

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.183.3:546.655

ФЕРРОГРАНАТ $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$: СИНТЕЗ,
ИОННЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ

© 2023 г. Ю. А. Тетерин^{a, b}, М. Н. Смирнова^c, К. И. Маслаков^a, А. Ю. Тетерин^b,
Г. Е. Никифорова^c, Я. С. Глазкова^a, А. Н. Соболев^a, И. А. Пресняков^a, В. А. Кецко^{c, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

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

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и мессбауэровской спектроскопии исследованы ионный и фазовый составы образцов порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля с последующей кристаллизацией в вакууме и дополнительным отжигом в атмосфере воздуха при 750°C. По данным РФЭС и мессбауэровской спектроскопии, катионы железа и церия в структуре гомогенного феррограната стабилизированы в формальной степени окисления Fe^{3+} . В то же время на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Se^{3+} содержатся ионы Se^{4+} . Полученные результаты могут быть использованы при создании функциональных материалов для магнитооптических устройств нового поколения.

Ключевые слова: феррогранат Се-ЖИГ, РФА, РФЭС, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23600135, **EDN:** RIJVOI

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания замещенных гранатов на основе феррита иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$, ЖИГ) на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей. Интерес к решению этой задачи во многом связан с наличием в кристаллической решетке ЖИГ трех катионных позиций разных размеров: додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической. Это дает возможность, применяя различные варианты замещения ионов металлов в структуре $Y_3Fe_5O_{12}$, изменять функциональные характеристики феррит-граната в широком интервале температур [1–6].

Известно, что замещение катиона Y^{3+} на Se^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ позволяет усилить магнитооптическую активность в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [7–10], снижает потери оптической мощности (затухание светового сигнала) [10] и способствует понижению температуры кристаллизации граната. Эти факторы расширяют возможную область применения материалов на основе ЖИГ для создания магнитооптических устройств нового поколения [3, 6, 7].

Однако практическое использование данного подхода ограничивается трудностями получения твердых растворов $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$. Связано это с тем, что эффективный ионный радиус церия Se^{3+} (1.14 Å) больше, чем радиус иттрия Y^{3+} (1.02 Å) [11], и при увеличении концентрации Se^{3+} происходит увеличение внутренних напряжений и структурных искажений кристаллической решетки [9, 10]. Эта проблема может быть частично решена путем введения в состав ЖИГ вместе с Se^{3+} , ионов с малым радиусом, например Al^{3+} или Ga^{3+} , что позволяет компенсировать структурные ограничения и способствует формированию граната заданного состава [12–14].

Отметим, что отдельную проблему представляет собой склонность к окислению катионов Se^{3+} в феррогранатах в процессе синтеза и последующей кристаллизации, что приводит к появлению в конечном продукте примеси SeO_2 , не обладающей магнитным упорядочением, и ухудшает магнитные и магнитооптические свойства ЖИГ [7].

В ряде работ предпринимали попытки получения феррогранатов путем замещения части ионов

иттрия на Ce^{3+} [3–7]. В то же время содержание церия в гранате в этих работах, по данным 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]. Рекордное же содержание Ce^{3+} в гомогенном $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ удалось достичь путем синтеза и последующей кристаллизации граната при пониженном парциальном давлении кислорода и замене части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} [15, 16]. Отметим, что в работах по синтезу и исследованию церийзамещенных гранатов представлен, как правило, лишь фазовый состав кристаллитов, основанный на данных РФА [4–6]. 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 на основе $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ [16]. Кроме того, введение в кристаллическую решетку феррограната ионов Ce^{3+} может приводить к частичному восстановлению железа и, как следствие, к ухудшению магнитооптических свойств.

Цель работы – анализ ионного и фазового состояния $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля, исходя из данных РФА, РФЭС и мессбауэровской спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили методом сжигания геля [17, 18]. Для этого смесь стехиометрических количеств трехводного карбоната иттрия (х. ч.), нитрата церия (ч.), металлического 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 $0.12/n$ моль ПВС на 0.01 моль феррита, а также нитрат аммония (NH_4NO_3 квалификации “ч. д. а.”) в количестве 0.12 моль на 0.01 моль феррита. Реакционные смеси упаривали в реакторе при температуре $90^\circ C$ с постоянным перемешиванием до состояния гелей.

