

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН

На правах рукописи

Желуницаин Иван Александрович

**Электрофизические свойства синтетических соединений и минералов со
структурой граната и эшинита при высоких температурах**

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор геолого-минералогических наук,
академик РАН **Вотяков Сергей Леонидович**,
кандидат химических наук
Михайлова Зоя Алексеевна

Екатеринбург – 2025

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Кристаллохимические особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита	12
1.1 Синтетические соединения и минералы со структурой граната	12
1.1.1 Основные подсемейства синтетических гранатов	12
1.1.2 Особенности кристаллической структуры лантаноид-железных гранатов	12
1.1.3 Изоморфизм в синтетических редкоземельных железных гранатах	13
1.1.4 Методы синтеза	14
1.1.5 Образование и устойчивость фазы редкоземельного железного граната	15
1.1.6 Спектроскопические методы в исследовании редкоземельных железных гранатов	18
1.1.7 Магнитные и электрофизические свойства железных гранатов	20
1.1.8. Моделирование свойств гранатов с использованием первопринципных и полуэмпирических методов	22
1.2 Синтетические соединения и минералы со структурой эшинита	23
1.2.1 Основные подсемейства синтетических аналогов	23
1.2.2 Особенности кристаллической структуры соединений $RETiNbO_6$	23
1.2.3 Изоморфизм в синтетических эшинитах (на примере титан-ниобиевых эшинитов $RETiNbO_6$)	25
1.2.4. Методы синтеза эшинитов семейства $RETiNbO_6$	26
1.2.5. Фазовые превращения в семействе $RETiNbO_6$	27
1.2.6. Спектроскопические методы исследования семейства $RETiNbO_6$	29
1.2.7. Электрофизические свойства семейства $RETiNbO_6$	30
1.3 Электрофизические свойства природных минералов группы граната	31
1.3.1 Электрофизические характеристики минеральных объектов	31
1.3.2 Основные представители группы гранатов	33
1.3.3 Электрические характеристики минералов группы гранатов	34
1.4. Постановка задачи исследования	35
Глава 2. Материалы и методы исследования	37
2.1. Методы исследования состава, структуры и спектроскопических свойств	37
2.1.1. Рентгеновская порошковая дифракция	37
2.1.2. Денситометрический анализ	37
2.1.3. Дилатометрический анализ	38
2.1.4. Рентгенофлюоресцентный анализ	38
2.1.5. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микронализ	38
2.1.6. Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ	38
2.1.7. Спектроскопия диффузного светорассеяния	39
2.1.8. Мессбауэровская спектроскопия	39

2.1.9. Рамановская спектроскопия	40
2.1.10. Импедансная спектроскопия	40
2.1.11. Расчетные методы моделирования структуры и свойств образцов	42
2.2. Реактивы для синтеза гранатов и эшинитов	44
2.3. Синтез и аттестация моно- и мультиредкоземельных гранатов	44
2.3.1. Стандартная керамическая технология	45
2.3.2. Метод пиролиза жидких прекурсоров	45
2.3.3. Метод соосаждения	46
2.3.4. Изучение условий образования целевой фазы гранатов	46
2.3.6. Элементный состав и морфология	49
2.4. Синтез моно-, мультиредкоземельных и бинарных твердых растворов титано-ниобатов $RE\text{TiNbO}_6$ со структурой эшинита	50
2.4.1. Стандартная керамическая технология	51
2.4.2. Метод пиролиза жидких прекурсоров	51
2.4.3. Изучение условий образования целевой фазы семейства $RE\text{TiNbO}_6$ со структурой эшинита	52
2.4.4. Элементный состав и морфология	55
2.5. Выводы	57
Глава 3. Структурные особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость моно- и мультиредкоземельных синтетических гранатов	59
3.1 Структурные особенности	59
3.1.1 Уточнение структуры методом Ритвельда	61
3.1.2 Термические характеристики	62
3.1.3 Мессбауэровские спектры	63
3.2 Данные модельных полуэмпирических расчетов	65
3.3 Рамановская спектроскопия и динамические свойства	68
3.4 Рамановская спектроскопия при высоких температурах	72
3.5 Рамановская спектроскопия при высоких давлениях	74
3.6 Динамика решетки по данным рТ-зависимой рамановской <i>in situ</i> спектроскопии	75
3.7. Диффузное светорассеяние и ширина запрещенной зоны	77
3.8 Электрофизические характеристики	78
3.8.1 Энергия активации проводимости и температурные зависимости проводимости	79
3.8.2 Диэлектрические свойства	81
3.9 Выводы	85
Глава 4. Структурные особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость моно- и мультиредкоземельных образцов семейства $RE\text{TiNbO}_6$ со структурой эшинита ..	88
4.1 Структурные особенности	88
4.1.1 Двойные твердые растворы: уточнение структуры методом Ритвельда	90
4.1.2 Уточнение структуры ряда мультиредкоземельных титано-ниобатов	95

4.1.3 Термические характеристики	96
4.2 Данные модельных полуэмпирических расчетов	98
4.3 Рамановская спектроскопия	100
4.3.1 Двух- и монозамещенные редкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита	100
4.3.2 Мультиредкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита	102
4.4. Т-зависимая рамановская <i>in situ</i> спектроскопия	103
4.5 Диффузное светорассеяние и ширина запрещенной зоны	105
4.5.1 Моноредкоземельные образцы и бинарные твердые растворы со структурой эшинита	105
4.5.2 Мультиредкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита	106
4.6 Электрофизические характеристики соединений со структурой эшинита	106
4.6.1 Спектры импеданса	106
4.6.2 Температурные зависимости проводимости	108
4.6.3 Особенности высокотемпературной проводимости	111
4.6.4 Диэлектрические свойства	113
4.7 Выводы	118
Глава 5. Особенности электрофизических свойств ряда природных гранатов по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей	120
5.1. Химический и фазовый состав гранатов	120
5.2. Термическая устойчивость и фазовые превращения гранатов по ТГ-ДТА данным	122
5.3. Динамика изменения оптического поглощения гранатов при отжиге по данным спектроскопии диффузного светорассеяния	124
5.4. Электрофизические свойства гранатов при высоких температурах по данным импедансной спектроскопии	127
5.4.1 Анализ температурных зависимостей проводимости минералов	129
5.4.2. Импедансная спектроскопия минерала альмандина в режиме нагревания-охлаждения	133
5.5 Выводы	137
Заключение	139
Список принятых сокращений	143
Список литературных источников	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	178

Введение

Актуальность темы исследования

Электрические характеристики синтетических материалов, минералов, пород и руд – объект детального исследования как в материаловедении, так и в области физики Земли [Пархоменко, 1984, Dai et al., 2020]. Интерес к подобным исследованиям стимулируется фундаментальными и практическими задачами использования получаемых данных, в том числе в геофизических работах при зондировании литосферы и мантии, при электроразведке месторождений полезных ископаемых и др. [Naif et al., 2021; Yoshino, 2019]. Группа гранатов различного состава $R^{2+}_3R^{3+}_2(SiO_4)_3$ (R^{2+} =Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} =Al, Fe, Cr) – интересный и актуальный объект исследования в связи с их широкой распространенностью в земной коре [Romano et al., 2006; Dai et al., 2020; Naif et al., 2021]. Гранаты (пироп, андрадит, альмандин) стабильны в широком диапазоне рТ-условий, что предполагает их распространенность в области от нижней части земной коры до мантии. Образцы характеризуются значительными вариациями как химического состава, так и наличием и вариациями типа фазовых примесей.

Материалы на основе граната, в первую очередь железо-иттриевого $Y_3Fe_5O_{12}$ – перспективные ферримагнетики, термоизолирующие материалы с высокой термодинамической стабильностью и умеренными КТР, материалы с высоким сопротивлением при комнатной температуре, низкими диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической проницаемостью [Mallmann et al., 2013]. Эшинит – группа минералов с общей формулой $RE(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$ (RE = РЗЭ); материалы на основе структуры эшинита – перспективные микроволновые керамики, материалы с высокими диэлектрическими характеристиками, твердотельные лазеры, люминесцентные и радиационно-стойкие материалы [Zhang, Zuo, 2018]. Электрические характеристики синтетических гранатов и эшинитов широко востребованы в материаловедении при разработке компонентов для хранения энергии высокой плотности, миниатюризации емкостных электронных элементов и др. [Lunkenheimer et al., 2010; Huang et al., 2017]. В последние годы большое внимание привлечено к вопросу модификации физико-химических свойств и электрофизических характеристик синтетических сложных оксидов с помощью так называемого «мультиэлементного» замещения структурно-образующего элемента в определенной позиции, как правило, на пять и более различных элементов, в том числе с образованием высокоэнтропийных материалов [Rost et al., 2015]. Цитированные публикации стимулируют интерес к получению новых мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита разнообразного состава с использованием различных методик синтеза.

Объект электрофизического исследования (синтетический материал, минерал, порода, руда) может быть охарактеризован как с точки зрения электропроводящих свойств (удельного

сопротивления или удельной электропроводности), описывающих подвижность разнообразных носителей заряда в материале, так и с точки зрения его диэлектрических свойств, описывающих реакцию объекта на внешнее электромагнитное поле (диэлектрическая проницаемость, электрический модуль). Постояннотоковый метод изучения электрических свойств материала позволяет определить общее сопротивление или общую диэлектрическую проницаемость электрохимической системы «образец-электроды»; импедансная спектроскопия дополняет измерения на постоянном токе; она использует переменный ток малой амплитуды в частотном диапазоне 10^{-6} – 10^8 Гц. Метод позволяет исследовать диэлектрические и транспортные свойства; устанавливать механизм электрохимических реакций; изучать адсорбционные процессы на поверхности электродов; исследовать границы раздела электрод-электролит; выявлять объемную, зернограничную проводимость и проводимость на разделе электрод-образец.

Несмотря на многочисленные работы в области импедансной спектроскопии синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита их актуальность сохраняется и сегодня. Она определяется своей направленностью (1) на развитие схем синтеза железо-редкоземельных гранатов и титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита различного состава, в том числе мультиредкоземельных (многоэлементных); (2) на исследование процессов образования фаз соединений с заявленной структурой; изучение особенностей их структуры, температурной устойчивости, оптических, колебательных и электрофизических свойств; (3) на *ab initio* расчеты и моделирование свойств этих соединений; (4) на анализ связи «состав – термическая история – свойства» минералов из группы граната.

Цель работы – определение связи «состав – структура – свойства» минералов и новых синтетических соединений со структурой граната и эшинита; установление характера влияния особенностей состава и кристаллохимии на их оптические, колебательные и электрофизические (электропроводящие и диэлектрические) характеристики.

Задачи работы:

1. отработка методик синтеза с использованием техник пиролиза, соосаждения и твердофазных реакций систематической выборки моно- и мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов со структурой эшинита $RE_3Fe_5O_{12}$, $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})_3Fe_5O_{12}$, $RETiNbO_6$, $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})TiNbO_6$, а также двойных твердых растворов состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ (здесь RE и RE1-5=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y; M=Ca, Sr);

2. анализ условий образования фаз соединений заявленных семейств, изучение особенностей состава, структуры и морфологии керамических материалов, их температурной устойчивости и свойств по данным оптической, ^{57}Fe -мессбауэрской и рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии; моделирование структуры и свойств с использованием

полуэмпирических и первопринципных расчетов; анализ электрофизических характеристик соединений по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии; определение связи «состав, тип синтеза – структура – свойства» новых соединений;

3. исследование химического и фазового состава, термогравиметрических, оптических и электрофизических свойств ряда природных гранатов; анализ связи «состав – термическая история – свойства».

Объекты и предмет исследования

Объекты исследования – керамические образцы моно- и мультиредкоземельных гранатов и эшинитов различного состава, а также двойные твердые растворы состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ и ряд проб природных гранатов (альмандин, андрадита, демантоида, гроссуляра, пиропа) различного химического состава и типа фазовых примесей; всего проанализировано более 60 образцов.

Предмет исследования – электрофизические свойства синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита при высоких температурах; определение связи «состав – структура – свойства»; установление характера влияния особенностей состава и кристаллохимии на оптические, колебательные и электрофизические (электропроводящие и диэлектрические) характеристики образцов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоял в отработке оптимальных методик синтеза гранатов и эшинитов и получении систематической выборки моно- и мультиредкоземельных гранатов и эшинитов. Всего автором синтезировано 54 образца из них 41 образец получен и описан впервые; отработана методика и получены керамические образцы из поликристаллических; изучен их химический и фазовый состав; получены и интерпретированы импедансные спектры синтетических соединений и ряда природных гранатов. Автором выполнено моделирование структуры и свойств синтетических гранатов и эшинитов с использованием полуэмпирических методов; при участии автора выполнены экспериментальные рентгеноструктурные, термогравиметрические и морфологические исследования, получены спектры диффузного светорассеяния и рамановские спектры; DFT расчеты электронной структуры и колебательных свойств соединений. Автором выполнен анализ экспериментальных и расчетных данных, обобщение полученных результатов, подготовка и представление их в печать.

Методы исследования

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре XRD-7000; анализ профиля порошковых рентгеновских дифрактограмм проведен с использованием методов Ле Бейла и полнопрофильного анализа (метод Ритвельда); определение морфологии и химического состава образцов выполнены на энергодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектрометре

EDX-8000, СЭМ Jeol JSM6390LV и электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100. Данные дилатометрии получены на приборе DIL 402C с вакуум-плотной печью; денситометрический анализ – методом гидростатического взвешивания керамических образцов; данные термогравиметрии и дифференциального термического анализа - на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в диапазоне 20–1300 °C (синтетические образцы) и 20–1000 °C (природные пробы). Спектры диффузного светорассеяния получены на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300, данные рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии – на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с термостоликом Linkam THMS 600 и ячейкой Evolution Diacell μ ScopeDAC-HT(G), мессбауэровские данные – на спектрометре высокого скоростного разрешения CM-2201 с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ и сцинтиляционным резонансным детектором БДГРС-2. Импедансные спектры в области температур 200–900 °C и частот 1–10⁶ Гц получены на двухэлектродной ячейке и потенциостате Р-45Х (Elins) с модулем импеданса FRA-24M в режиме охлаждения для синтетических проб с Pt электродами, нанесение которых требовало отжиг при 600 °C, и в режиме нагревания-охлаждения для природных проб с электродами La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3- δ} (LSC05), нанесение последних отжига не требовало. Для обработки спектров импеданса использовался метод эквивалентных схем и метод отсечек.

Научная новизна

1. Оптимизированы методики синтеза моно- и мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов со структурой эшинита с использованием техник пиролиза, соосаждения и твердофазных реакций; получено два патента на способы синтеза ряда моно- и мультиредкоземельных железных гранатов.

2. Впервые методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии выявлены особенности кристаллических структур синтезированных соединений. Впервые выполнен анализ динамики решеток в диапазоне температур -190 - +500 °C и давлении до 13 ГПа; рассмотрено влияние многокомпонентного замещения на общий ангармонизм системы.

3. Впервые исследованы электрофизические свойства соединений, проанализированы значения энергии активации E_a проводимости; рассмотрены релаксационные процессы и диэлектрические свойства образцов; выявлены закономерности изменения функциональных характеристик в рядах структурно-родственных образцов.

4. Для ряда моноредкоземельных образцов RE₃Fe₅O₁₂ (RE=Eu, Gd, Dy, Er, Y) впервые проведены DFT расчеты электронной структуры и колебательных свойств. Впервые выполнено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и свойств мультиредкоземельных гранатов и эшинитов.

5. Впервые синтезированы образцы состава (Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂, (Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2} Ho_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂ и (Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO₆ с высокой диэлектрической

константой и относительно низкими диэлектрическими потерями; выполнен анализ их химических и структурных особенностей как основы для интерпретации электропроводящих и диэлектрических характеристик.

6. Для ряда природных гранатов выявлены и обоснованы корреляции «состав – термическая история – свойства»; показано, что температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для идентификации начальных стадий их фазового разложения, в частности, с выделением наноразмерных оксидов железа.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Работа содержит значительный объём новых данных по физике, кристаллохимии и электрофизическим характеристикам (типу и энергии активации проводимости E_a , значениям диэлектрических констант и диэлектрических потерь) ряда синтетических соединений со структурой граната и эшинита, которые могут быть востребованы в качестве справочного материала в материаловедении при поиске новых решений в сфере электротехники.

