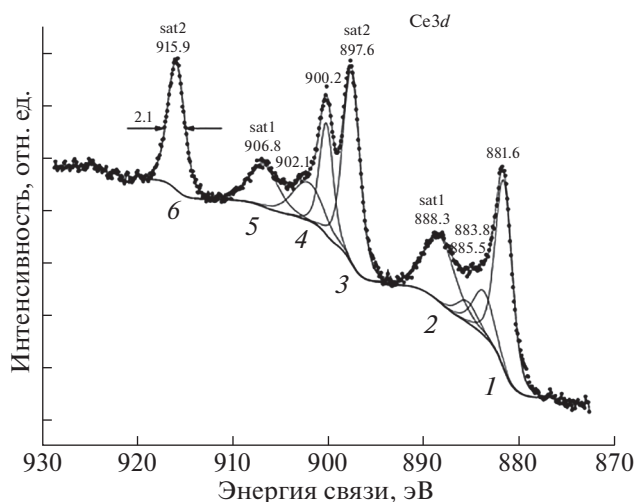


Рис. 3. Спектр РФЭС $\text{Ce}3d$ -электронов. Образец $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ после кристаллизации и отжига в вакууме находился в спектрометре под рентгеновским пучком в течение 100 мин ($a_0 = 1.85$; $v_1(\text{Ce}^{3+}) = 5\%$ и $v_2(\text{Ce}^{4+}) = 95\%$).

на основании параметров сложной структуры спектров РФЭС остовных электронов Ce, в частности, $3d$ -электронов [11, 12].

Сложная структура спектра $\text{Ce}3d$ -электронов показана на рис. 3. Долю ионов $v_1(\text{Ce}^{3+})$ и $v_2(\text{Ce}^{4+})$ можно найти из выражений [11, 12]:

$$v_1(\text{Ce}^{3+}) = [1 - a_0(3/2)(I_0/I)]/[1 + (3/2)(I_0/I)], \quad (1)$$

$$v_2(\text{Ce}^{4+}) = 1 - v_1(\text{Ce}^{3+}), \quad (2)$$

где a_0 – эталонный калибровочный коэффициент, I_0, I – интенсивности сателлита (б) и структуры линий (1, 2) соответственно (см. рис. 3). Из рис. 3 и 4 видно, что интенсивности I_0 и I могут быть измерены с относительно малой погрешностью для сколь угодно сложного спектра.

Структура спектра РФЭС $\text{Ce}3d$ -электронов ионов Ce^{4+} состоит из шести пиков (1–6), соответствующих различным конечным состояниям после фотоэмиссии $\text{Ce}3d$ -электронов (рис. 3). Спектр $\text{Ce}3d$ -электронов иона Ce^{3+} состоит из четырех пиков [13], расположенных вблизи пиков (1, 4) и (2, 5). Отдельно наблюдаемая синглетная одиночная линия I_0 (б) возникает при ~ 916 эВ в спектрах иона Ce^{4+} и смеси ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} (рис. 3). Линии (1, 4) (рис. 3) представляют собой спин-орбитальный дублет $\text{Ce}3d \ c\Delta E_{sl}(\text{Ce}3d) = 18.6$ эВ, а сателлиты (4, б) сдвинуты примерно на 16.0 эВ в сторону больших энергий связи относительно спин-орбитального дублета (1, 4) основного состояния.

Травление образца ионами аргона ведет к увеличению ионов Ce^{3+} , что связано с удалением ионов кислорода с поверхности (рис. 4а). Это