При увеличении температуры выше $100^\circ C$ гели горели и превращались в мелкодисперсные порошки желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки диспергировали с помощью шаровой мельницы и отжигали при $750^\circ C$ в печи в течение 5 ч при давлении $\sim 1 \times 10^{-2}$ Па [15, 16]. Такой режим термической обработки обусловлен необходимостью исключения вероятности окисления катионов Ce^{3+} .

РФА полученных порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработку результатов прово-

дили с помощью программного пакета для анализа рентгеновских данных DIFFRAC.EVA.

Спектры РФЭС образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical UK) с использованием монохроматического AlK_α (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (5×10^{-7} Па) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Спектры получены при $I = 12$ мкА, $U = 15$ кВ и $P = 180$ Вт на рентгеновской трубке. Шкала энергии связи спектрометра была предварительно откалибрована по положению основных уровней $Au4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ). Разрешение прибора, рассчитанное как полная ширина на полувысоте линии $Au4f_{7/2}$ -электронов, составляло 0.7 эВ. Спектры были получены в режиме постоянной энергии анализатора с использованием энергии прохождения 20 эВ с шагом 0.05 эВ. Количество сканирований для каждого спектрального пика было различным в зависимости от интенсивности этого пика в обзорном спектре (рис. 1). 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 [19]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0 [20].

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измеряли на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника гамма-квантов использовали ^{57}Co в родиевой матрице. Анализ и расшифровку экспериментальных спектров, в том числе с использованием методов реконструкции распределений сверхтонких параметров, осуществляли с помощью программного комплекса SpectrRelax [21]. Значения изомерных химических сдвигов приведены относительно α -Fe при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе первоначально была исследована область гомогенности твердых растворов $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ при замещении части Y^{3+} на Ce^{3+} и Fe^{3+} на Ga^{3+} (табл. 1).

Как следует из данных РФА, при соотношении Fe^{3+} и Ga^{3+} , равном 1 : 1, предельное замещение Ce^{3+} на Y^{3+} в гомогенном $Y_{3-x}Ce_xFe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ составило величину 0.5 [15]. При повышении содержания Ce^{3+} в решетке феррограната наряду с основной фазой образуется примесь $(Y_{1.6}Ce_{0.4})O_{3.2}$. В то же время в феррогранате, не содержащем Ga^{3+} , гомогенность нарушается при замещении Ce^{3+} на Y^{3+} , составляющем величину 0.2. Этот

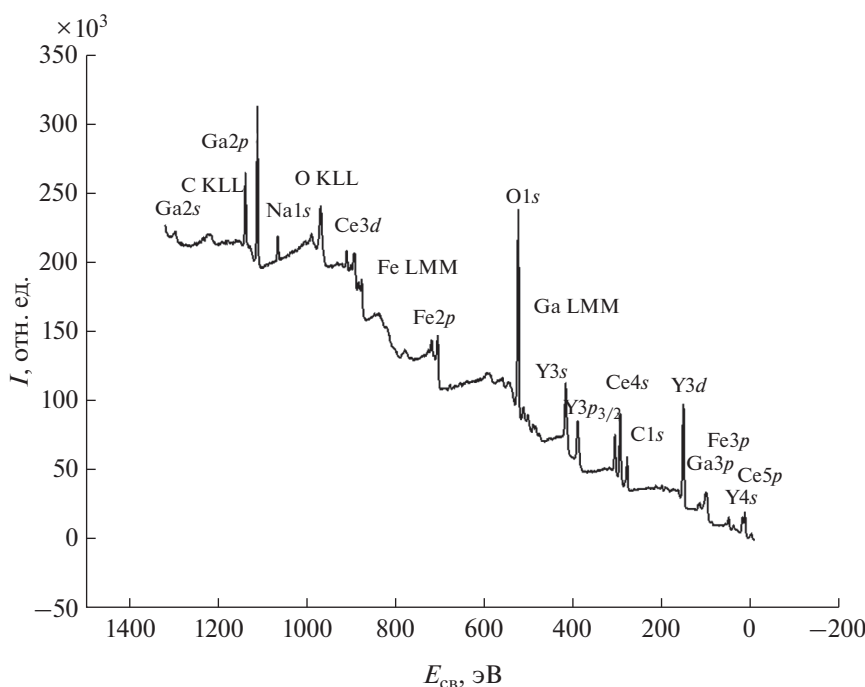


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$.