2. Рассмотрены вопросы влияния замещений РЗЭ, Ti, Nb на структуру и свойства двойных твердых растворов со структурой эшинита $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$, а также модификации физико-химических свойств и функциональных характеристик с помощью мультиэлементного замещения в подрешетке РЗЭ гранатов и в семействе $RETiNbO_6$ со структурой эшинита. Мультиредкоземельные гранаты и эшиниты устойчивы при T до 1300 °C, гранаты устойчивы при p до 13 ГПа, что перспективно с точки зрения их эксплуатационных характеристик; предложены образцы $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ для СВЧ-устройств с достаточно высокими диэлектрическими показателями.

3. Работа содержит новые данные по электрофизическим характеристикам (температурному коэффициенту проводимости E , значениям диэлектрических констант и диэлектрических потерь) ряда природных гранатов, которые могут быть востребованы при геофизических работах в качестве справочного материала при построении геоэлектрических моделей.

4. На примере гранатов показано, что метод импедансной высокотемпературной спектроскопии может быть использован для фиксации и изучения начальных стадий температурного разложения минералов и их синтетических аналогов.

Защищаемые положения

1. Метод пиролиза – оптимальный способ синтеза моно- и мультиредкоземельных гранатов; полученные соединения устойчивы до 1300 °C и 13 ГПа; их электропроводимость имеет активационный характер; в области температур 600 – 900 °C наблюдается смешанная (электронная и кислородно-ионная) проводимость; в области 200 – 550 °C – малополяронная. Проводимость мультиредкоземельных гранатов близка или выше проводимости, аддитивно

вычисленной по значениям для моноредкоземельных образцов; ее повышенное значение в области температур 600–900 °C обусловлено структурными искажениями железо-кислородных полиэдров в мультиредкоземельных гранатах; введение Er, Yb, Nd повышает их проводимость, а Sm и Pr снижает. Мультиредкоземельное замещение позволяет варьировать диэлектрические константы гранатов при относительно низких диэлектрических потерях.

2. Метод пиролиза - оптимальный способ синтеза моно-, мультиредкоземельных титано-ниобатов и бинарных твердых растворов $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ со структурой эшинита; соединения устойчивы до 1300 °C; мультиредкоземельные эшиниты с меньшим средним ионным радиусом РЗЭ характеризуются меньшими искажениями структуры; электропроводимость эшинитов имеет активационный характер; механизм переноса заряда - кислородно-ионный; для Ce-содержащих составов – электронный. Электрофизические характеристики твердых растворов определяются концентрацией донанта M=Ca, Sr; для La, Nd-составов повышение электропроводности обусловлено структурными искажениями; ее снижение для Ce-составов - уменьшением электронной компоненты; для бинарных твердых растворов с менее искаженной кристаллической структурой наблюдается снижение диэлектрической константы. Электрофизические характеристики мультиредкоземельных составов, не содержащие Ce в составе, характеризуются пониженными значениями электропроводности и оптимальными диэлектрическими характеристиками.

3. Электрофизические характеристики (температурный коэффициент проводимости E , значения диэлектрических констант и диэлектрических потерь) природных гранатов в высокотемпературной области определяются не только их химическим составом (в первую очередь содержанием Fe), наличием и типом фазовых примесей, но и термической историей проб – лабораторной термообработкой и режимом эксперимента - нагреванием или охлаждением при получении спектров импеданса. Температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для идентификации начальных стадий их фазового разложения, в частности, с выделением наноразмерных оксидов железа.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность обусловлена использованием современной аппаратуры и сертифицированных методик; воспроизводимостью результатов; комплексным подходом к решению поставленных задач; обсуждением результатов со специалистами различных областей.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались автором в форме устных и стендовых сообщений на 10 российских конференциях: VII Международной научной конференции «Химические проблемы современности 2023» (Донецк); XIII-XV Всероссийских научных конференциях «Минералы: строение, свойства, методы исследования (2023- 2025, Екатеринбург); XXXIII Зимней школе по химии твердого тела (2024, Первоуральск); XX

Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (2024, Санкт-Петербург); XXX Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа – 2024» (Екатеринбург); X Всероссийской научно-практической конференции «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону); IX Международной научной конференции «Химические проблемы современности 2025» (Донецк); XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (2025, Екатеринбург).

По теме диссертации опубликованы 7 работ, из них – 5 статей в рецензируемых научных журналах, 2 патента.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений. Она содержит 144 страницы текста, 65 рисунков, 13 таблиц, список литературы, состоящий из 270 источников, два приложения, включающих 29 рисунков и 24 таблицы.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № 123011800012-9 научно-исследовательских работ лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научным руководителям С.Л. Вотякову и З.А. Михайловой за предложенную тему исследования, руководство и поддержку на всех этапах. Автор признателен коллегам, совместно с которыми выполнялись исследования, в особенности Е.А. Панкрушиной, А.Д. Рянской, О.В. Галаховой, Т.Я. Гуляевой, Н.С. Чебыкину, Н.С. Упоровой, Е.М. Рогинскому, коллегам-геологам А.Ю. Кисину, Е.С. Шагалову, Е.В. Пушкареву. Отдельную благодарность автор выражает Совету по вопросам назначения и выплаты стипендии Президента Российской Федерации за поддержание диссертационной работы (Приказ Министерства науки и высшего образования РФ от 3 июля 2024 г. № 428).

Глава 1. Кристаллохимические особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита

1.1 Синтетические соединения и минералы со структурой граната

1.1.1 Основные подсемейства синтетических гранатов

Открытие структуры гранатов [Menzer, 1929] положило основу дальнейшего изучения его синтетических аналогов. Стоит отметить, что строгой классификации синтетических гранатов не существует, однако есть тенденция выделять некоторые исторически сложившиеся семейства. Алюминиевые ($RE_3Al_5O_{12}$) и галлиевые ($RE_3Ga_5O_{12}$) гранаты – перспективные керамики для лазерных материалов [Geusic et al., 1964]. Полученные в 1956 г. железные гранаты ($RE_3Fe_5O_{12}$) [Bertaut, Forrat, 1956] – объект исследования в качестве магнитных материалов. Работы в области ионных проводников стимулировали изучение соединений $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с гранатовой структурой [Muragan et al., 2007]. Работы по исследованию соединений со структурой граната сохраняют свою актуальность и сегодня [Alam, Das, 2024; Aleksandrov et al., 2022].

1.1.2 Особенности кристаллической структуры лантаноид-железных гранатов

Синтетические соединения состава $RE_3Fe_5O_{12}$ ($RE = Y^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$) со структурой граната кристаллизуются в кубической сингонии, пр. гр. $Ia-3d$. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц. RE^{3+} занимают додекаэдрическую позицию 24(c), Fe^{3+} занимают октаэдрическую и тетраэдрическую позиции 16(a) и 24 (d), O - позицию 96 (h). Каждый ион O расположен в вершине двух додекаэдров, одного октаэдра и одного тетраэдра. Полиэдры в структуре граната искажены, расположение ионов кислорода по осям координат не полностью соответствуют кубической симметрии, однако отклонение мало и оценивается через искажение октаэдрических и тетраэдрических полигонов. Кристаллическая структура иттрий-железного граната представлена на рисунке 1.1.

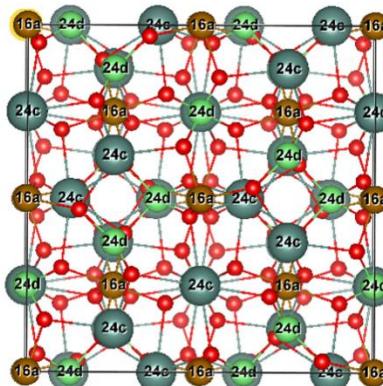


Рис. 1.1. Кристаллическая структура иттрий-железного граната согласно [Barron-Lopez et al., 2021]

Параметр элементарной ячейки линейно зависит от радиуса РЗЭ. В работе [Espinosa, 1962] определены основные параметры решетки гранатов; показано, что ионы La^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+} не

образуют гранатовую структуру ввиду их большого ионного радиуса. При этом в работе [Guo et al., 2011] в гидротермальных условиях синтезированы составы $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, параметр элементарной ячейки данных соединений оказался близок, предсказанный в работе [Espinosa, 1962].

Отмечается, что наличие примесей и/или высокотемпературный нагрев способствуют образованию кислородных вакансий в структуре граната. Однако концентрация дефектов достаточно мала – 0.01-0.03 на формульную единицу в отличие, например, от структуры перовскита [Larsen, Metselaar, 1975]. Можно констатировать, что синтетические гранаты – удобные матрицы для исследования различных типов замещений.

1.1.3 Изоморфизм в синтетических редкоземельных железных гранатах

Структура редкоземельных железных гранатов позволяет реализовать различные типы замещений, в частности, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ образуют с $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ непрерывный ряд твердых растворов [Rodic et al., 2001; Nakatsuka et al., 1995]; соединения $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ также формируют непрерывный ряд твердых растворов: в [Cunningham, Anderson, 1960] это показано на примере $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Иттрий-железный гранат образует ограниченный твердый раствор с $\text{La}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, причем область гомогенности растет с уменьшением ионного радиуса РЗЭ [Espinosa, 1962]. В структуру граната могут встраиваться и другие ионы, образуя ограниченные твердые растворы [Geller, 1967]. В таблице 1.1 приведен далеко не полный список работ, посвященных различным соединениям со структурой граната.

Таблица 1.1. Твердые растворы редкоземельных железных гранатов, синтезированные и исследованные в период 2015-2025 гг.

Состав	Допанты	Метод синтеза	Источник
$\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.2$)	Ca^{2+}	т/ф*	[Wu et al., 2021]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.25$)	Mn^{2+}	пиролиз	[Khanduri et al., 2024]
$\text{Y}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$	Bi^{3+}	золь-гель	[Bhargavi et al., 2023]
$(\text{Y}_{0.82}\text{La}_{0.18})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}$	La^{3+}	зонная плавка	[Shkerin et al., 2024]
$\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.36$)	Ce^{3+}	т/ф	[Tao et al., 2022]
$\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.36$)	Nd^{3+}	-«-	[Zhang et al., 2021]
$\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.1$)	Bi^{3+}	пиролиз	[Raja et al., 2021]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.25$)	Al^{3+}	-«-	[Zhou et al., 2022]
$\text{Y}_{2.85}\text{R}_{0.15}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (R=Ce, La, Nd)	Ce^{3+} ; La^{3+} ; Nd^{3+}	т/ф	[Sharma, Kuanr, 2018]
$\text{Dy}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.5$)	Al^{3+}	-«-	[Dhilip et al., 2019]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{In}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.7$)	In^{3+}	золь-гель	[Huong et al., 2018]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.6$)	Cr^{3+}	т/ф	[Modi et al., 2016]
$\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.08$)	Ni^{2+}	пиролиз	[Puspitasari et al., 2022]
$\text{Y}_{2.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.5$)	Gd^{3+} , Cr^{3+}	золь-гель	[Hossain et al., 2024]
$\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 3$)	Sm^{3+}	-«-	[Li, 2020]

Примечание: *т/ф – твердофазный метод (стандартная керамическая технология).

Исследование мультиэлементных (высокоэнтропийных) оксидов является одним из наиболее быстроразвивающихся направлений в современном материаловедении. Повышенный интерес к изучению таких материалов вызван не только перспективностью их практического

применения, но также фундаментальной значимостью проблемы формирования многокомпонентных твердых растворов. Предполагается, что особенности структурообразования в мультиэлементных системах, состоящих из пяти и более элементов, как правило, в эквивалентном соотношении, обусловлены преимущественно высоким значением конфигурационной энтропии. Тем не менее многие вопросы в области высокоэнтропийных соединений остаются открытыми [Rost et al., 2015].

Ряд публикаций посвящен синтезу и исследованию мультиэлементных соединений со структурой граната: в таблице 1.2 приведены основные полученные составы. Возможность введения «легких» РЭ с образованием мультиредкоземельного железного граната – перспективное направление с точки зрения формирования составов с новыми физико-химическими свойствами. Возможность внесения отличных от РЭ элементов [Zhang et al., 2025] расширяет область выбора ионов.

Таблица 1.2. Мультиэлементные составы со структурой граната, исследованные в 2021-2025 гг.

Состав	Метод синтеза	Источник
$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	золь-гель	[Dabrowa et al., 2021]
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	-«-	[Dabrowa et al., 2021]
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	т/ф	[Zhang et al., 2024]
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2})_3(Al_xFe_{1-x})_5O_{12}$	-«-	[Liu et al., 2023]
$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}RE_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (RE=Sm, Eu, Tm, Yb)	-«-	[Chen et al., 2023]
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}RE_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (RE=Sm, Er, Sm)	-«-	[Verma, Ravi, 2024]
$(Y_{0.2}Bi_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2}RE_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (RE=Dy, Er, Tm, Yb)	-«-	[Zhang et al., 2025]
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Yb_{0.2}RE_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (RE=Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Lu)	-«-	[Chen et al., 2024]

1.1.4 Методы синтеза

Широкий спектр методов реализован для получения редкоземельных железных гранатов в моно- [Kimura, Shido, 1977; Laudise, Kolb, 1962] и поликристаллической форме [Ristic et al., 2003; Agarwal et al., 2020], в виде тонких пленок [Mezin et al., 2017]. Отметим некоторые методики синтеза поликристаллических образцов.

Стандартная керамическая технология остается актуальной для получения гранатовых структур [Sirvetz, Zheimer, 1958, Sharma et al., 2017, Abdulvakhidov et al., 2021]. Техника синтеза заключается в перемешивание исходных оксидов металлов в стехиометрическом соотношении в среде растворителя (вода, этиловый спирт). Перемешивание проводят как вручную [Sharma et al., 2017; Abdulvakhidov et al., 2021], так и с использованием шаровых мельниц [Van Uitert et al., 1959; Liu et al., 2023]. После тщательного смешивания компонентов их подвергают высокотемпературному отжигу. Использование шаровых мельниц снижает время спекания по сравнению с ручным перемешиванием. Преимуществом керамической технологии является ее простота при пробоподготовке образцов.

Методом гидротермального синтеза получены моно- и поликристаллические образцы гранатов [Laudise, Kolb, 1962; Cho et al., 1997]. Методика синтеза заключается в смешивании солей металлов в тефлоновом сосуде с последующим добавлением аммиака или гидроксида натрия до $\text{pH}=11.5$. После этого сосуд плотно герметизируют и выдерживают при температуре 200–250 °C в течение нескольких часов.

Получили развитие и растворные методики синтеза гранатов. Метод соосаждения активно применяется для синтеза редкоземельных железных гранатов [Ristic et al., 2003; Yang et al., 2021; Ahn et al. 1996] и заключается в смешивании исходных солей металлов (чаще всего в виде нитратов) и добавление к ним осадителя (аммиака или гидроксида натрия). Выбранный осадитель добавляют до полного образования осадка, как правило, до $\text{pH}=11\text{--}12$. Затем раствор фильтруют, осадок промывают, сушат и отжигают при высоких температурах. Интересным направлением метода является обратное соосаждение, когда в осадитель приливают нитраты металлов [Hirazawa et al., 2015; Zhang et al., 2011].

Золь-гель метод достаточно широко используется при синтезе гранатов [Yarici et al., 2016, Akhtar et al., 2017; Fopase et al., 2020; Zhang et al., 2019;]. В качестве исходных реагентов используются нитраты солей [Chen et al., 2018]; для образования геля к раствору нитратов добавляют органическое соединение, например лимонную кислоту, в соотношении к нитратам металлов 1:1; полученную нитрат-органическую смесь перемешивают при температуре 80–100 °C с образованием геля, который затем высушивают и подвергают высокотемпературному отжигу.

Методы пиролиза жидких прекурсоров также довольно часто используются для получения гранатов [Agarwal et al., 2020; Zhou et al., 2022; Kiseleva et al., 2022; Kiseleva et al., 2023]. В качестве реагентов выступают нитраты металлов и топливо – органический комплексообразователь, в частности, лимонная кислота [Agarwal et al., 2020] или глицин [Kiseleva et al., 2023]. Техника синтеза заключается в смешивании нитратов и топлива с последующим нагревом их до образования сиропообразной жидкости с последующим высокотемпературным сжиганием компонентов с образованием дисперсного порошка; полученный полупродукт подвергают дальнейшему отжигу.

Основное преимущество мокрых химических методов перед керамической технологией заключается в том, что они не требуют трудоемкого механического измельчения и обеспечивают смешивание прекурсоров на молекулярном уровне [Sodhiya et al., 2021].

1.1.5 Образование и устойчивость фазы редкоземельного железного граната

Все методы синтеза поликристаллических образцов со структурой граната включают в себя высокотемпературный отжиг полученного полупродукта реакций; исключения составляют

гидротермальные методы, использующие одновременное воздействие температуры и давления на реакционную смесь [Cho et al., 1997].