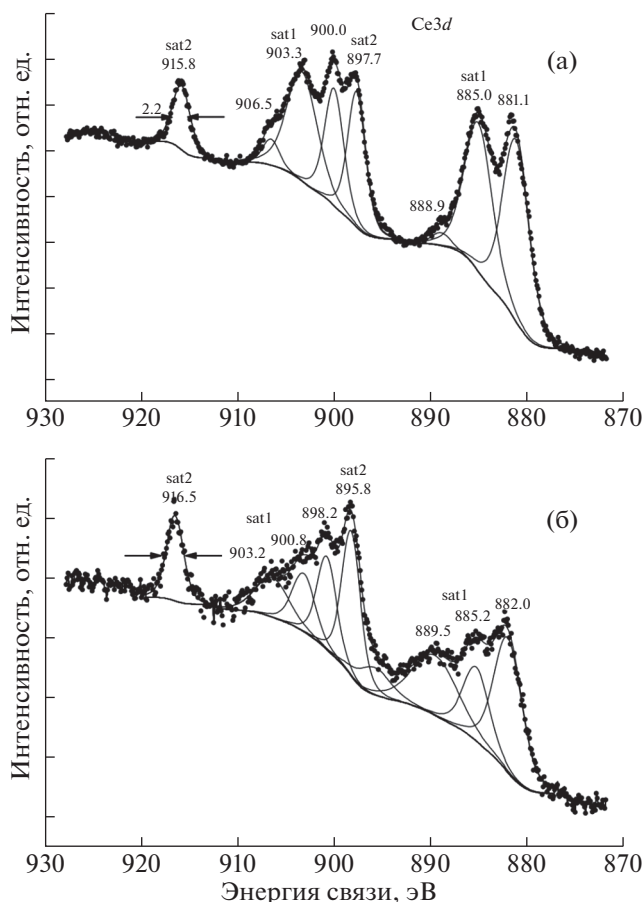


Рис. 4. Спектры РФЭС $Ce3d$ -электронов $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после кристаллизации и отжига в вакууме: (а) после травления поверхности ионами Ag^+ ($a_0 = 1.85$: $v_1(Ce^{3+}) = 50\%$ и $v_2(Ce^{4+}) = 50\%$); (б) в начальный момент регистрации после 3 сканирования ($a_0 = 1.85$: $v_1(Ce^{3+}) = 45\%$ и $v_2(Ce^{4+}) = 55\%$).

приводит к появлению дублета при 881.1 и 885.0 эВ, характерного для катионов Ce^{3+} [13].

На рис. 4б приведен спектр $Ce3d$ -электронов, который получен в первые шесть минут (три сканирования) после введения образца в спектрометр для того, чтобы изучить влияние рентгеновского излучения на состав ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} на поверхности образца. Дальнейшее пребывание образца в спектрометре в течение 100 мин ведет к увеличению ионов Ce^{4+} (см. рис. 3).

Анализ спектров образцов, полученных после кристаллизации и последующего отжига в вакууме, свидетельствует о том, что ионы церия находятся не только в разновалентных состояниях, но и в положениях, не связанных с додекаэдрическими позициями в гранате. Из рис. 4б можно заключить, что поверхностный слой $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ является сильно нарушенным с измененным составом.

Безусловно, защитить порошок $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$, причем даже в компактированном виде, от таких процессов деградации не представляется возможным. Однако при использовании $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ в качестве мишени для получения пленок после конформного переноса материала мишени в виде слоя на подложку и последующей кристаллизации в вакууме достаточно на финишной стадии покрыть поверхность синтезированной пленки наноразмерным слоем гидрофобного оксида титана [14–16]. Такие слои TiO_x обладают еще и свойством геттерирования избыточного кислорода. Оба этих фактора положительным образом скажутся на стабильности свойств поверхности церий-содержащих гранатов.

Таким образом, в работе впервые исследован ионный и фазовый составы образцов феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля. Установлено, что на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Ce^{3+} содержатся ионы Ce^{4+} . Сделан вывод о том, что для использования $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в устройствах оптоэлектроники его поверхность необходимо покрывать наноразмерным слоем оксида титана.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования РФЭС проводились с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onbasli M.C., Goto T., Sun X., Huynh N., Ross C.A. // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183–25192. <https://doi.org/10.1364/OE.22.025183>
2. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
3. Shen T., Dai H., Song M. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 937–941. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
4. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
5. Huang M., Zhang S. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 177–180. <https://doi.org/10.1007/s003390100883>
6. Sharm V., Kuanr B.K. // J. Alloys Compd. 2018. V. 748. P. 591–600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086>

7. Park M.B., Cho N.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 231. P. 253–264.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
8. Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E., Kop'eva M.A., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Ketsko V.A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. V. 12. № 2. P. 210–217.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
9. Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1354–1359.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16100196>
10. Shirley D. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709–4714.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
11. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154–162.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>
12. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnand I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167–16175.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
13. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 717 № 5. P. 347–381.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH00071>
14. Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Стогний А.И., Голицова О.Л., Беспалов А.В., Труханов А.В., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кецко В.А. // Журн. неорган. химии 2014. Т. 59. № 7. С. 993–997.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14070290>
15. Василевская А.К., Попков В.И., Валеева А.А., Ремпель А.А. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 8. С. 961–970.
16. Dorosheva B., Adiyak E.V., Valeeva A.A., Rempel A.A. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. Paper 020019.
<https://doi.org/10.1063/1.5134170>

IONIC AND PHASE COMPOSITIONS OF $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ FERROGRANATE OBTAINED BY GEL COMBUSTION

Yu. A. Teterin^{a,c}, M. N. Smirnova^b, K. I. Maslakov^a, A. Yu. Teterin^c, M. A. Kop'eva^b,
G. E. Nikiforova^b, and V. A. Ketsko^{b,#}

^a Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

^c National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123182 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: ketsko@igic.ras.ru

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremenko 15.02.2022

The ionic and phase compositions of ferrogarnet $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ obtained by gel combustion followed by vacuum annealing were studied for the first time by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray powder diffraction (XRD). The XRD results confirmed the phase homogeneity of $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ and the absence of cerium dioxide impurities. It was found that on the surface of $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ particles, along with Ce^{3+} , there are Ce^{4+} ions.

Keywords: Ce-YIG, material for optical devices