экспериментальный результат противоречит работе [3], в которой сообщается о гомогенности $Ce_{0.25}Y_{2.75}Fe_5O_{12}$.

Образец $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ остался однофазным и после дополнительной термической обработки на воздухе при температуре $750^\circ C$ в течение 5 ч. Для $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного при кристаллизации в вакууме и затем отожженного при $750^\circ C$ на воздухе, проведена оценка областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки с использованием

метода построения Вильямсона—Холла, основанного 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.

Таблица 1. Области фазовой гомогенности и параметры образцов состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, где $x = 0.0-0.7$; $y = 0.0-5.0$

№	Состав образцов	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Фазовая гомогенность	Примесь
1	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$	12.5100	1957.8	—	Y_2O_3, Fe_2O_3, CeO_2
2	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Ga_5O_{12}$	12.3115	1855.1	+	
3	$Y_3Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3525	1884.8	+	
4	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3592	1887.9	+	
5	$Y_{2.7}Ce_{0.3}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3657	1890.8	+	
6	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3645	1890.3	+	
7*	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3970	1905.2	+	
8	$Y_{2.4}Ce_{0.6}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3585	1887.6	—	$(Y_{0.6}Ce_{0.4})_2O_{3.4}$
9	$Y_{2.3}Ce_{0.7}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3980	1905.7	—	$(Y_{0.6}Ce_{0.4})_2O_{3.4}$

Примечание. Образцы 1–6 и 8, 9 отожжены в вакууме, а затем на воздухе; образец 7* отожжен только в вакууме.

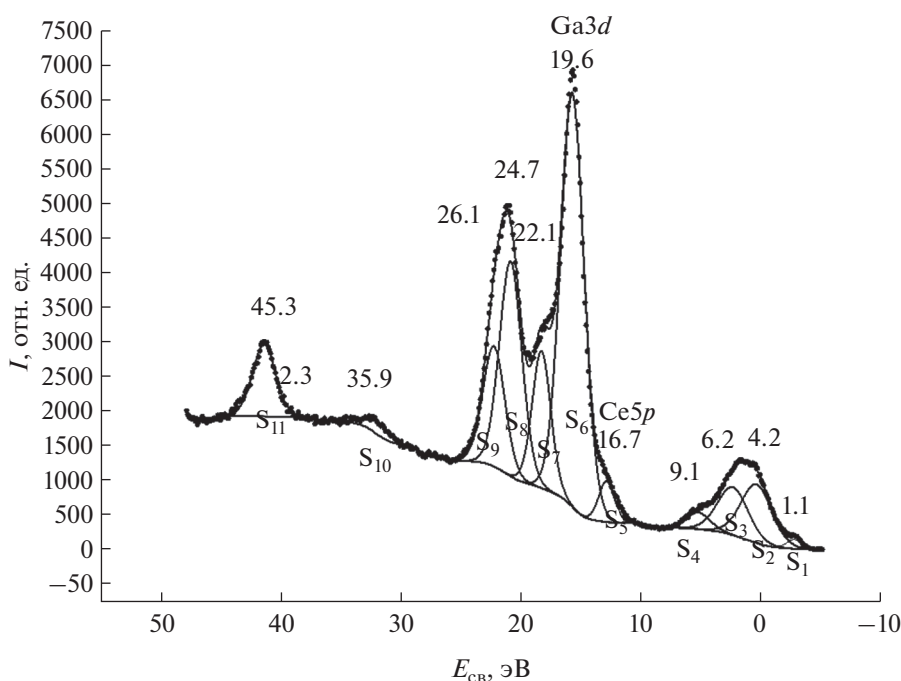


Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме [16].

Из анализа зависимостей $\beta_{hkl}\cos\theta = k\lambda/D + 4\epsilon\sin\theta$ следует, что для образца 6 величина D составляет 65.8 нм и $\epsilon \times 10^{-3} - 2.1$, а для образца 7 — 90.5 нм и 0.4 соответственно.

Из данных расчета следует, что при дополнительном отжиге на воздухе в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ происходит увеличение размеров отдельных кристаллитов и уплотнение кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

Обзорный спектр РФЭС электронов образца 6 кроме основных линий элементов содержит линию $S1s$ -электронов и Оже-спектры элементов, адсорбированных на поверхности (рис. 1).