Фаза иттрий-железного граната является достаточно высокотемпературной – начало ее формирования начинается выше 750 °C [Ristic et al., 2003; Opuchochich et al., 2015; Sanchez-De Jesus et al., 2012]. В зависимости от метода синтеза температура отжига может значимо различаться. Детальное исследование кинетики твердофазной реакции между Y_2O_3 и Fe_2O_3 представлено в работе [Wan Ali et al., 2016]; показано, что лимитирующим фактором в образовании фазы $Y_3Fe_5O_{12}$ является диффузия ионов Fe^{3+} ; формирование данной фазы проходит через стадию формирования фазы ортоферрита иттрия, а переход к фазе граната происходит выше 1150 °C. Данные работы [Kitayama et al., 2004] подтверждают эти выводы: фазовые равновесия в системе Y-Fe-O при 1100 °C и различном давлении кислорода показали стабильность фаз Y_2O_3 , Fe, FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O , $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, при этом фазы Fe_3O_4 , $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ нестехиометричны при варьировании давления кислорода.

В работе [Sanchez-De Jesus et al., 2012] установлено влияние механоактивации при перемешивании исходных оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3 . На ТГ-ДТА данных для порошков, перемешанных в течение 5 ч, фиксируются экзотермические пики при 615 °C (рекристаллизация фазы ортоферрита), при 752 °C (начало формирование гранатовой фазы) и при 890 °C (окончательное формирование однофазного состава). Хотя авторы утверждают, что по рентгеноструктурным данным при 900 °C формируется однофазный состав, на представленных в работе дифрактограммах фиксируется фаза ортоферрита, что указывает на недостаточно высокие температуры конечного отжига.

Экспериментально установлено [Opuchochich et al., 2015; Kiseleva et al., 2023], что растворные методы подготовки полупродукта влияют на температуру конечного отжига. Отметим работу [Ristic et al., 2003], в которой выполнено сопоставление двух методов синтеза – стандартной керамической технологии (при ручном перетирании и с использованием шаровых мельниц) и соосаждения. Показано, что для полупродукта, полученного методом соосаждения, начало формирования фазы граната и ее окончание происходят при температурах 900 и 1200 °C, в то время как для полупродукта, полученного керамической технологией, – при 1000 и 1300 °C, соответственно. Авторы также выделяют механоактивацию, как один из факторов влияния на фазовый состав; при этом в работе отмечается наличие примесей ортоферрита иттрия (~1-10 %) независимо от метода получения полупродукта.

В работе [Akhtar et al., 2014] установлено, что использование растворных методов позволяет достичь однофазности гранатовой структуры при 1150 °C, тогда как при смешивании порошков с помощью механоактивации требуются более высокие температуры до 1350 °C. Несмотря на сказанное на дифрактограммах фиксируется наличие пиков ортоферрита. Причина

сосуществования двух фаз связана с узкой областью гомогенности фазы $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на диаграмме состояния $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$ (см. рисунок 1.2) [Van Hook, 1962].

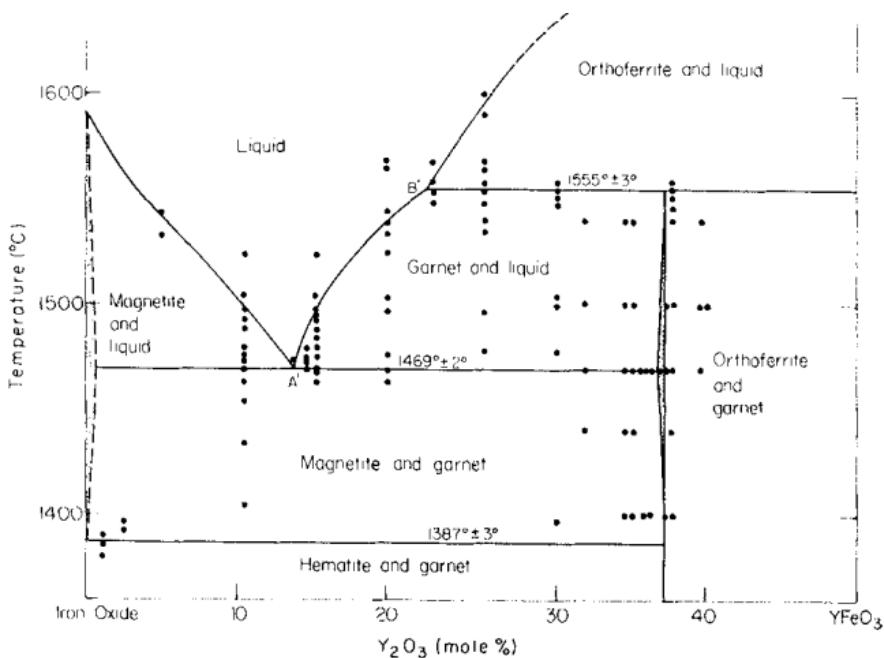


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма состояния $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$ согласно [Van Hook, 1962]

Метод обратного соосаждения несколько выделяется от всех растворных методик ввиду значимого снижения температуры конечного отжига. В работе [Zhang et al., 2011] показано, что при использовании аммиака в качестве осадителя удалось снизить температуру отжига до 750 °C; также было установлено наличие при 650–700 °C фазы граната с тетрагональной структурой совместно с кубической. Причиной снижения температуры является образование более гомогенного осадка при вливании компонентов смеси нитратов в осадитель по сравнению с обычным традиционным вливанием осадителя в раствор нитратов с образованием осадка с локальными нестехиометрическими областями.

Подготовка полупродукта золь-гель методом также вызывает изменение температуры конечного синтеза, причем влияние оказывает как природа гелеобразователя, так и техника перемешивания исходных компонентов. Так в работе [Opruchovic et al., 2015] показано, что при использовании в качестве гелеобразователя 1,2-этандиол смешанные оксиды иттрия и железа начинают формироваться при температуре 764 °C, а при 1000 °C – только фаза граната. В работе [Yahya et al., 2009] показано, что перемешивание нитрат-органического прекурсора в течение 3 месяцев позволяет снизить температуру конечного отжига до 700 °C. Методы пиролиза также позволяют снижать температуру конечного отжига по сравнению с керамической технологией [Kiseleva et al., 2022; Kiseleva et al., 2023; Zhou et al., 2022]

Подводя итоги, отметим, что традиционно фазообразование гранатовой структуры проходит через стадию формирования ортоферрита РЗЭ, температура начала ее формирования – 750–775 °C. На конечную температуру спекания влияет целый ряд факторов: метод подготовки

полупродукта, механоактивация, техника смешивания компонентов и др. Некой универсальной температуры конечного отжига не установлено ввиду влияния перечисленных факторов; предлагаемая в различных публикациях температура значимо варьирует; ее подбор остается актуальной задачей.

Известна [Gavriliuk et al., 2006; Lyubutin et al., 2005; Stan et al, 2015; Aksenov et al., 2021] высокая устойчивость фазы граната при высоких давлениях; в цитированных работах методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской и рамановской спектроскопии изучено влияние давления на структуру и свойства $Y_3Fe_5O_{12}$; установлено, что только при давлении в 50 ГПа происходит разрушение структуры граната, исчезает сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe ; вблизи точки аморфизации объем ячейки изменяется, что может говорить о переходе ионов Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние, также изменяется ширина запрещенной зоны вплоть до ее исчезновения при 54 ГПа.

1.1.6 Спектроскопические методы в исследовании редкоземельных железных гранатов

Спектроскопические методы широко привлекались для исследования моноредкоземельных гранатов; при этом рамановские и мессбауэровские данные для мультиредкоземельных соединений со структурой граната весьма ограничены.

Впервые рамановские спектры кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$ приведены в работе [Grunberg et al., 1971]; авторами зафиксировано 16 колебательных мод. В работе [Song et al., 1973] для кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$ и $Yb_3Fe_5O_{12}$ представлены рамановские данные при 80 К при различной геометрии эксперимента (различных поляризациях); авторами наблюдалась 21 из 25 активных рамановских мод ($3A_{1g}+8E_g+14 T_{2g}$), предсказываемых теорией групп; приведены данные о симметрии колебаний; при этом авторам не удалось интерпретировать отдельные колебательные моды. В работе [Suchomski et al., 2013] представлены данные по рамановским спектрам пленок $Y_3Fe_5O_{12}$; они согласуются с таковыми для монокристаллических образцов. Активно исследуются образцы $Y_3Fe_5O_{12}$ с различными замещениями [Chen et al., 2005; Pena-Garcia et al., 2018; Raja et al., 2021; Sharma et al., 2018; Wu et al., 2021]; установлено, что замещение $Y \rightarrow RE$ в додекаэдре вызывают смещение рамановских пиков преимущественно в высокочастотную область, причем величина смещения зависит от замещающего элемента; замещение $Y \rightarrow Bi$ также вызывает смещение линий в высокочастотную область, причем оно наиболее значимо для низкочастотных линий из области ниже 300 cm^{-1} . Введение Ca в структуру $Y_3Fe_5O_{12}$ вызывает уширение линий из области ниже 300 cm^{-1} , сдвиг в низкочастотную область линий из области 400÷800 cm^{-1} , а также появление линии 831 cm^{-1} , связанной, как предполагается авторами, с колебанием связи Ca-O; последнее свидетельствует о том, что Ca, по-видимому, может входить не только в додекаэдрическую подрешетку, но и в

октаэдрическую, замещая Fe. Замещение Fe \rightarrow Co (Al) также вызывает смещение и появление новых мод; прослеживается связь с замещающим элементом Со или Al. В работах [Siao et al., 2017; Aakansha et al., 2018; Sharma et al., 2018] представлены рамановские данные для поликристаллических образцов $Y_{3-x}RE_xFe_5O_{12}$ (RE= La, Ce, Nd, Sm, Tb, Lu); линии на спектрах в области ниже 300 см^{-1} связываются авторами с различными типами смещений в REO_8 , FeO_4 и FeO_6 -полиэдрах; рамановские линии выше 300 см^{-1} - с валентными и деформационными колебаниями FeO_4 -подрешетки. В работе [Fechine et al., 2009] выполнено комплексное исследование индивидуальных соединений и композитов состава $(Gd_3Fe_5O_{12})_x:(Y_3Fe_5O_{12})_{1-x}$ приведены данные по 19 колебательным модам из 25; рассмотрены вопросы их принадлежности к различным типам колебаний - трансляционным и либрационным MeO_8 и FeO_4 -полиэдром; валентным и деформационным FeO_4 -полиэдром. В работе [Hsu et al., 2020] выполнен анализ рамановских спектров монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ в линейном и циркулярно поляризованном свете; наблюдалось и интерпретировано 23 моды из 25 активных; представлены зависимости от температуры параметров линий из области 240 - 270 см^{-1} .

Типичные оптические спектры диффузного светорассеяния иттрий-железного граната состоят из полосы с максимумом около 357 нм, двух перегибов при 323 и 274 нм; также наблюдаются слабоинтенсивные полосы около 303 и 274 нм. Установлено, что переходы выше 285 нм относятся к ионной паре Fe^{3+} , а полоса около 281 нм – к переносу заряда между кислородом и железом [Scott, Page, 1977]. Последние работы по оптическим спектрам гранатов [Serier-Brault et al., 2014; Wang et al, 2018] подтверждают данные выводы. В публикациях последних лет показано, что полоса поглощения граната $Y_3Fe_5O_{12}$ с максимумом в области 900 нм соответствует оптическому переходу $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$ ионов $^{VI}Fe^{3+}$ в октаэдрической позиции; полоса с максимумом при 600 и плечо при 700 нм – переходу $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$ ионов $^{VI}Fe^{3+}$ с наложением поглощения, связанного с переходом $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$, 4T_2 ионов $^{IV}Fe^{3+}$ в тетраэдрической позиции; полоса при 485 нм - переходу с переносом заряда с 2p-орбиталей кислорода на пустые 3d-орбитали ионов Fe^{3+} ($O^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow O^- + Fe^{2+}$).

Впервые мессбауэровские спектры промежуточных соединений, образующихся при пиролизе $Y_3Fe_5O_{12}$, представлены в работе [Popma et al., 1974]: спектр при комнатной температуре образцов, отожженных при температурах до 650 °C, имеет форму одного дублета, который интерпретирован как связанный с ионами Fe^{3+} в тетраэдрической позиции; при температуре жидкого гелия выделяются два наложенных секстета от Fe^{3+} в тетраэдрах и октаэдрах. Экспериментальный спектр аморфного $Y_3Fe_5O_{12}$ при 4.2 К и его модельные аппроксимации представлены в работе [Eibschutz et al., 1982]; они имеют вид одного секстета, соответствующего ионам Fe^{3+} ; авторами выполнены оценки параметров секстета. Согласно работе [Widatallah et al., 2008] спектр однофазного $Y_3Fe_5O_{12}$ представляет собой два магнитных

секстета с отношением площадей 2:3, обусловленных ионами Fe^{3+} в октаэдрах и тетраэдрах, соответственно. В работе [Motlagh et al., 2010] представлены данные для граната состава $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$; показано, что с увеличением степени замещения $Fe \rightarrow Al$ увеличивается число магнитных компонент в спектре, а также уменьшаются значения сверхтонких полей для двух подрешеток ионов Fe^{3+} ; установлено, что при $x=0.5$ ионы Al^{3+} замещают Fe^{3+} преимущественно в октаэдрах; при увеличении содержания Al фиксируется уширение мессбауэровских линий, связанное с разбросом значений сверхтонких полей из-за случайного распределения Al^{3+} между тетраэдрами и октаэдрами. В работе [Lataifeh et al., 1996] представлены мессбауэровские данные для гранатов $(Ho_{0.01}Y_{0.99})IG$, $(Ho_{0.5}Y_{0.5})_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$ и $(Ho_{0.01}Gd_{0.99})_3Fe_5O_{12}$; спектры всех образцов представляют собой два магнитных секстета с небольшим квадрупольным смещением; значение сверхтонких полей увеличивается с ростом степени замещения $Y \rightarrow Ln$; последнее, по-видимому, связано с ростом при данном замещении среднего магнитного момента соединения. Напротив, согласно работе [Lataifeh et al., 2018] замещение $Y \rightarrow Dy$ не вызывает существенных изменений сверхтонких параметров, что, по-видимому, свидетельствует о различном влиянии лантаноидов на магнитные свойства редкоземельных гранатов. В работе [Kuila et al., 2021] представлены мессбауэровские данные для гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, $Tm_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$, $Yb_3Fe_5O_{12}$ при 5 К во внешнем магнитном поле 50 кЭ и без него; наблюдаемые параметры сверхтонкого взаимодействия согласуются с ранее опубликованными данными; отмечено, что спектры $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Tm_3Fe_5O_{12}$ отличаются от остальных, при этом для отмеченных гранатов не характерна температура «компенсации», при которой намагниченность близка к нулю. В работе [Dabrowa et al., 2021] представлено комплексное исследование мультиредкоземельных гранатов $(Dy_{0.2}Er_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2}Y_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Dy_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; мессбауэровские спектры проанализированы в модели трех и четырех секстетов от ионов Fe^{3+} в октаэдрах и тетраэдрах, соответственно; установлено, что в отличие от $Y_3Fe_5O_{12}$ наблюдаются локальные искажения подрешеток Fe^{3+} , причем наиболее искажена октаэдрическая.

1.1.7 Магнитные и электрофизические свойства железных гранатов

С получением первых редкоземельных железных гранатов [Bertaut, Forrat, 1956] внимание исследователей связано с их магнитными свойствами [Krinchik, Chetkin, 1969; Chukalkin et al., 1989; Rodic et al., 1999]. Иттрий-железный гранат содержит в себе железо в двух различных окружениях, магнитный момент которых антиферромагнитно связан и ориентирован вдоль диагонали кубической элементарной ячейки. Исследование лантаноид-железных гранатов при комнатной температуре показало, что магнитная структура близка к таковой в $Y_3Fe_5O_{12}$, а магнитный момент RE^{3+} антипараллелен общему магнитному моменту железной подрешетки. Также установлено, что при низких температурах магнитная структура меняется для тяжелых РЗЭ (магнитная пространственная группа $R3c$), а для $Ho_3Fe_5O_{12}$ и $Tb_3Fe_5O_{12}$ установлено

изменение пространственной группы при более низких температурах до $R\bar{3}$ [Rodic et al., 1999]. За счет минимального значения ферромагнитного резонанса в микроволновой области $Y_3Fe_5O_{12}$ востребован как материал резонаторов, осцилляторов, фазовращателей [Fernandez-Garcia et al., 2010]

Большое число публикаций посвящено исследованиям магнитных свойств поликристаллических образцов, тонких пленок [Barron-Lopez et al., 2021; Bhargavi et al., 2023]. При этом изучению электрических свойств посвящено существенно меньшее число публикаций, на что обратили внимание в работе [Lal et al., 1982]. Авторы отмечают, что гранаты являются электронными проводниками, а ионный вклад меньше 9%. Гранаты при комнатной температуре являются диэлектриками; на линейной зависимости проводимости от температуры фиксируется изменение наклона при температурах 287–305 °C, что обусловлено переходом вещества из ферро- в парамагнитное состояние, а также при 727 °C, вероятно, обусловленное сменой типа проводимости, связанного с образованием дырок, локализованных на ионах Fe^{3+} , и их движением по прыжковому механизму. В работах последних лет по изучению электрических свойств гранатов [Aakansha et al., 2017, 2019] подтверждается наличие излома на зависимости вблизи температуры Кюри.