В спектрах валентных электронов (рис. 2, 3) 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 линия $Ce4f$ -электронов малой интенсивности, не участвующая в химической связи, что свидетельствует о том, что на поверхности кристаллитов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ 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 (рис. 2) установлено, что в

$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ не содержится примесных ионов и его элементный состав качественно согласуется с заданным. После травления поверхности ионами Ag^+ в спектре при энергии связи 1.1 эВ наблюдается более интенсивная линия, связанная с не участвующими в химической связи $Ce4f$ -электронами ионов Ce^{3+} (рис. 3). При этом отношение интенсивностей линий ВМО/ $Y4s$ 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.

Анализируя данные рис. 2 и 3 можно отметить когерентное совпадение линий галлия обоих образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, что может свидетельствовать о том, что равномерное распределение катионов галлия в решетке задается на стадии синтеза твердого раствора, что предопределяет при кристаллизации в структуре граната заданное пропорциональное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пор. Безусловно, разбавление подрешетки железа галлием, с одной стороны, приводит к уменьшению магнитных и магнитооптических свойств граната. Однако, с другой стороны, пропорциональное заполнение позиций приводит к увеличению размеров додекаэдрических пор с последующим их частичным заполнением более крупными катионами церия по сравнению с катионами иттрия. Эти два фактора

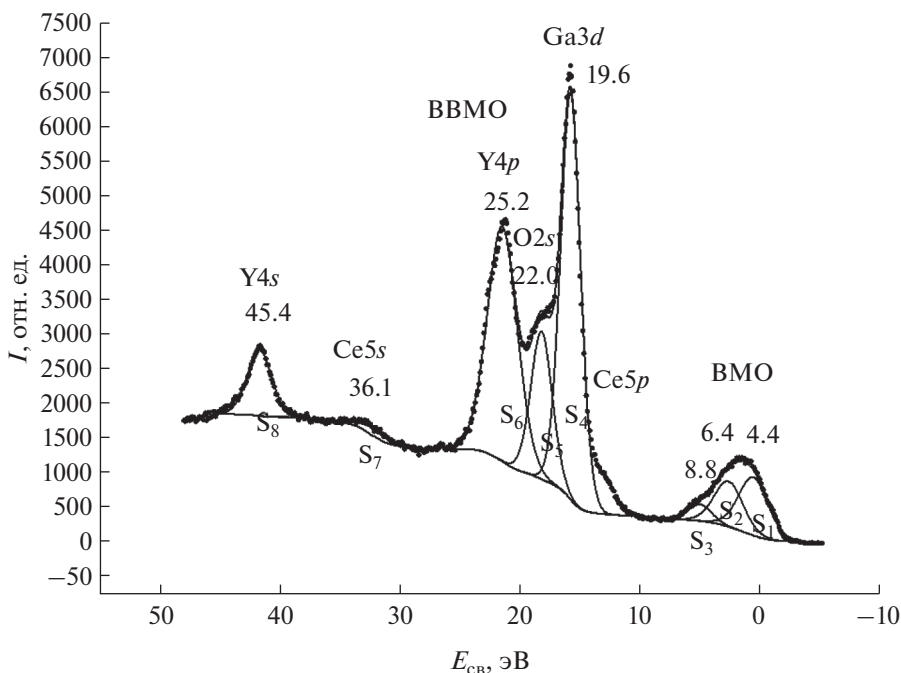


Рис. 3. Спектр РФЭС валентных электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме и травления поверхности ионами Ag^+ .

(степень совершенства кристаллической структуры и уровень замещения иттрия магнитооптическими катионами церия) задают стабильность и повышенные значения оптических и магнитооптических свойств феррит-гранатов.

Отметим, что 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 церия.

Для определения относительного ионного состава (Ce^{3+} и Ce^{4+}) смесей ионов церия в работе использована методика, основанная на анализе параметров структуры спектров $Ce3d$ -электронов [22, 23].

Доли ионов $\nu_1(Ce^{3+})$ и $\nu_2(Ce^{4+})$ определены исходя из нижеприведенных формул [23, 24]:

$$\begin{aligned} \nu_1(Ce^{3+}) &= \\ &= [1 - a_0(3/2)(I_0/I)] / [1 + (3/2)(I_0/I)], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\nu_2(Ce^{4+}) = 1 - \nu_1(Ce^{3+}), \quad (2)$$

где a_0 – эталонный калибровочный коэффициент, I_0, I – интенсивности сателлита (6) и структуры линий (1–2) соответственно (рис. 4).

Структура спектра РФЭС $Ce3d$ -электронов ионов Ce^{4+} состоит из шести пиков (1–6), соответствующих различным конечным состояниям после фотоэмиссии $Ce3d$ -электронов (рис. 4). Спектр $Ce3d$ -электронов иона Ce^{3+} состоит из четырех пиков [16], расположенных вблизи пиков (1, 4) и (2, 5). Отдельно наблюдаемая одиночная линия I_0 (6) возникает при ~ 916 эВ в спектрах иона Ce^{4+} и смеси ионов (Ce^{3+} и Ce^{4+}) (рис. 4). Линии (1, 4) (рис. 4) представляют собой спин-орбитальный дублет $Ce3d$ с $\Delta E_{sl}(Ce3d) = 18.6$ эВ, а сателлиты (4, 6) сдвинуты примерно на 16.0 эВ в сторону больших энергий связи относительно спин-орбитального дублета (1, 4) основного состояния.

Травление ионами аргона образца ведет к увеличению ионов Ce^{3+} , что связано с удалением ионов кислорода с поверхности (рис. 5а; табл. 2, образцы а, б). Это приводит к появлению дублета при 881.1 и 885.0 эВ, характерного для катионов Ce^{3+} [13].

На рис. 5б приведен спектр $Ce3d$ -электронов, который получен в первые 6 мин (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 (табл. 2, образцы в, и, е). Из табл. 2 следует, что при воздействии на образец рентгеновского излучения происходит увеличение Ce^{4+} относительно Ce^{3+} .

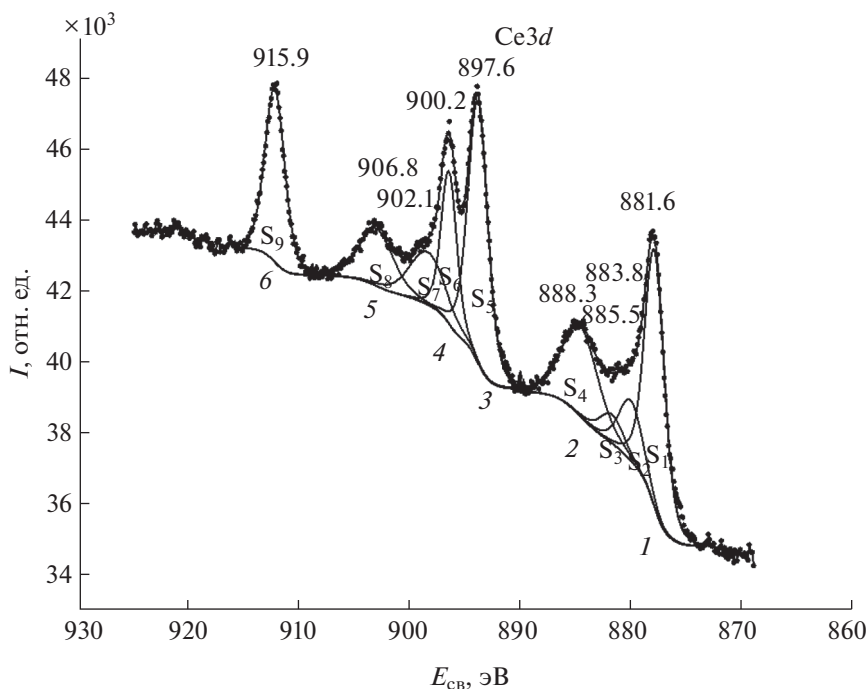


Рис. 4. Спектр РФЭС $Ce 3d$ -электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме [16].

С увеличением времени нахождения образца в спектрометре содержание ионов Ce^{4+} на поверхности образца относительно Ce^{3+} возрастает (табл. 2, образцы г, д, ж, з).

Анализ спектров образцов, полученных после отжига образца в вакууме и подвергнутых рентгеновскому излучению, свидетельствует о том, что ионы церия находятся не только в равновалентных состояниях, но и в положениях, не связанных с додекаэдрическими позициями в гранате. Из рис. 5б 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.