В работе [Shkerin et al., 2024] обосновывается преимущественно электронный вклад в проводимость гранатов. Ионный вклад остается малым ввиду устойчивости структуры при низких температурах. Однако при высоких (выше 850 °C) температурах наблюдается нестехиометрия состава $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ [Jacob, Ratjitha, 2012]. Установлено, что модель междуузельных катионов удовлетворительно объясняет наличие кислородных вакансий при высокой температуре. Также было обнаружено, что ионный вклад можно увеличить путем введения различных доноров. Так в работе [Bhosale et al., 2019] установлена смешанная природа проводимости образца $Ca_xY_{3-x}Fe_5O_{12-\delta}$ путем изучения нейтронно-дифракционных спектров при температурах 27–450 °C; продемонстрирована карта преимущественного перемещения ионов кислорода через образец. Электронный вклад в данном образце обусловлен окислением железа до +4, ввиду этого образуется электронная пара $Fe^{3+}-Fe^{4+}$. Полученные выводы подтверждаются высокой проводимостью образца.

Число публикаций, посвященных анализу диэлектрических свойств гранатов, ограничено. В работе [Wu et al., 2009] для состава $Lu_3Fe_5O_{12}$, полученного керамической технологией, диэлектрическая константа при 1 МГц и комнатной температуре оценена как 280. Для $Ho_3Fe_5O_{12}$ при тех же условиях константа составляет порядка 50 [Su et al., 2012]. В твердом растворе $Y_3-xSm_xFe_5O_{12}$ с ростом концентрации донора наблюдается увеличение проводимости и диэлектрической константы [Aakansha et al., 2017]. Для керамики $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ наблюдается обратная тенденция [Aakansha et al., 2019]. В обзоре [Mallmann et al., 2013] отмечены высокие

диэлектрические константы (ϵ_r) и низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (9.189 и 0.001) и (14.473 и 0.012), соответственно. Для композита $(\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x:(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_{1-x}$ с ростом x отмечено повышение значения диэлектрической константы.

В работе [Dabrowa et al., 2021] отмечено, что мультиредкоземельные составы $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высокой температуре обладают близкой проводимостью с $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, тогда как при температурах ниже 600 °C их проводимость ниже. Вероятная причина подобного различия может быть связана с возникновением локальных структурных искажений и, как следствие, затруднением переноса заряда. Состав $(\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ также обладает пониженной проводимостью по сравнению с $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, причем во всей области температур 250–750 °C [Zhang et al., 2024]. В работе [Liu et al., 2023] показано, что варырование Fe–Al состава в гранате $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_5\text{O}_{12}$ позволяет менять значение диэлектрической константы и тангенса угла диэлектрических потерь, состав с наилучшими характеристиками (4000 и 0.93 при 100 Гц) реализуется при $x=0.4$. Введение Bi в состав $(\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{RE}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) приводит к увеличению диэлектрической константы [Zhang et al., 2025].

1.1.8. Моделирование свойств гранатов с использованием первопринципных и полуэмпирических методов

В последние годы с использованием расчетных методов (DFT) выполнены расчеты структуры и свойств редкоземельных железных гранатов [Wan Ali et al., 2017; Bouguerra et al., 2007; Wang et al., 2019; Nakamoto et al., 2017]. В работе [Li et al., 2021] представлены расчеты магнитных моментов, электронных, оптических, магнитооптических свойств $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; рассчитаны полные и парциальные плотности состояний для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: в верхних валентных полосах от -4.0 до 0.0 эВ доминируют р-орбитали O с незначительными вкладами d-орбиталей Fe , а также d-орбиталей Y ; нижняя полоса проводимости в диапазоне от 1.8 до ~3.9 эВ обусловлена преимущественно d-орбиталями Fe при небольшом вкладе р-орбиталей O . В работе [Nakamoto et al., 2017] проведены первопринципные расчеты структурных и магнитных свойств редкоземельных гранатов; установлено, что влияние 4f-электронов на постоянную решетки, внутренние координаты и длины связей весьма незначительно, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Однако вклад 4f-электронов может влиять на общую намагниченность некоторых редкоземельных гранатов при низкой температуре. В работе [Widatallah et al., 2018] приведен расчет дефектной структуры $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при его допировании $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, а также при их одновременном вхождении в структуру. В работе [Plucinski et al., 2011] приведены экспериментальные и расчетные данные пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по электронной структуре и плотности состояний, обнаружены различия между плотностью состояний тетра- и октаэдрической позиции ионов Fe , рассчитана ширина запрещенной зоны равна 1.8 эВ в

противовес с экспериментальным значением 2.85 эВ. Хотя значимое количество работ посвящено первопринципному моделированию свойств редкоземельных железных гранатов (плотность состояний DOS рассчитана для $Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Tm_3Fe_5O_{12}$ [Redies et al., 2022] и $Nd_3Fe_5O_{12}$ [Nakamoto et al., 2017]), не проводились расчеты DOS для $Er_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Eu_3Fe_5O_{12}$ и мультиредкоземельных гранатов (большой размер элементарной ячейки затрудняет расчет, практически нет информации о преимущественном расположении редкоземельных ионов [Pianassola et al., 2020]). В связи с этим перспективно использование полуэмпирических методов [Еремин, 2009]; при этом снижается время расчетов и появляется перспектива расчета структур и свойств мультиредкоземельных соединений. Ранее в работе [Tovstopyat et al., 2023] для гранатов был выполнен полуэмпирический расчет в программе Gulp; получены потенциалы Морзе; они были использованы и для расчета бинарных твердых растворов гранатов. Полученные модельные параметры удовлетворительно согласуются с экспериментом.

1.2 Синтетические соединения и минералы со структурой эшинита

1.2.1 Основные подсемейства синтетических аналогов

Соединения со структурой эшинита дали начало получению новых синтетических материалов с оптимальными диэлектрическими и люминесцентными свойствами [Jacob et al., 2007; Hirano et al., 2019]. К данному классу соединений относятся титано-танталаты и титано-ниобаты РЗЭ с общей формулой $RETiTaO_6$ и $RETiNbO_6$ (где RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), а также вольфраматы переходных металлов и РЗЭ с общей формулой $REBW_6O_6$ (где B = V, Fe, Cr) [Yanda, Sundaresan, 2019; Mishra et al., 2023]. Данные соединения обладают повышенными магнитными, магнитокалорическими и магнитодиэлектрическими свойствами.

1.2.2 Особенности кристаллической структуры соединений $RETiNbO_6$

Материалы со структурой эшинита относятся к ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$; число формульных единиц на элементарную ячейку равно четырем. Ионы Ti и Nb окружены ионами кислорода, которые формируют искаженные октаэдры. Данные полиэдры соединяются друг с другом через ребро, образуя пару. Эти диоктаэдры соединяются с другими через вершины. Ионы РЗЭ занимает свободное пространство между октаэдрическими полиэдрами. Каждый РЗЭ окружен восемью ионами кислорода, формируя искаженный додекаэдр с длинами связи от 2.12 до 2.46 Å. Додекаэдрические полиэдры соединены через ребра в цепочки в направлении [010]. Расстояние между РЗЭ составляет 3.90 Å по направлению цепочки и 6.00 Å между цепочками [Qi et al., 1996].

Особенность данных соединений – зависимость типа структуры от РЗЭ. Соединения $RETiTaO_6$ и $RETiNbO_6$ с RE = La, ...Eu имеют структурный тип эшинита, а с RE = Gd, ...Lu, Y - эвксенита (пр. гр. $Pbcn$) [Zhang, Zuo, 2017]. На рисунке 1.3, где представлены модели кристаллических структур, видно, что для эвксенита ионы РЗЭ расположены в плотно-

упакованных параллельных плоскостях [Qi et al., 1996]. Параметры элементарных ячеек представлены в таблице 1.3.

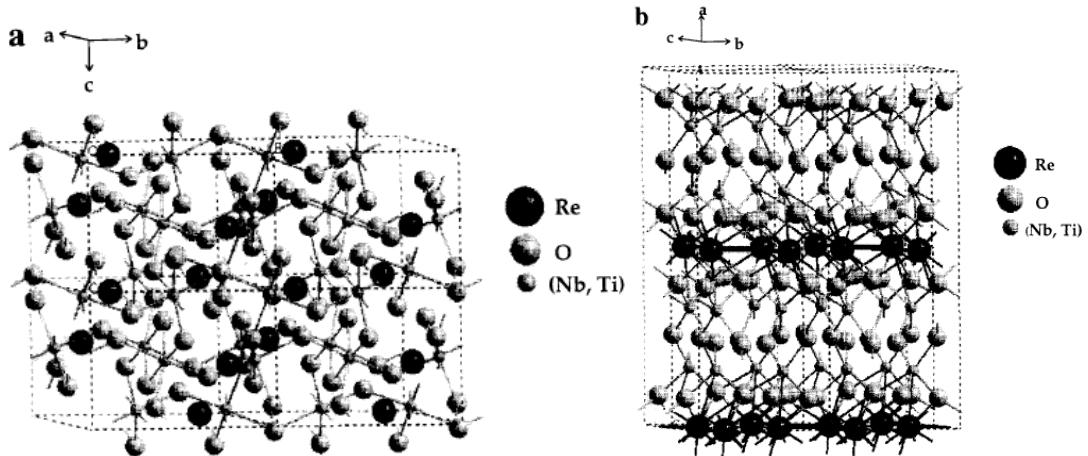


Рис. 1.3. Кристаллическая структура эшинита (а) и эвксенита (б) [Qi et al., 1996]

Таблица 1.3. Параметры элементарной ячейки соединений со структурой эшинита согласно [Sebastian et al., 2001; Ma et al., 2007].

Соединение	Параметр элементарной ячейки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaTiNbO ₆	10.93	7.57	5.45
CeTiNbO ₆	11.01	7.58	5.42
PrTiNbO ₆	11.01	7.45	5.39
NdTiNbO ₆	10.95	7.47	5.34
SmTiNbO ₆	11.01	7.47	5.31
EuTiNbO ₆	10.94	7.41	5.25

Для эшинита состава LaTiNbO₆ известна высокотемпературная моноклинная модификация с температурой перехода выше 1300 °C (пр. гр. *C2/c*) и параметрами *a* = 11.195 Å, *b* = 8.842 Å, *c* = 5.268 Å, γ = 115.332° [Ma et al., 2014; Surendran et al., 2003]. На рисунке 1.4 представлена кристаллическая структура моноклинной модификации в сопоставлении с ромбической [Zhang, Zuo, 2018]. В работе [Ma et al., 2007] установлено, что моноклинная фаза может образоваться и при более низких температурах: методом ТГ-ДТА был зафиксирован экзотермический пик при 728 °C, что может говорить о начале ее формирования. Для других титанониобатов РЗЭ аналогичных переходов не обнаружено.

Уточнение структуры эшинитов LaTiNbO₆ и PrTiNbO₆ проведено в работах [Li et al., 2018; Zhang, Zuo, 2016]. Отметим работу [Zhang, Zuo, 2017], в которой оценены параметры моноклинной и ромбической структуры; показано, что именно октаэдрическое искажение, а не средняя длина связи и ионный радиус РЗЭ оказывают решающее влияние на фазовую и структурную стабильность. Средняя длина связи в (Ti, Nb)-узле одинакова в обеих структурах, однако искажение октаэдра в ромбической фазе оказалось в пять раз выше, чем в моноклинной.

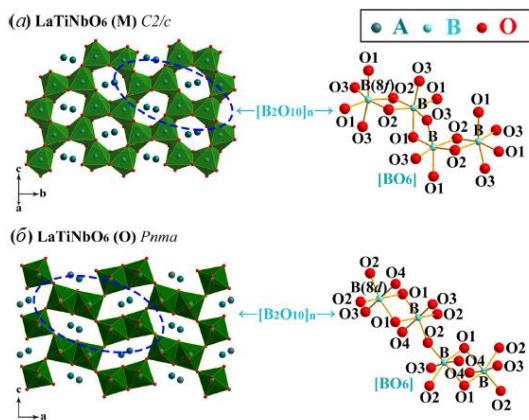


Рис. 1.4. Сопоставление моноклинной (а) и ромбической (б) кристаллических структур на примере соединения LaTiNbO_6 , согласно [Zhang, Zuo, 2018]. А - La/RE ; В - Ti/Nb

1.2.3 Изоморфизм в синтетических эшинитах (на примере титан-ниобиевых эшинитов RETiNbO_6)

Анализ публикаций, посвященных получению твердых растворов со структурой эшинита, показал, что преимущественно изучались составы с замещением одного РЭ на другой. Интерес представляет получение эшинитовой структуры с ионом, который в индивидуальном соединении формирует эвксенитовую модификацию: в работе [Solomon et al., 2001] представлены двойные системы $[\text{RE}_{1-x}\text{RE}'_x]\text{TiNbO}_6$ ($\text{RE}=\text{Nd, Pr, Sm}$; $\text{RE}'=\text{Dy, Gd, Y}$); показано, что эшинитовая структура в системах $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiNbO}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_6$ образуется при $x \leq 0.2$; в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{TiNbO}_6$ – при $x \leq 0.3$. В работе [Zhang, Zuo, 2017] при температуре 1300–1450 °C получены составы с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{TiNbO}_6$ ($\text{RE}=\text{Ce, Sm}$); для них наблюдался переход из моноклинной в ромбическую структуру, причем при концентрациях допанта $x=0.05–0.3$ для Ce и $0.05–0.2$ для Sm наблюдаются две полиморфные модификации. В работе [Ma et al., 2014] получены керамики состава $\text{LaTiNbO}_6:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Tb, Dy, Ho}$); общее содержание допантов не превышало 5%; показано, что полученные образцы однофазны. Твердые растворы с общей формулой $\text{RE}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{TiNbO}_6$ ($\text{RE}=\text{Ce, Pr, Nd, Sm}$) имеют эшинит-эвксенитовый состав [John et al., 2022].

Ряд публикаций посвящен введению нередкоземельного допанта в структуру эшинита, в частности, в работе [Solomon et al., 2006] исследованы SmTiNbO_6 и DyTiNbO_6 , допированные ZnO ; установлено, что твердые растворы с SmTiNbO_6 однофазны при содержании ZnO менее 2%; при дальнейшем увеличении концентрации фиксируется примесная фаза. В работе [Zhang et al., 2017] получены составы $\text{La}_{0.995}\text{TiNbO}_{6-\delta}$; $\text{LaTiNbO}_6+\text{ZnO}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiNbO}_6$; фиксируется наличие ромбической и моноклинной модификаций после отжигов при температурах от 1050 до 1350 °C: моноклинная фаза начинает формироваться при 1200 °C. Синтез при 1200 °C показал, что формируется соединение ромбической структуры, содержащее незначительное количество моноклинной фазы. С ростом x в составе $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiNbO}_6$ содержание моноклинной фазы

уменьшается и полностью исчезает при $x=0.03$. При дальнейшем увеличении концентрации x допанта появляется фаза TiO_2 , что вызвано дестабилизацией решетки.

Помимо замещения в додекаэдрическую подрешетку реализованы замещения в октаэдрические позиции. В работе [Zhang, Zuo, 2017] получены составы $LaTi_{1-x}Zr_xNbO_6$, $LaTiNb_{1-x}Ta_xO_6$ и $LaTiNb_{1-x}(W_{0.5}Ti_{0.5})_xO_6$ при температурах 1250–1450 °C; они имеют моноклинную структуру; с ростом x начинает появляться ромбическая фаза; она становится доминирующей при $x=0.2$. В работе [Joseph et al., 2010] показано, что составы $RETiNb_{1-x}Sb_xO_6$ ($RE=Ce, Pr$, $x\leq 0.25$) формируют ромбическую структуру во всей исследованной области концентраций донора; ион Nb (0.64 Å) больше, чем Sb (0.60 Å), в результате этого не наблюдается значимых стерических затруднений. В работе [Oishi et al., 2005] отмечено, что твердый раствор $CeTiNb_{1-x}Ta_xO_6$ является неограниченным во всем концентрационном диапазоне.