Из полученных данных также следует, что в начальный момент после отжига на поверхности образцов образуется смесь ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} . Под влиянием окружающей атмосферы происходит окисление ионов Ce^{3+} до Ce^{4+} . При травлении ионами аргона с поверхности образцов удаляется кислород, что приводит к восстановлению ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Из данных табл. 2 следует, что отжиг на воздухе приводит к образованию устойчивой фазы с меньшим содержанием катионов Ce^{3+} , чем при отжиге в вакууме. Окружение ионов Ce^{4+} имеет симметрию D_{4h} (решетка CaF_2), а окружение ионов Ce^{3+} менее симметрично. Поэтому в объеме образцов катионов Ce^{3+} может быть боль-

Таблица 2. Ионный состав Ce^{3+} и Ce^{4+} (%) поверхностного слоя образца 7* (табл. 1) после травления Ag^+ и воздействия рентгеновского излучения

№	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	Ce^{3+}	Ce^{4+}
а	Отжиг в вакууме (750°C) + травление Ag^+	50	50
б	Отжиг в вакууме, затем на воздухе (750°C) + травление Ag^+	44	56
в	Отжиг в вакууме (750°C) + рентгеновское излучение 6 мин	48	52
г	Отжиг в вакууме (750°C) + рентгеновское излучение 12 мин	44	56
д	Отжиг в вакууме (750°C) + рентгеновское излучение 100 мин	6	94
е	Отжиг в вакууме, затем на воздухе (750°C) + рентгеновское излучение 6 мин	31	69
ж	Отжиг в вакууме затем на воздухе (750°C) + рентгеновское излучение 12 мин	30	70
з	Отжиг в вакууме, затем на воздухе (750°C) + рентгеновское излучение 100 мин	5	95