Таким образом, в литературе представлены публикации, в которых в основном реализованы замещения одного РЗЭ на другой, замещения другими элементами единичны; мало работ по замещению ионов в октаэдрической позиции; мультиредкоземельные соединения на основе структуры эшинита ранее не были получены.

1.2.4. Методы синтеза эшинитов семейства $RETiNbO_6$

В большинстве работ по получению синтетических составов семейства эшинитов реализована керамическая технология [Solomon et al., 2001; Solomon et al., 2006; Zhang, Zuo, 2017]. Согласно последней цитированной работы, исходные оксиды RE_2O_3 , TiO_2 и Nb_2O_5 , взятые в стехиометрическом соотношении, перемешивают с помощью шаровых мельниц в среде этилового спирта в течение нескольких часов. Полученную суспензию высушивают, отжигают при 1250 °C, после этого повторно перетирают и отжигают при 1300–1450 °C. Ручное перемешивание также способствует получению конечного продукта [Solomon et al., 2006].

Гидротермальным методом получены основные соединения $RETiNbO_6$ [Комков, 1972, Hirano et al., 2016]. Методика синтеза в работе [Hirano et al., 2016] заключалась в переносе растворов солей металлов ($EuCl_3$, $TiOSO_4$, $NbCl_5$) в стехиометрическом соотношении в тefлоновый контейнер; pH раствора контролировали с помощью аммиака; контейнер герметизировали и выдерживали при 180–240 °C до получения конечного соединения.

Методики с использованием жидких прекурсоров не так часто используются для синтеза эшинитов. Методом соосаждения состав $EuTiNbO_6$ получен в работе [Hirano et al., 2016]; техника синтеза заключается в смешивании исходных солей металлов, добавлении раствора аммиака до полного гидролиза всех солей. Затем полупродукт подвергают высокотемпературному отжигу. Золь-гель метод реализован для состава $LaTiNbO_6$ в работе [Ma et al., 2007]. Предварительно подготавливают реагент Nb_2O_5 к синтезу: для этого проводят растворение Nb_2O_5 в плавиковой кислоте, нагрев полученного раствора, после охлаждения добавляют аммиак при постоянном

перемешивании до получения осадка $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отделяют, промывают дистиллированной водой до исчезновения ионов F^- ; La_2O_3 переводят в нитрат. Полученные прекурсоры $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ используют в дальнейшем синтезе. Лимонную кислоту используют как комплексо- и гелеобразователь. Реактивы $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и лимонную кислоту растворяют в десионизированной воде при постоянном нагреве, затем их смешивают вместе с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и избытком NH_4NO_3 при постоянном перемешивании и нагревают до 100 °C. После испарения воды начинает формироваться желтый гель. Данный гель отжигают при 550 °C в течение 15 минут до получения порошка, который затем подвергают высокотемпературному отжигу.

Метод пиролиза представлен в работе [John et al., 2017]. Техника синтеза заключается в переводе оксида РЗЭ (CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3) в нитраты, смешивании $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ с пентахлоридом ниобия NbCl_5 , изопропоксидом титана $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. В данный раствор добавляют лимонную кислоту как комплексообразователь и мочевину – органическое топливо в реакции пиролиза, и тщательно перемешивают. Соотношение компонентов металлов к органическим реагентам не указано. Данный нитрат-органический прекурсор нагревают до температур ~250 °C, при этом происходит испарение раствора с последующим процессом самовоспламенения до образования порошка, который затем подвергают отжигу.

Ограниченностю распространенности методик с использованием жидких прекурсоров, скорее всего связана с затрудненным переводом оксида ниобия в растворную форму. В работе [Hirano et al., 2016] также установлено, что температуры конечного отжига полупродукта, полученного методом соосаждения, примерно такие же, как и в стандартной керамической технологии.

1.2.5. Фазовые превращения в семействе RETiNbO_6

Система RETiNbO_6 часто привлекала внимание исследователей, так в работе [Комков, 1972] проанализировано фазообразование при гидротермальном синтезе соединений при 500 - 550 °C и давлении 50–80 кг/см²; установлено, что у соединений с легкими и тяжелыми РЗЭ, полученных методом гидротермального синтеза, первоначально формируется структура эшинита. При нагреве до 750–950 °C у соединений с $Z_{\text{RE}}=64\text{--}71$ обнаружен переход типа эшинит-эвксенит, тогда как у соединений с $Z_{\text{RE}}=57\text{--}63$ данного перехода не обнаружено – структура стабильна вплоть до 1300 °C. Эшинитовая структура в соединениях EuTiNbO_6 и SmTiNbO_6 является устойчивой вплоть до их температуры инконгруэнтного плавления при ~1500 °C до RENbO_4 и TiO_2 . Охлаждение расплавов от 1500 °C до 20 °C приводит к появлению эвксенитовой структуры. Однако она является неустойчивой: при температурах 900–1100 °C происходит переход в эшинитовую модификацию. Поэтому эвксенитовую фазу для соединений EuTiNbO_6 и SmTiNbO_6 принимают как метастабильную. Исследование образцов с $Z_{\text{RE}}=57\text{--}63$ на наличие

метастабильной эвксениевой модификации также показало ее существование. Однако температура перехода эвксениит-эшинит уменьшается при уменьшении атомного номера RE: у EuTiNbO_6 – ~ 1100 °C, у SmTiNbO_6 – 950 °C, у NdTiNbO_6 – 750 °C, у PrTiNbO_6 и CeTiNbO_6 – ниже 650 °C. Подобные тенденции характерны и для соединений с общей формулой RETiTaO_6 .

Представленные результаты, в целом, совпадают с таковыми, приведенными в работе по гидротермальному синтезу EuTiNbO_6 [Hirano et al., 2016]. Структура эшинита стабильна вплоть до температуры 1400 °C. Однако в работе также приводятся данные по образцам, полученным методом соосаждения, и там картина фазообразования несколько иная: при 1000 °C формируется эвксениевая и малая доля эшинитовой фазы; при 1200 °C наблюдается доминирующая эшинитовая фаза с сосуществующей фазой эвксениита; при 1400 °C в образце присутствует только фаза эшинита.

Интересной особенностью является дополнительная полиморфная модификация у соединения LaTiNbO_6 : анализ системы $\text{LaNbO}_4\text{-TiO}_2$ выше температуры 1150 °C показал, что низкотемпературная ромбическая модификация характерна для образцов, спеченных ниже 1250 °C; данные ТГ-ДТА подтвердили наличие обратимого полиморфного перехода при 1230 °C, относящегося к фазовым переходам с разрывом связи, поскольку спекание в области температуры перехода сопровождалось резким увеличением объема образца и его растрескиванием, а также сменой структурного типа. Соединение LaTiNbO_6 плавится без разложения при 1560 °C [Страхов и др., 1991].

Влияние на полиморфный переход оказывают и замещающие ионы. В работе [Zhang, Zuo, 2017] установлено, что в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{TiNbO}_6$ ($\text{RE}=\text{Ce, Sm}$) полиморфный переход из ромбической в моноклинную структуру наблюдается при температуре $1300\text{--}1450$ °C, причем температура перехода растет с ростом концентрации допанта. Данный факт связывают с уменьшением ионного радиуса додекаэдрической решетки (ионные радиусы La^{3+} , Ce^{3+} и Sm^{3+} равны 1.032 , 1.01 и 0.958 Å, соответственно). Отмечается, что при замещении Sm фазовый переход ромбическая \leftrightarrow моноклинная фиксируется вплоть до $x=0.2$, при замещении Ce – вплоть до $x=0.3$. Авторы предложили эмпирическое правило, связанное со средним ионным радиусом катионов в додекаэдрической позиции: если его значение лежит от 0.945 до 1.027 Å, то образуется ромбическая модификация, если от 1.027 до 1.032 Å – моноклинная.

Несмотря на то, что моноклинная модификация считается высокотемпературной, в работе [Ma et al., 2007] отмечено, что при температуре 728 °C начинает формироваться моноклинная фаза, в то время как при температурах выше 1000 °C происходит переход из моноклинной в ромбическую структуру. Отметим, что для системы LaTiNbO_6 ряд вопросов по влиянию метода синтеза на температуру полиморфных превращений, природе низкотемпературной моноклинной модификации остаются открытыми.

1.2.6. Спектроскопические методы исследования семейства RE TiNbO₆

Синтетические соединения со структурой эшинита – перспективные материалы для твердотельных лазеров. В работе [Qi et al., 1996] исследованы кристаллы PrTiNbO₆; NdTiNbO₆ и ErTiNbO₆. Оптические спектры NdTiNbO₆ состоят из серии электронных переходов ионов Nd³⁺, в числе которых $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{1/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{3/2}$ (355 нм), $^2D_{5/2}$ (421 нм), $^2P_{1/2}$ (434 нм), $^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$ (474 нм), $^4G_{7/2} + ^2G_{9/2}$ (525 нм), $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ (585 нм), $^4F_{9/2}$ (685 нм), $^2H_{11/2}$ (630 нм), $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (751 нм), $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ (806 нм), $^4F_{3/2}$ (880 нм). Также отмечено, что наличие одиночной оптической линии в переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ и двух линий в $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ свидетельствует об единственности позиции, которую занимает ион Nd³⁺. Однако фиксируется большее число линий в переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, что обусловлено наличием двух позиций Nd³⁺ в кристаллической решетке. Спектр PrTiNbO₆ характеризуется наличием следующих переходов ионов Pr³⁺: $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ (1030 нм), $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (600 нм) и $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (490 нм) [Qi et al., 1996].

Оптико-люминесцентные свойства EuTiNbO₆ приведены в работе [Hirano et al., 2016]. Линии оптического спектра соответствуют электронным f-f переходам Eu³⁺: $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (466 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (532 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (590 нм). Широкая полоса при 230-300 нм соответствует энергии запрещенной зоны; ее значение уменьшается при увеличении температуры гидротермального синтеза, и при T=240 °C она равна 3.55 эВ. Люминесцентные спектры состоят из узкой линии около 612 нм и уширенных линий около 590 нм, соответствующие красной ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) и оранжевой ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) люминесценции, соответственно.

Спектры поглощения лантановой серии с различными донантами изучены в работах [Ma et al., 2007; Ma et al., 2013]; они состоят из широкой полосы при 380 нм, соответствующий переносу заряда от кислорода к ниобию и титану. Допиравание Но приводит к появлению линий, соответствующим переходам $^5I_8 \rightarrow ^5F_1$ (451 нм), $^5I_8 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$ (539 нм) и $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ (644 нм). Энергия запрещенной зоны в соединениях LaTiNbO₆:0.04Tb³⁺ – 3.48 эВ; LaTiNbO₆:0.05Dy³⁺ – 3.54 эВ; LaTiNbO₆:0.04Ho³⁺ – 3.44 эВ; LaTiNbO₆ – 3.27 эВ.

Согласно работам [Paschoal et al., 2003; Zhang et al., 2018] спектр ромбической модификации эшинита характеризуется 54 раман-активными модами ($\Gamma_R = 15A_g + 12B_{1g} + 15B_{2g} + 12B_{3g}$) и 39 ИК-активными модами ($14B_{1u} + 11B_{2u} + 14B_{3u}$). В рамановском спектре выделяются четыре (I-IV) фрагмента: линии фрагмента I в области 60–170 cm^{-1} могут быть соотнесены с колебаниями связи RE-O в додекаэдрической позиции; линии фрагмента II 170–340 cm^{-1} – с деформационными колебаниями ионов Nb(Ti) в октаэдрической; линии фрагмента III 340–520 cm^{-1} – с наклонами октаэдров (Nb/Ti)O₆; линии фрагмента IV 520–880 cm^{-1} – с валентными колебаниями октаэдров (Nb/Ti)O₆. В спектрах RETiNbO₆ наблюдаются, как правило, порядка 22–26 широких полос, последнее может быть связано с искажением октаэдрических

полиэдров и разупорядочением октаэдрических катионов. Основное различие рамановских спектров для эшинита и эвксенита наблюдается в области 200–550 см^{-1} .

Детальное изучение рамановских спектров двух полиморфных модификаций LaTiNbO_6 [Zhang, Zuo, 2018] показало наличие «характеристических» мод для ромбической модификации при 659, 856 и ниже 90 см^{-1} (для моноклинной модификации они отсутствуют). Заметим, что линия 659 см^{-1} соответствует валентным колебаниям в октаэдрическом полиэдре и является характерной для ромбической структуры. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [Moreira et al., 2017] для соединений RETiTaO_6 . Допиравание моноклинной модификации не вызывает существенных сдвигов мод, тогда как для ромбической происходит высокочастотное смещение.

1.2.7. Электрофизические свойства семейства RETiNbO_6

Соединения со структурой эшинита обладают оптимальными диэлектрическими характеристиками. Для соединения SmTiNbO_6 показано, что его диэлектрическая константа при высоких частотах (~ 5 ГГц) равна 45 [Sebastian et al., 1997]. В работе [Sebastian et al., 2001] приведены диэлектрические параметры для образцов RETiNbO_6 с различными RE (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y и Yb). Установлено, что значение диэлектрических констант монотонно уменьшается с ростом атомной массы RE. В работе [Solomon et al., 2001] представлены диэлектрические параметры для двойных систем $[\text{RE}_{1-x}\text{RE}'_x]\text{TiNbO}_6$ (RE=Nd, Pr, Sm; RE'=Dy, Gd, Y); изменение соотношения РЗЭ приводит к переходу эшинит-эвксенит, при этом происходит уменьшение диэлектрических констант: для $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiNbO}_6$ с ростом x ее значение меняется от 53 до 20. В работе [Oishi et al., 2005] отмечено уменьшение диэлектрических констант с ростом x для керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Dy}_x\text{TiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$. Допиравание ZnO соединений SmTiNbO_6 и DyTiNbO_6 приводит к незначительному повышению диэлектрической константы: при изменении содержания от 0 до 2 % значение изменяется от 44.05 до 47.90 для SmTiNbO_6 и от 21.01 до 21.84 для DyTiNbO_6 [Solomon et al., 2006]. Для керамики LaTiNbO_6 отмечается, что ромбическая модификация обладает большей диэлектрической константой (48.7) по сравнению с моноклинной (22.5) [Zhang, Zuo, 2016]. Тенденция повышения диэлектрической константы для ромбической структуры характерна и для различных твердых растворов лантанового семейства: в работе [Zhang, Zuo, 2017] отмечено, что при допиравании соединения $\text{LaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NbO}_6$ происходит переход из моноклинной в ромбическую структуру и при $x=0.2$ значение диэлектрической константы наибольшее (56.2). Для $\text{LaTiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ и $\text{LaTiNb}_{1-x}(\text{W}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_6$ (соединения с моноклинной структурой) с ростом концентрации допанта полиморфного перехода не происходит, вследствие этого константа для данных твердых растворов наименьшая. Подобная тенденция отмечена и в работах [Zhang, Zuo, 2017; Zhang, Zuo, 2017].

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению диэлектрический свойств соединений со структурой эшинита, вопросы механизма и типа проводимости данных соединений остаются открытыми. Анализ свойств материалов методом импедансной спектроскопии открывает новые возможности для исследования их электрических и диэлектрических характеристик, позволяет изучать последние в широком частотном диапазоне [Hauff et al., 2022; Susneha et al., 2024; John et al., 2022]. В работе [Sumi et al., 2010] получены импедансные спектры для керамик состава CeTiMeO_6 (Me=Nb, Ta). Проводимость соединений достаточно высокая (сопротивления при 30 °C равны $\sim 1.8 \cdot 10^5$ Ом), удалось определить внутризеренный и зернограничный вклады. Процесс проводимости связан с переносом электрона между Ce^{3+} и Ce^{4+} ; подобный механизм может быть связан и с ионами Ti^{4+} и Nb^{5+} при их восстановлении до Ti^{3+} и Nb^{4+} , соответственно. Анализ проводимости по закону Йоншера показал, что при низких температурах преобладает скачок малых поляронов в образце, затем после 300 °C начинают формироваться большие поляроны, которые легко рассеиваются ионами и фононами, обусловливая высокую проводимость.

Стоит отметить, что в ниобатах Ce зачастую проявляет смешанную степень окисления, при этом компенсация заряда реализуется за счет дополнительных междуузельных позиций кислорода. В частности, в работе [Packer et al., 2006] установлено, что при замещении в практически чистом кислород-ионном проводнике LaNbO_4 [Cao et al., 2016] La на Ce формируется кислородно-избыточный состав $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, в результате чего число переноса t_{02} снижается до 0.3 - 0.4, а общая электропроводность возрастает на ~ 3 порядка по сравнению с другими ниобатами РЗЭ, в частности, $(\text{La/Nd/Gd})\text{NbO}_4$ [Packer et al., 2006; Wang et al., 1965]. Аналогично нельзя исключить, что описанный в работе [Sumi et al., 2010] CeTiNbO_6 имеет подобные характеристики, а значит, является смешанный проводником и не отражает свойств других эшинитов RETiNbO_6 . Поэтому анализ проводимости различных составов эшинитов остается актуальным.