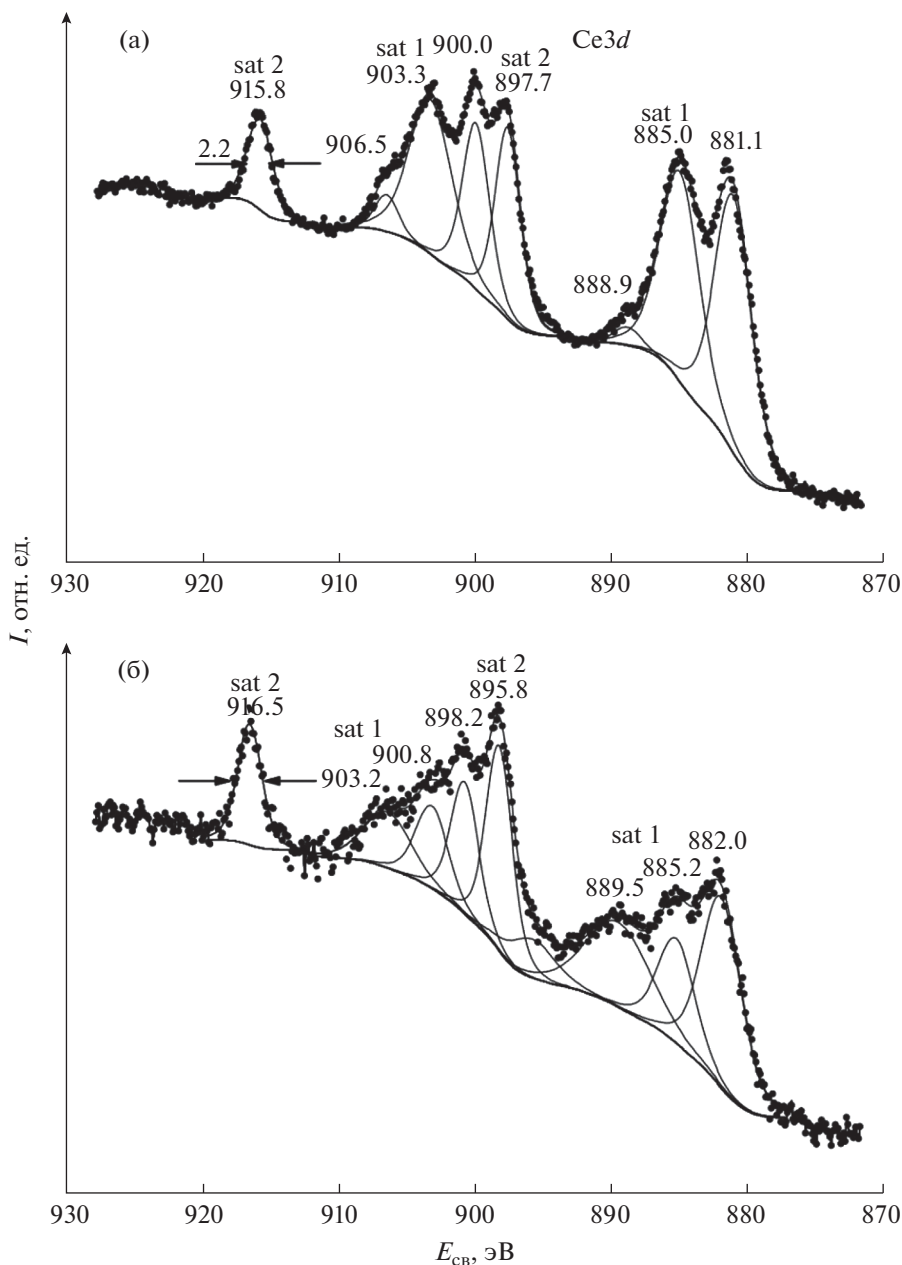


Рис. 5. Спектр РФЭС $Ce3d$ -электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме: после травления поверхности ионами Ag^+ (а); после воздействия рентгеновским излучением в течение 6 мин (б).

ше, чем на поверхности. При использовании таких твердых растворов, содержащих Ce^{3+} , поверхность образцов следует защищать от контакта с кислородом.

Как следует из рис. 6, мессбауэровские спектры ^{57}Fe образцов феррогранатов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученных после отжига в вакууме при $750^\circ C$ (а) и после отжига в вакууме, а затем в атмосфере воздуха при $750^\circ C$ (б), практически не отличаются друг от друга и представляют собой сложную суперпозицию двух асимметричных уширенных

квадрупольных дублетов. Их структура аналогична спектрам незамещенных гранатов [24, 25], в которых заметное различие параметров выделенных дублетов является следствием неэквивалентного кислородного окружения (тетраэдрического/октаэдрического) катионов железа в кристаллической решетке. В то же время замещение части катионов железа катионами галлия, а катионов иттрия – катионами церия приводит к существенному уширению резонансных линий. Поэтому предложенная нами математическая обработка включала реконструкцию распределений