1.3 Электрофизические свойства природных минералов группы граната

1.3.1 Электрофизические характеристики минеральных объектов

Электрические свойства минералов, пород и руд – объект детального исследования в области физики Земли (см. например [Пархоменко, 1965, 1984; Dai et al., 2020; Glover, 2015]). Интерес к подобным исследованиям стимулируется как фундаментальными, так и практическими задачами использования получаемых данных, в том числе в геофизических работах при зондировании литосферы и мантии, при электроразведке месторождений полезных ископаемых и др. [Fullea, 2017; Naif et al., 2021; Yoshino, 2019; Zhang, 2017]. В работе [Пархоменко, 1984] на основе данных по электрическим свойствам минералов и горных пород были сконструированы геоэлектрические модели проводимости земной коры и

интерпретированы аномалии свойств некоторых минералов и горных пород. В последние годы на уральском материале было показано, что электрофизические данные позволяют разделять горные породы, относящиеся к разным формациям, а электрофизические характеристики руд могут быть основой их классификации, в частности, служить индикатором хромитовых месторождений [Бахтерев, 2004-2021]. В основе подобной интерпретации данных лежат лабораторные исследования по определению значений электропроводности природных объектов (минералов, руд и пород) различного состава и генезиса при различных лабораторных рТ-условиях.

Минеральный объект исследования может быть охарактеризован как с точки зрения его электропроводящих свойств (удельного сопротивления/электропроводности), так и с точки зрения его диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости и электрического модуля). Наиболее простой способ изучения электрических свойств минералов основан на постояннотоковых методиках, позволяющих определять общее сопротивление (общую диэлектрическую проницаемость) электрохимической системы «образец-электроды». Однако данная методика не учитывает вклад сопротивления электрод-электролитных границ, не позволяет выделять вклад границ и объема зерен в сопротивление, получать значения электрических характеристик в комплексной форме, несущих информацию о релаксационных характеристиках дипольных единиц внутри образца. Метод, дополняющий измерения на постоянном токе, – импедансная спектроскопия использует переменный ток малой амплитуды, изменяющийся по гармоническому закону в определенном частотном диапазоне (в общем случае от 10^{-6} до 10^8 Гц) [Huebner, Dillenburg, 1995; Karato, Wang, 2013; Sun et al., 2019]. Анализ данных импедансной спектроскопии дает информацию о диэлектрических и транспортных свойствах материалов, механизме электрохимических реакций, процессах на границе электрод – электролит и т. д.

Импедансная спектроскопия достаточно широко используется в минералогии (см. например [Zhu et al., 2001; Jones et al., 2010; Schlechter et al., 2012; Dai et al., 2020]); в цитированных работах детально изучены зависимости электрических свойств минеральных объектов как от ряда внешних лабораторных условий, так и параметров исследуемого образца: (1) температуры, что дает информацию о значениях температурного коэффициента процесса проводимости; (2) давления и фугитивности (парциального давления) кислорода; (3) частоты и амплитуды возмущающего сигнала, что позволяет оценить константы релаксационных процессов и область линейности закона Ома; (4) содержания в образце воды; (5) размера и морфологии зерен образца. Показано, что в результате анализа частотных зависимостей комплексного значения сопротивления минеральных образцов можно соотнести частотные диапазоны с областями проявления объемной, зернограничной проводимости и проводимости на

разделе электрод-образец [Roberts, Tuburczy, 1993]. Рядом авторов было отмечено, что наличие этих компонент в минеральных образцах, в том числе «паразитной» компоненты сопротивления на границе образец-электрод ставит под сомнение достоверность данных, полученных на постоянном токе или на переменном токе при фиксированной частоте [Huebner, Dillenburg, 1995]. Поэтому, даже при наличии информации об электропроводящих свойствах минералов, полученных на постоянном токе, целесообразно использовать импедансную спектроскопию для получения данных о природе носителей заряда, вкладе электродных процессов в сопротивление системы, емкостных характеристиках и т. д. Эти данные позволяют наиболее полно описать природу минерального образца и/или электрофизические процессы, происходящие в нем при заданных условиях. С другой стороны, наличие воды и примесных фазовых включений может влиять на электропроводящие свойства минеральных образцов, поэтому важно использовать комплексный подход к их изучению, т.е. их исследование должно быть основано на использовании как электрофизических, так и других материаловедческих методик. Комплексный подход к изучению физико-химических, в том числе электрических характеристик минералов расширяет понимание и интерпретацию геоэлектрических моделей земной коры. Начальный этап формирования какой-либо модели или комплексного анализа поведения горных пород и руд состоит в анализе электропроводности слагающих их минералов. В силу перманентного совершенствования методик изучение электрофизических свойств минералов, а также развитие моделей, основывающихся на актуальных данных, продолжается и в настоящее время. Продолжение комплексных исследований электрических и других физико-химических свойств минералов остается актуальной задачей; для многих минералов не изучены закономерности влияния химического состава и структурных особенностей на их электропроводящие свойства; открытыми остаются вопросы влияния отдельных минеральных составляющих и входящих в них включений на проводимость земной коры и верхней зоны мантии [Yang, 2011; Naif et al., 2021].

1.3.2 Основные представители группы гранатов

Группа гранатов относится к подклассу силикатов с изолированными тетраэдрическими группировками SiO_4 . Данные группировки располагаются изолированно, т.е. ни один из кислородных ионов, окружающих ион Si , не является общим для других смежных с ним кремнекислородных тетраэдров [Бетехтин, 2007]. Общая формула минералов данной группы $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$, где $\text{A}=\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn, Ca}$, и $\text{B}=\text{Al, Fe}^{3+}, \text{Cr}$. Распространены минеральные виды, относящиеся к двум изоморфным рядам: альмандиновый $(\text{Me, Fe, Mn})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, к которому относятся минералы пироп $(\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3)$, альмандин $(\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3)$ и спессартин $(\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3)$, и андрадитовый ряд, который образуют минералы гроссуляр $(\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3)$, андрадит $(\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3)$ и уваровит $(\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3)$. Ионы $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ неограниченно замещаются друг другом, результируя неограниченный твердый раствор [Бетехтин, 2007]. Также

к данной группе относятся минералы с характерными примесями. К таким можно отнести демантоид – разновидность минерала андрадита с примесью Cr_2O_3 ; его окраска варьируется от желто-зеленой до зеленой [Adamo et al., 2009].

1.3.3 Электрические характеристики минералов группы гранатов

Группа гранатов различного состава, включающая пироп, альмандин, спессартин, гроссуляр, андрадит, демантоид, меланит, уваровит – интересный и актуальный объект исследования в связи с их широкой распространностью в земной коре [Dai et al., 2020; Naif et al., 2021]. Природные гранаты стабильны в широком диапазоне рТ-условий, что предполагает их распространность в области от нижней части земной коры до мантии. Проводимость железосодержащих гранатов главным образом зависит от катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} [Пархоменко, 1984]. Проведены работы по измерению электропроводности природных и синтетических образцов минерала пиропа и влиянию на электрический сигнал давления, температуры, содержания воды [Dai et al., 2020]. Подобные исследования проведены и с образцами альмандина [Dai et al., 2013, Romano et al., 2006]. Установлено, что проводимость синтетических и природных альмандин-содержащих минералов выше по сравнению с пироповыми гранатами; наряду с давлением, температурой на значение электропроводности влияет и активность кислорода. Ранее с помощью постояннотоковых измерений были изучены образцы пиропа и альмандина в режиме нагревания и охлаждения в диапазоне 200 – 1000 °C [Lastovickova, 1982]. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса для пиропа одинаковы как при нагревании, так и при охлаждении. Напротив, для альмандина они отличны друг от друга. Были изучены временные зависимости проводимости от температуры в нескольких циклах. Обнаружено, что даже в области высоких температур для достижения постоянного значения проводимости нужно выдерживать образец при постоянной температуре достаточно длительное время (не менее 4 ч). Сообщалось, что при неоднократном повторе циклов «нагревание-охлаждение» температурные зависимости электропроводности в режиме нагрева отличны друг от друга, в то время как кривые охлаждения практически неизменны; при этом значения электропроводности, полученные в режиме нагрева, систематически более высокие [Lastovickova, 1982]. Методом рентгенофазового анализа установлено, что до 800 °C не происходит значимых структурных преобразований, тогда как для диапазона 800–1000 °C вероятность такого преобразования существует [Lastovickova, 1982]. Вопрос о причинах отличия кривых нагревания и охлаждения остаются открытыми; возможная причина – влияние ионов железа Fe^{2+} , Fe^{3+} на проводимость альмандина. Термогравиметрические данные демонстрируют окисление FeO при 900–980 °C [Иванова и др., 1974] с образованием магнетита, гематита. Учитывая данные по высокотемпературным электрическим измерениям, процесс окисления железа возможен и при более низких

температурах. Ранее данный вопрос изменения электропроводности альмандина подробно не изучался и остается открытым.

Электрические свойства андрадита в литературе описаны ограниченно; ранее о данных импедансной спектроскопии для образцов андрадита не сообщалось; известны лишь результаты, полученные при использовании постояннотоковых методик, в частности, в работе [Пархоменко, 1984] представлены Аррениусовские зависимости проводимости андрадита на воздухе при температурах от 200 до 1000 °С. Для демантоида описание электрофизических свойств отсутствует; при этом сравнение характеристик двух указанных разновидностей граната интересно в связи с анализом влияния различий их химического состава на электрофизические свойства. Таким образом изучение электропроводящих характеристик демантоида, а также комплексное сравнение электрофизических свойств в широком диапазоне температур близких ему по составу образцов андрадита является актуальной задачей методической направленности.

1.4. Постановка задачи исследования

Цитированные выше публикации указывают на актуальность продолжения работ в области получения новых мультиредкоземельных гранатов и эшинитов разнообразного состава с использованием различных методик синтеза; исследования процессов образования фаз соединений с заявленной структурой; изучения особенностей их структуры, температурной устойчивости, оптических, колебательных и электрофизических (электропроводящих и диэлектрических) свойств. В настоящей работе рассмотрены вопросы определения связи «состав – структура – свойства» новых синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита; исследовано влияние особенностей состава образцов и кристаллохимии на их характеристики, в том числе имеющие значение при использовании синтезированных соединений как новых функциональных материалов. В работе решались следующие основные задачи:

1. отработка методик синтеза с использованием техник пиролиза, соосаждения и твердофазных реакций систематической выборки моно- и мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов со структурой эшинита $RE_3Fe_5O_{12}$, $(RE_{1.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})_3Fe_5O_{12}$, $RETiNbO_6$, $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})TiNbO_6$, а также двойных твердых растворов состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ (здесь RE и RE1-5=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y; M=Ca, Sr);

2. анализ условий образования фаз соединений заявленных семейств, изучение особенностей состава, структуры и морфологии керамических материалов, их температурной устойчивости и свойств по данным оптической, ^{57}Fe -мессбауэрской и рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии; моделирование структуры и свойств с использованием полуэмпирических и первопринципных расчетов; анализ электрофизических характеристик

соединений по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии; определение связи «состав, тип синтеза – структура – свойства» новых соединений;

3. исследование химического и фазового состава, термогравиметрических, оптических и электрофизических свойств ряда природных гранатов; анализ связи «состав – термическая история – свойства».

Глава 2. Материалы и методы исследования

В главе 2 описаны методики, использованные для исследования состава, структуры и спектроскопических характеристик минералов и синтетических керамик, расчетные методы моделирования структуры и свойств соединений со структурой граната и эшинита в рамках полуэмпирического атомистического моделирования и первопринципных расчетов их электронной структуры и фононных спектров, а также способы синтезаmono- и мультиредкоземельных железных гранатов $RE_3Fe_5O_{12}$ и $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})_3Fe_5O_{12}$, mono- и мультиредкоземельных титано-ниобатов со структурой эшинита $RETiNbO_6$ и $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})TiNbO_6$ и двойных твердых растворов состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$.

2.1. Методы исследования состава, структуры и спектроскопических свойств

2.1.1. Рентгеновская порошковая дифракция

Аттестацию и контроль фазового состава образцов проводили методом порошкового РФА на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu ($CuKa$ излучение, геометрия θ/θ). Анализ фазового состава осуществляли при помощи базы данных PDF-2 программного пакета Match DEMO.

Анализ профиля рентгенограмм осуществлялся с использованием методов Ле Бейла и полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Эти методы широко применяются для уточнения структуры соединений [Sharma et al., 2018; Zhang, Zuo, 2016]. Для полнопрофильного и бесструктурного анализа использовали дифрактограммы, снятые в диапазоне углов 2θ от 15 до 120° с шагом в 0.02° . Полнопрофильный структурный и бесструктурный анализ выполняли в программном комплексе Fullprof_Suite. Для моделирования профиля дифрактограмм применялась функция псевдо-Войта, а для учета фона использовалась линейная интерполяция между точками. Для оценки качества уточнения параметров использовался χ -фактор и совокупность R-факторов.

2.1.2. Денситометрический анализ

Исследование плотности керамических образцов производилось методом гидростатического взвешивания. Для этого таблетки образцов взвешивали на аналитических весах, затем вымачивали в дистиллированной воде несколько часов при вакуумировании, после чего была измерена масса таблеток в воде с использованием специального штатива.

Гидростатическую плотность керамических образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m_1 \cdot \rho_{H2O}}{(m_1 - m_2)}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ – полученная гидростатическим методом плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; m_1 – масса керамического образца на воздухе, г ; m_2 – масса керамического образца в воде, г ; ρ_{H2O} – плотность воды, $1 \text{ г}/\text{см}^3$. Для сравнения экспериментальной плотности был выполнен расчет рентгеновской плотности однофазных образцов.

2.1.3. Дилатометрический анализ

Для исследования линейного КТР были спрессованы прямоугольные брикеты из однофазных образцов, отожжённых при температуре спекания в течение 8 ч. Дилатометрические измерения выполнены на приборе DIL 402 C с вакуумной печью в диапазоне температур 20–1200 °C при скорости нагрева 5 °C/мин; для учета расширения при нагревании измерительной части ячейки использовался стандартный образец оксида алюминия Al_2O_3 . Интегральный (средний) коэффициент линейного термического расширения на определенном температурном интервале рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dT}{dL} \quad (2.2)$$

где L_0 – начальная длина образца, мкм; dT – температурный интервал, К; dL – изменение длины образца в температурном интервале dT , мкм.

2.1.4. Рентгенофлюоресцентный анализ

Рентгенофлюоресцентный анализ выполнен на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000. Спектры проб получены при напряжении 15 кВ (для возбуждения линий «легких» элементов, начиная от Na) и 50 кВ. Синтетические образцы анализировались в виде плотно спеченной керамики, бесстандартно с использованием метода фундаментальных параметров; природные образцы – в виде гомогенного порошка, методом калибровочных графиков с использованием стандартных образцов силикатных горных пород.

2.1.5. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Сканирующая электронная микроскопия образцов выполнена на приборе JEOL-6390LV, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments EDS X-max80. Поверхность образцов покрывалась углеродом методом вакуумного напыления. SE- и BSE-изображения образцов получены при напряжении 20 кВ, карты распределения элементов снимались на площади образца 100 x100 мкм, основные аналитические линии: O Ka , Ca Ka , Fe Ka , Ti Ka , Sr Ka , Y Ka , Nb La , Ln La (где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb).

Для химического анализа мультиредкоземельных гранатов дополнительно проводилось исследование на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, оборудованном пятью волновыми спектрометрами с кристалл-анализаторами PC3, PC2, PC1, LPC0, TAP, PET, LIF. Съемка проведена при 15 кВ и токе зонда 10 нА; в качестве аналитических использовались линии Fe K_a , Y K_a , Gd L_a , Ho L_a , Er L_a , Eu L_a и Dy L_b . В качестве стандартных образцов использовались образцы $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, и $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

2.1.6. Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ

ТГ-ДТА данные получены на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Для синтетических образцов выполнена съемка в интервале температур 20–1300 °C, для природных образцов – 20–1000

°С. Для дифференциального термического анализа в качестве стандарта использовался оксид алюминия Al_2O_3 .

2.1.7. Спектроскопия диффузного светорассеяния

Спектры диффузного отражения получены в области 210–1100 нм при комнатной температуре на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300 (20 °С; стандарт – сульфат бария). В качестве исходных образцов использовались порошки, которые помещались в кювету и переносились в ячейку прибора. Спектральные зависимости диффузного отражения получены при анализе экспериментальных данных с использованием модели Кубелки-Мунка [Kubelka, Munk, 1931]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.3)$$

где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, пропорциональная коэффициенту поглощения; R – спектральный коэффициент отражения. Для оценки ширины запрещенной зоны E_g использовалась степенная зависимость коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов [Aydin, 2019]:

$$\left(\frac{F(R)hv}{t}\right) = A \cdot (hv - E_g)^n, \quad (2.4)$$

где t – толщина образца; A – константа, принятая равной 1; hv – энергия фотона, эВ; n – показатель степени, определяющий тип межзонных переходов (1/2 и 2 - для непрямых и прямых переходов, соответственно). Для аппроксимации экспериментальных данных использовался линейный участок функции Кубелки-Мунка, соответствующий значению $n=2$.

Для анализа данных по природным образцам дополнительно применялась методика «производной спектроскопии» [Torrent, Barron, 2002]. Процедура сглаживания полученных функций, содержащих железо в различных степенях окисления, осуществлялась по методике, описанной в цитированной работе.

2.1.8. Мессбауэровская спектроскопия

Эксперименты выполнены на мессбауэровском спектрометре с высоким скоростным разрешением СМ-2201 в ИФМ УрО РАН со сцинтилляционным резонансным детектором БДГРС-2. В качестве источника выступал МСо7.124 $^{57}Co(Rh)$ с активностью 50 мКи. Диапазон скоростей доплеровской модуляции для измерения спектра – +/-10 мм/с. Для калибровки скоростной шкалы спектрометра использован спектр эталонной фольги металлического a -Fe толщиной 10 мкм с эффективной толщиной по содержанию Fe в естественной смеси изотопов 7 мг Fe/см². Число каналов для накопления спектра (число точек в спектре) составляло 4096. Перед проведением измерений образец взвешивали на аналитических весах, после чего помещали его на диск из алюминиевой фольги и закрепляли с помощью клея. Эффективная толщина подготовленных проб составляла 5 мг Fe/см². Анализ мессбауэровских параметров проводили в программе UnivemMS.

2.1.9. Рамановская спектроскопия

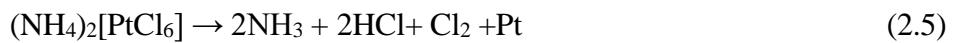
Рамановские спектры измерены в диапазоне частот 30–1000 см⁻¹ в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution с дифракционной решеткой 1800 шт/мм, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX-FM и Si СС-детектором, охлаждаемым эффектом Пельтье до 200 К. В качестве источника излучения использовался Ar-лазер (длина волны 514 или 488 нм, мощность 3 мВт) или Не-Не-лазер (633 нм, 5 мВт). На экспериментальных спектрах фотолюминесценции не обнаружено. Спектры регистрировались с помощью объектива Olympus 50 × (числовая апертура = 0.7) путем сбора данных в течение 20–30 с с двумя накоплениями на спектральный сегмент. Спектрометр калибровался путем установки положения линии Рэлея с помощью неоновой лампы. Положение рамановских линий определялось в пределах доверительного интервала ±0.2 см⁻¹ [Щапова и др., 2020]. Обработка рамановских данных выполнена с использованием как традиционной процедуры peak fitting, так и статистического подхода, в основу которого положена автокорреляционная функция и связанный с ней параметр Δ_{corr}. Подробный алгоритм расчета последнего представлен в работах [Salje et.al. 2000; Pankrushina et al., 2020; Щапова и др., 2020].

Терморамановские измерения проведены с использованием термостолика Linkam THMS 600 при температуре от -190 до 500 °C. Время выдержки при каждой температуре измерений составляло 5 мин.

Барорамановские измерения до 13 ГПа проведены с использованием ячейки с алмазными наковальнями Evolution Diacell μScopeDAC-HT[G], управляемой газовыми мембранными. Прокладка, используемая в DAC, представляла собой пленку Inconel толщиной 250 мкм, сжатую до толщины 80 мкм, с отверстием диаметром 150 мкм. Давление в ячейке определялось с использованием данных фотолюминесценции (линии R1 и R2) рубина (точность ±0.05 ГПа). В экспериментах в качестве компрессирующей среды была выбрана смесь метанола и этанола [Chen et al., 2021].

2.1.10. Импедансная спектроскопия

Подготовка образцов для измерений. Для измерения электропроводности синтетических образцов керамическую таблетку шлифовали, для измерений с платиновыми электродами торцевые поверхности таблеток покрывали суспензией гексахлороплатината аммония (NH₄)₂[PtCl₆], который при температурах выше 400 °C разлагается с образованием мелкозернистой платины по реакции:



Покрытые платиной таблетки отжигались при температуре 600 °C в течение 2 ч.

Для природных проб фрагмент кристалла кубической формы или имеющий форму параллелепипеда обрабатывался наждачной бумагой. Платиновые электроды наносились также,

как и для синтетических образцов; использовались также электроды из оксидного материала – кобальтита лантана-стронция ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, далее – LSC05), проявляющего свойства смешанного (ионно-электронного) проводника с малым собственным сопротивлением в широком диапазоне температур. При создания этих электродов на плоскопараллельные поверхности образца наносилась суспензия кобальтита LSC05. Использование данного электрода позволяло добиться плотного нанесения материала без дополнительного отжига образца.

Измерение электропроводности и диэлектрических характеристик. Импедансные спектры получены для температур 200–900 °C и частотного диапазона 1–10⁶ Гц с использованием потенциостата P-45X (Elins) с модулем импеданса FRA-24M на двухэлектродной ячейке с электродами из платины или кобальтита. Спектры импеданса снимались в режиме охлаждения с платиновыми электродами; в режиме нагревания и последующего охлаждения с кобальтитовыми электродами. Большинство измерений проводились на воздухе; для выбранных соединений со структурой эшинита проведены измерения в среде аргона (см. главу 4). Точность поддержания температуры ±2°C; точность определения частоты 0.1 %. Для обработки спектров импеданса использовали метод эквивалентных схем в программе ZView2. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (2.6)$$

где σ – удельное сопротивление, См/м; S – площадь электродов, м², l – расстояние между двумя электродами, м, R – общее сопротивление образца, Ом.

По полученным данным были построены кривые Аррениуса в координатах $(\sigma \cdot T) - (1000/T)$. Из температурного коэффициента проводимости на прямолинейных участках были рассчитаны значения энергии активации E_a , эВ:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2.7)$$

где σ – электропроводность, См/м; k – константа Больцмана, эВ/К. Точность определения E_a составляла ±0.03 эВ.

Диэлектрические параметры рассчитывались из спектров импеданса с использованием программы ZView2. При выбранной частоте f расчет проводился по формуле:

$$\epsilon' = \frac{-Z''}{wC_0(Z'^2 + Z''^2)}, \quad (2.8)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{wC_0(Z'^2 + Z''^2)}, \quad (2.9)$$

где ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части диэлектрической константы, соответственно; w – круговая частота, рад/с; Z' – действительная часть импеданса, Ом; Z'' – мнимая часть импеданса, Ом; Гц; C_0 – константа ячейки, численно равная:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot S}{l}, \quad (2.10)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$).

Для некоторых соединений наблюдался сильный разброс данных при частотах ниже 3 кГц, которое связано с электрохимической поляризацией ячейки и значительными паразитическими и артефактными составляющими. Вследствие этого для корректной обработки спектра экспериментальные точки были проверены на соответствие мнимой и действительной частей импеданса отношению Крамерса-Кронига [Boukamp, 2004], в результате некорректные данные были отброшены.

2.1.11. Расчетные методы моделирования структуры и свойств образцов

Полуэмпирическое моделирование. Полуэмпирические расчеты в рамках атомистического статического моделирования выполнены в программном пакете GULP [Gale, Rohl, 2003]. Для описания межатомного взаимодействия были использованы потенциалы Морзе:

$$U(r) = D_e[(1 - \exp(-\alpha(r - r_0)))^2 - 1], \quad (2.11)$$

где D_e – параметр, связанный с энергией связи, эВ, r_0 – межатомное расстояние, Å, α – функция наклона потенциальной энергетической ямы, Å⁻².

Для гранатов использованы потенциалы Морзе, представленные в работе [Tovstopyat et al., 2023]. Поскольку для соединений со структурой эшинита парные потенциалы в литературе не представлены, нами проведена работа по их получению. Первоначально были опробованы потенциалы Букингема из работы [Diniz, 2006] на родственной структуре RETiTaO_6 , однако они плохо описывали структуру эшинита, поэтому в дальнейшем для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы Морзе из работ [Pedone et al., 2006; Wang et al., 2023]. Координаты атомов были взяты из работ [Li et al., 2018; Golobic et al., 2004]. Степень ионности связи была фиксирована; формальный заряд всех атомов был умножен на 0.6. Парный потенциал О-О не уточнялся. Первоначально оценивались параметры потенциалов для Nb, Ti и только потом для РЭ. В ходе уточнения наблюдались некоторые отклонения расчетных параметров элементарной ячейки от экспериментальных данных. К сожалению, для данного класса соединений не представлены каких-либо термодинамических параметров, что могло бы быть использовано для лучшей подгонки параметров потенциалов. Единственное уточнение было основано на использовании диэлектрических констант из работы [Solomon et al., 2001]. Последнее способствовало определенному сближению расчетных и экспериментальных параметров элементарной ячейки структуры. Полученные нами параметры потенциалов Морзе представлены в таблице 2.1. Величина отклонения расчетных и экспериментальных данных не превышает 1.5 %. Несмотря на это, данные потенциалы нуждаются в дальнейшем улучшении.

После апробации потенциалов на моноредкоземельных образцах были оптимизированы структуры мультиредкоземельных эшинитов. Моделирование неупорядоченных твердых растворов проведено в программе Binar, размер ячейки составлял $2 \times 2 \times 2$, общее количество атомов в гранатах было равным 1280, в эшинитах - 288. Поскольку размер ячейки увеличивался в 8 раз, общее содержание катионов не было кратным пяти. Как показано в работе [Pianassola et al., 2020], распределение катионов от центра к краям высокоэнтропийного алюминиевого граната зависит от их радиуса: чем меньше радиус катиона данного сорта, тем больше его концентрация в центре кристалла и меньше по краям, и наоборот. Поэтому для более адекватного моделирования количество катионов с малым радиусом увеличивали на единицу. Критерием степени неупорядоченности конфигурации являлась величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона) [Еремин и др., 2024]. Отклонение случайных конфигураций от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных соседей в изоморфной подрешетке оценивался по критерию χ^2 . Для мультиредкоземельных составов он не превышал 5.0.

Таблица 2.1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия в синтетических эшинитах.

Связь	D_e , эВ	a , Å $^{-2}$	r_0 , Å	R_{max} , Å
La-O	0.000159	6.052326	3.113401	15.0
Ce-O	0.000128	6.050011	3.113401	15.0
Pr-O	0.000111	6.058525	3.11384	15.0
Nd-O	0.000096	6.061816	3.113807	15.0
Sm-O	0.000083	6.051814	3.113407	15.0
Eu-O	0.000063	6.043119	3.113839	15.0
Ho-O	0.000065	6.042419	3.113425	15.0
Dy-O	0.000068	6.050011	3.113401	15.0
Er-O	0.000048	6.054646	3.113755	15.0
Y-O	0.000051	6.046259	3.114131	15.0
Ti-O	0.039941	1.640257	2.957521	15.0
Nb-O	0.417621	1.077065	2.979943	15.0
O-O	0.042395	1.379316	3.618701	15.0

Первопринципное моделирование электронной структуры и фононных спектров.

Первопринципные расчеты электронной структуры и фононных спектров проводились в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [Kresse, Hafner, 1994; Kresse, Furthmuller, 1996], с использованием обобщенного градиентного приближения с функционалом PBE [Perdew et al., 1996] и псевдопотенциального подхода. Электронные состояния 2s2p и 3p3d4s рассматривались как валентные для атомов O и Fe соответственно, тогда как для атомов Y приписывались валентные состояния 4s4p5s4d и для атомов Er, Dy, Eu Gd 5s6s5p5d.

Взаимодействия между остоянными и валентными электронами описывались методом проекционно-присоединенных волн (PAW) [Blöchl, 1994; Kresse, Joubert, 1999]. Полноту базисного набора контролировали по энергии отсечки, равной 850 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна проводилось по $2 \times 2 \times 2$ сетке k -точек, выбранных в соответствии со схемой Монхорста-Пака [Monkhorst, Pack, 1976]. Рамановские спектры моделировались с помощью вычислений Рамановского тензора для каждой колебательной моды в рамках приложения связанный возмущенной функции Хартри-Фока [Ferrero et al., 2008], реализованного в программе CRYSTAL14 [Dovesi et al., 2018] с использованием базисных наборов валентности с тремя дзета-электронами [Peintinger et al., 2013] и функционала PBEsol [Perdew et al., 2008]. Перед расчетами электронных и колебательных свойств была выполнена полная оптимизация геометрии параметров ячейки и положений атомов. Причем релаксация параметров решетки проводилась до тех пор, пока значение общего напряжения не становилась меньше 0.01 ГПа, а оптимизация положений атомов проводилась до того, пока силы на атомах не оставались на уровне 10^{-3} эВ/Å.

Для расчета фононных дисперсионных ветвей была создана суперячейка размером $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$, а обработка данных по колебательным свойствам проводилась в программе PHONOPY [Togo et al., 2023].

2.2. Реактивы для синтеза гранатов и эшинитов

В качестве исходных реагентов для химического синтеза использовались оксиды, карбонаты, нитраты и оксалаты соответствующих элементов. Данные по их чистоте, производителю и температуре прокаливания представлены в приложении Б в таблице Б.1. Прокаливание реагентов проводилось для удаления адсорбированной воды, образующейся в результате длительного хранения реагентов оксидов и карбонатов, а также для определения фактического содержания оксидов металлов в гидратных формах для нитратов и оксалатов.

2.3. Синтез и аттестацияmono- и мультиредкоземельных гранатов

В настоящем разделе описано получение с использованием стандартной керамической технологии, метода пиролиза жидких прекурсоров и метода соосаждения серии образцов моноредкоземельных железных гранатов состава $Y_3Fe_5O_{12}$, $La_3Fe_5O_{12}$, $Pr_3Fe_5O_{12}$, $Nd_3Fe_5O_{12}$, $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Eu_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$, $Yb_3Fe_5O_{12}$ и мультиредкоземельных гранатов состава $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (рисунок 2.1).

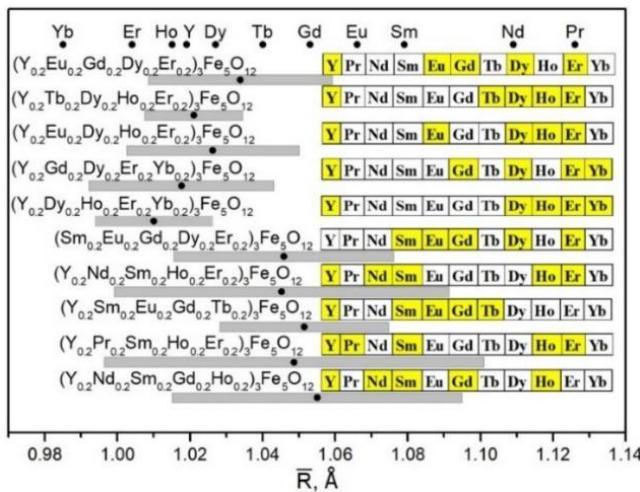


Рис. 2.1. Составы синтезированных мультиредкоземельных гранатов. Желтым выделены элементы, входящие в состав соединений; точки рядом с формулами - усредненные значения ионных радиусов \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции кристаллической структуры соединений; серые прямоугольники - значения ширины распределения \bar{R} в соединениях; точки вверху - ионные радиусы РЗЭ, согласно [Shannon, 1976].