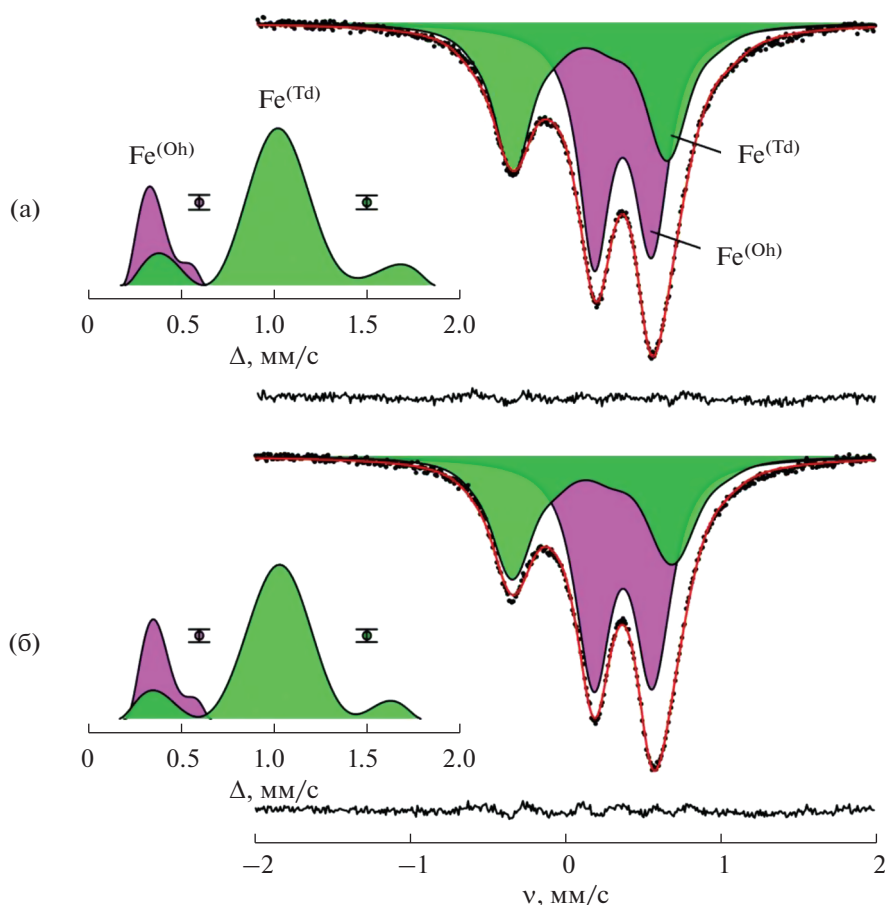


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученных после синтеза и отжига: в вакууме (а); в вакууме, а затем в атмосфере воздуха (б). На вставках слева изображены соответствующие распределения $\rho\Delta$ квадрупольных расщеплений Δ .

квадрупольных дублетов с учетом линейных корреляций изомерных сдвигов δ и квадрупольных расщеплений Δ (рис. 6, вставки). Полученные значения сверхтонких параметров спектров (табл. 3) показывают, что катионы железа в обоих гранатах стабилизированы только в

формальной степени окисления “3+”. Такой экспериментальный факт косвенно свидетельствует, что в структуре $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в результате замещения части атомов иттрия на церий не происходит окисления церия. Необходи-

мо отметить, что полученное соотношение катионов железа в тетраэдрических ($Fe^{(Td)}$) и октаэдрических ($Fe^{(Oh)}$) позициях отклоняется от навязанного структурой соотношения 3 : 2 соответственно (табл. 3), что указывает на предпочтение атомов галлия к тетраэдрическому кислородному окружению в структуре этих гранатов.

Таким образом, в работе методами РФА, РФ-ЭС и мессбауэровской спектроскопии исследованы ионный и фазовый составы образцов порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$,

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах феррогранатов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ при $T = 298$ К ($\langle\delta\rangle$ и $\langle\Delta\rangle$ – средние значения изомерного химического сдвига и квадрупольного расщепления в распределениях $\rho\Delta$)

Условия получения	Парциальный спектр	$\langle\delta\rangle$, мм/с	$\langle\Delta\rangle$, мм/с	I , %
Вакуум	$Fe^{(Td)}$	0.18(1)	1.02(1)	42(2)
	$Fe^{(Oh)}$	0.37(1)	0.37(1)	58(2)
Вакуум + воздух	$Fe^{(Td)}$	0.17(1)	1.00(1)	41(2)
	$Fe^{(Oh)}$	0.38(1)	0.39(1)	59(2)

полученного методом сжигания геля с последующим отжигом в вакууме и в атмосфере воздуха при 750°C. Установлено, что катионы железа и церия в структуре гомогенного феррограната стабилизированы в формальной степени окисления “3+”. 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+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-43-10004. Исследования проводили с помощью оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *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)
3. *Onbasli M.C., Goto T., Sun X. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.025183>
4. *Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я.* Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
5. *Shen T., Dai H., Song M.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
6. *Huang M., Zhang S.* // Appl. Phys. A. 2022. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
7. *Ibrahim N.B., Edwards C., Palmer S.B.* // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 220. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00331-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00331-0)
8. *Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Yang H.* // Ceramics Int. 2020. V. 46 (315). P. 2709.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.261>
9. *Xu H., Yang H.* // J. Mater Sci: Mater Electron. 2008. V. 19. P. 589.
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9394-2>
10. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
11. *Gilleo M.A., Geller S.* // Phys. Rev. 1958. V. 110. Issue 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.73>
12. *Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
13. *Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V.* // Ceramics Int. 2018. V. 45 (4). P. 4509.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.133>
14. *Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E. et al.* // Nanosystems: Phys. Chem. Mathem. 2021. V. 12. P. 210.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
15. *Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 503. Part 2. P. 45.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040029>
16. *Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100193>
17. *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>
18. *Shirley D.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
19. *Панов А.Д.* Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования. М.: Ин-т атом. энергии, 1997. 31 с.
20. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.
21. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>
22. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
23. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 717. № 5. P. 347.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH00071>
24. *Sawatzky G.A., van der Woude F., Morrish A.H.* // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383.
25. *Belogurov V.N., Bilinkin V.* // Phys. Status Solid. (A). 1981. V. 63. P. 45.