2.3.1. Стандартная керамическая технология

Для синтеза образцов гранатов были использованы оксиды РЗЭ и железа (III). Стехиометрические смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора в течение 1 ч; перенос сухого остатка в корундовый тигель и отжигали при температуре 500–1200 °С. Между отжигами применяли промежуточные перетирания. Процесс соответствует общему уравнению реакции:



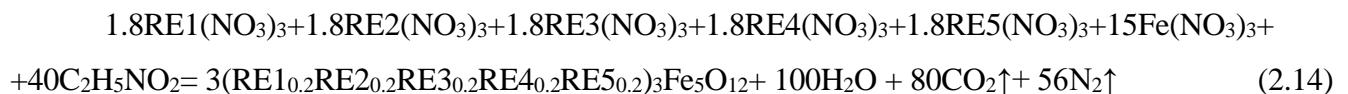
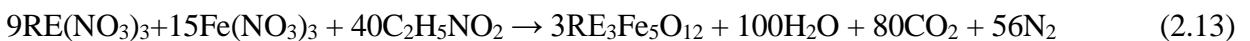
2.3.2. Метод пиролиза жидких прекурсоров

Метод глицин-нитратного пиролиза позволяет получать гомогенный полупродукт за счет смешивания реагентов на молекулярном уровне. Данный факт повышает вероятность получения однофазных мультиредкоземельных составов. Для синтеза использовались оксиды РЗЭ, соли железа в виде нитрата $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ и оксалата FeC_2O_4 . Оценка использования различных солей железа для синтеза соединений приведена ниже. Схема синтеза выглядит следующим образом:

1. перевод оксидов РЗЭ в нитраты $RE(NO_3)_3$, соль железа растворяли в дистиллированной воде, подкисленной HNO_3 ;
2. смешивание всех растворов в химическом стакане и перемешивание в течение 30 минут (без нагрева);
3. добавление водного раствора глицина $C_2H_5NO_2$ (в стехиометрическом количестве с учетом всех нитратных форм); нагрев полученной смеси до образования сиропообразной жидкости с ее последующим самовозгоранием;

4. перенос полупродукта в корундовый тигель и отжиг при температуре 500–1200 °C.

В случае использования только нитратных соединений процесс получения конечного соединения проходит по реакции (RE1-5 – РЗЭ):

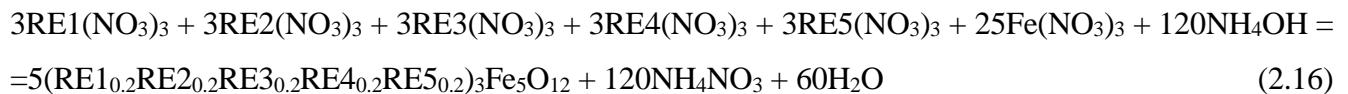


2.3.3. Метод соосаждения

Метод соосаждения обладает такими же преимуществами, как и глицин-нитратный пиролиз; в щелочном растворе образуется осадок гидрооксидного полупродукта, который при дальнейших отжигах разлагается до целевой фазы. Для синтеза использовались оксиды РЗЭ и нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Схема синтеза выглядит следующим образом:

1. перевод оксидов РЗЭ в нитраты $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$, нитрат железа растворяли в дистиллированной воде, подкисленной HNO_3 ;
2. смешивание всех растворов в химическом стакане и перемешивание в течение 30 минут;
3. добавление раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до заданного рН при постоянном перемешивании (контроль рН иономером И-160);
4. отделение, отмывка и сушка осадка гидроокисных форм (240 °C в течение 8 ч);
5. перетирание сухого осадка до получения мелкодисперсного порошка и его перенос в корундовый тигель с дальнейшим отжигом при температуре 500–1200 °C.

Общий процесс получения конечного соединения проходит по реакции (RE1-5 – РЗЭ):



2.3.4. Изучение условий образования целевой фазы гранатов

Отжиг образцов проводился при различных температурах для определения оптимальной технологии. Использован следующий температурный и временной режим отжига: (1) 500 °C / 8 ч; (2) 800 °C / 8 ч; (3) 1000 °C / 8 ч; (4) 1200 °C / 20 ч.

После каждого промежуточного отжига образец перетирали и анализировали его фазовый состав методом РФА. Показано, что образование фазы железного граната независимо от метода синтеза проходит через стадию образования промежуточных продуктов – ортоферрита РЗЭ и оксида железа с последующим формированием фазы железо-редкоземельного граната при 1200 °C (см. рисунок 2.2а). В ходе работы выявлено, что с помощью стандартной керамической технологии при описанных условиях не удается получить однофазный продукт: требуются более высокие температуры конечного отжига и его длительность, либо использование шаровых мельниц для

более тщательного перемешивания компонентов [Wu et al., 2015; Sharma et al., 2018]. Напротив, методики с использованием жидких прекурсоров позволяют получить однофазные образцы при конечном отжиге 1200 °C в течение 20 ч. Глицин-нитратный пиролиз оказался наиболее удачным методом за счет относительно быстрого получения конечного полупродукта, отсутствия примесей по сравнению с методом соосаждения, а также более равномерного распределения элементов в керамическом образце (см. ниже).

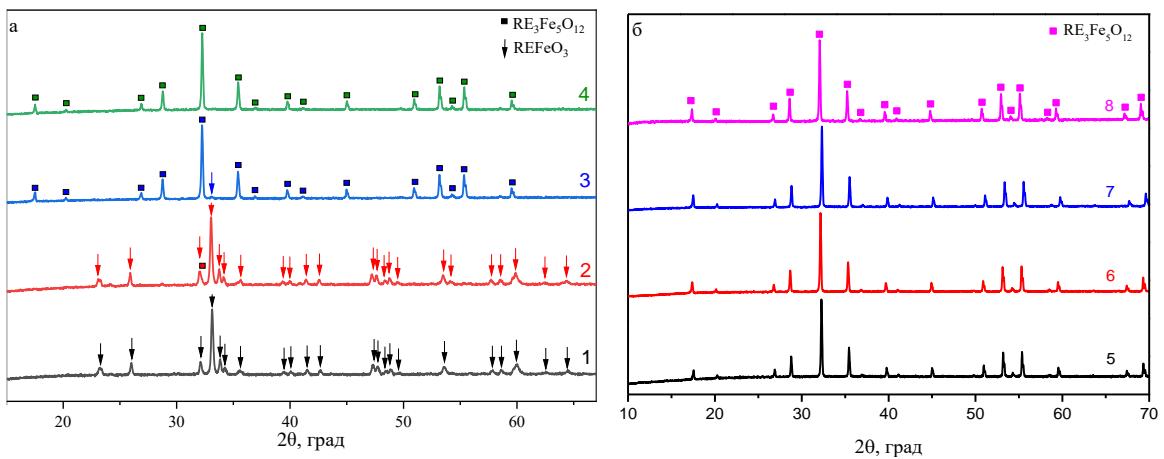


Рис. 2.2. Дифрактограммы образца $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, полученного методом глицин-нитратного пиролиза после отжига при 500 (1), 800 (2), 1000 (3) и 1200 °C (4) (а) и образцов $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (5), $(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (6), $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (7) и $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (8) (б)

Различные железосодержащие прекурсоры ($Fe(NO_3)_3$ и FeC_2O_4) результируют разную температуру при пиролизе, что отражается на составе конечного продукта. Установлено, что при использовании FeC_2O_4 , по-видимому, вследствие более низких температур пиролиза появляется примесная фаза Fe_2O_3 , поэтому в дальнейшем нами был использован только $Fe(NO_3)_3$. Выбор промежуточной температуры отжига также является важным фактором для получения однофазного образца. Необходимо отметить, что фазовые отношения в диапазоне температур 580–1550 °C в системе Fe–O довольно сложные [Wriedt, 1991], а фаза иттрий–железного граната – нестабильна в восстановительных условиях и разлагается на более стабильный ортоферрит иттрия и оксиды железа [Kitayama, 2004]. Синтез гранатов проводился, с одной стороны, в окислительной атмосфере воздуха, но с другой стороны, в полупродуктах могут присутствовать органические остатки, проявляющие восстановительные функции локально, в местах скопления. В итоге режим термической обработки дополнительно влияет не только на стабилизацию той или иной оксидной формы железа, но и на полноту окисления органических остатков, общую карбонизацию полупродукта. Анализ предыдущих работ [Praveena et al., 2013; Kidkhunthod et al., 2014; Goldwin et al., 2019; Wojcienchowski et al., 2021] показал, что отжиг в температурном диапазоне от 750 до 810 °C ведет к началу формирования гранатовой фазы. Отклонение от указанного режима промежуточного отжига влечет к образованию многофазного образца. По результатам РФА

установлено положительное влияние промежуточного отжига именно при 750 °C на результат синтеза. Таким образом, высокотемпературный отжиг гранатов включал в себя следующие стадии: (1) промежуточный отжиг при 750 °C (8 ч); перетирание порошка в среде этилового спирта; (2) конечный отжиг образца при 1200 °C в течение 20 ч.

Несмотря на относительно длительный процесс получения конечного образца (около 37 ч) данная технология синтеза проста, удобна в исполнении, не требует использования шаровых мельниц, не включает длительных перемешиваний [Yahya et al., 2009] и является универсальной для разных РЗЭ. В сравнении с предыдущими работами [Kiseleva et al. 2022], в качестве исходных реагентов были использованы оксиды РЗЭ вместо нитратов, аминоуксусная кислота взята в количестве, строго отвечающем окислительно-восстановительной реакции (2.14) без избытка, а также проводилась предварительная аттестация состава кристаллогидратных форм солей. При увеличенном количестве глицина наблюдается гелеобразный полупродукт, пиролиз которого характеризуется меньшей температурой и меньшим количеством окислителя в реакции, в результате происходит частичная карбонизация полупродукта и появление примесных фаз, что вынуждает применять дополнительные длительные (20 ч) отжиги [Kiseleva et al. 2022]. Напротив, в оптимизированном в настоящей работе способе можно получить более чистый продукт со сравнительно меньшими трудовыми и временными затратами. Оптимальное количество глицина и оптимальные режимы обеспечивают получение диспергированного твердого продукта, в котором РЗЭ и железо равномерно распределены по всему объему, при минимальном количестве стадий отжига и использовании более дешёвых реагентов – оксидов РЗЭ вместо нитратов.

С использованием оптимизированной методики синтеза была получена серия образцов (см. рисунок 2.1 и приложение Б таблицу Б.2). Из них однофазны 19 образцов - 9mono- и 10 мультиредкоземельных. Среди всех синтезированных образцов многофазным составом характеризуются $\text{La}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ввиду большого радиуса РЗЭ и, как следствие, метастабильности гранатовой структуры [Espinosa et al., 1962]); также многофазны мультиредкоземельные соединения $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{E}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Многофазные образцы в дальнейшем не анализировались.

Полученные образцы гранатов кристаллизуются в кубической сингонии, пр. гр. *Ia-3d*. На рисунке 2.2б представлены дифрактограммы ряда мультиредкоземельных образцов со структурой граната. Видно, что вышеуказанный способ синтеза воспроизводит получение гранатовой структуры и является оптимальным.

Для получения плотно спрессованной керамики образец смешивали с поливиниловым спиртом в агатовой ступке и тщательно перетирали. Затем смесь прессовали в круглой прессформе с усилием в 3 тонны. Таблетку диаметром ~10 мм спекали при 1200 °C в течение 8 ч.

2.3.6. Элементный состав и морфология

Изучены морфологические особенности полученных гранатов, а также карты элементного распределения (на рисунке 2.3 представлены SE-изображения ряда проб). Фиксируются зерна размером 1-2 мкм окружной или стержнеобразной формы. Зерна мультиредкоземельных гранатов способны формировать агломераты, размеры агломератов доходят до десятков мкм. Для моноредкоземельных гранатов данных явлений не наблюдалось. Такие размеры зерен характерны для соединений, полученных растворными методами синтеза. Карты распределения элементов в ряде мультиредкоземельных гранатов представлены в приложении А на рисунке А.1, на рисунках 2.4 и 2.5 представлены карты образцов состава $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, полученных методом глицин-нитратного пиролиза и соосаждения. Распределение элементов для первого из них достаточно однородно; в то же время как для второго наблюдаются области с повышенным содержанием Y и Fe. На качественном уровне это не противоречит данным рентгеновской дифракции, согласно которым в гранате $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, полученным методом соосаждения, содержатся примеси $REFeO_3$. В целом, для всех мультиредкоземельных гранатов характерно равномерное распределение всех элементов, что подтверждает надежность метода глицин-нитратного пиролиза.

На основе данных по химическому составу образцов получены экспериментальные формулы соединений (таблица 2.2); они близки к теоретическим.

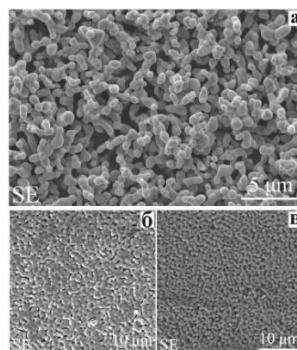


Рис. 2.3. SE-изображения гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ (а), $Gd_3Fe_5O_{12}$ (б), $Er_3Fe_5O_{12}$ (в)

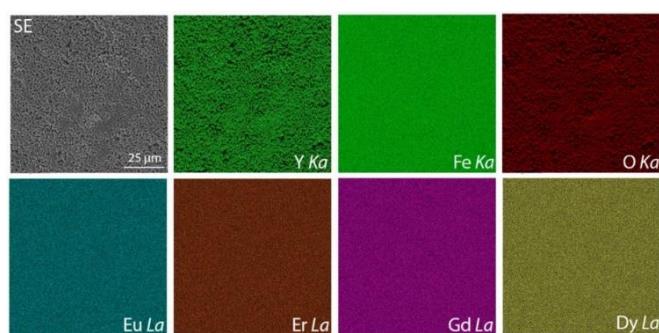


Рис. 2.4. SE-изображение и карты распределения элементов Y, Fe, O, Eu, Er, Gd, Dy в мультиредкоземельном гранате $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, полученным методом пиролиза.

Зона картирования – 100x100 мкм

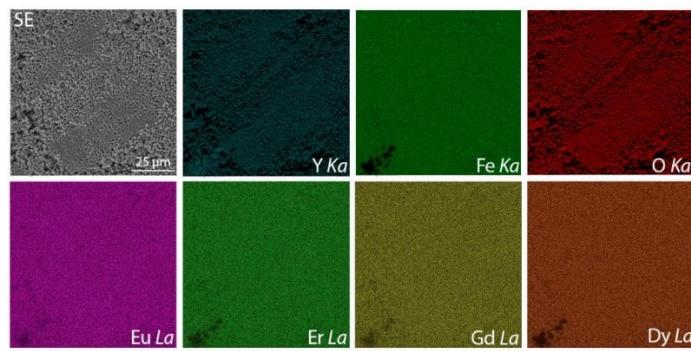


Рис. 2.5. SE-изображение и карты распределения элементов Y, Fe, O, Eu, Er, Gd, Dy в мультиредкоземельном гранате $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, полученным методом соосаждения. Зона картирования – 100x100 мкм.

Таблица 2.2. Химический состав образцов со структурой граната.

Образец	Экспериментальная формула
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.60(\pm 0.06)} Eu_{0.60(\pm 0.07)} Gd_{0.60(\pm 0.06)} Dy_{0.60(\pm 0.06)} Er_{0.61(\pm 0.09)} Fe_{4.99(\pm 0.14)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.56(\pm 0.07)} Tb_{0.57(\pm 0.09)} Dy_{0.68(\pm 0.09)} Ho_{0.56(\pm 0.07)} Er_{0.71(\pm 0.12)} Fe_{4.92(\pm 0.12)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.60(\pm 0.07)} Eu_{0.62(\pm 0.07)} Dy_{0.60(\pm 0.06)} Ho_{0.64(\pm 0.08)} Er_{0.57(\pm 0.10)} Fe_{4.96(\pm 0.13)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.55(\pm 0.07)} Gd_{0.70(\pm 0.09)} Dy_{0.68(\pm 0.09)} Er_{0.59(\pm 0.10)} Yb_{0.66(\pm 0.09)} Fe_{4.81(\pm 0.11)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.54(\pm 0.06)} Dy_{0.65(\pm 0.07)} Ho_{0.64(\pm 0.08)} Er_{0.61(\pm 0.10)} Yb_{0.62(\pm 0.08)} Fe_{4.86(\pm 0.11)} O_{12}$
$(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Sm_{0.62(\pm 0.08)} Eu_{0.59(\pm 0.07)} Gd_{0.62(\pm 0.07)} Dy_{0.66(\pm 0.07)} Er_{0.55(\pm 0.06)} Fe_{4.96(\pm 0.13)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.59(\pm 0.07)} Nd_{0.62(\pm 0.05)} Sm_{0.60(\pm 0.09)} Ho_{0.66(\pm 0.08)} Er_{0.57(\pm 0.09)} Fe_{4.95(\pm 0.12)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.59(\pm 0.07)} Sm_{0.61(\pm 0.09)} Eu_{0.58(\pm 0.07)} Gd_{0.61(\pm 0.07)} Tb_{0.62(\pm 0.09)} Fe_{4.99(\pm 0.13)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.59(\pm 0.06)} Pr_{0.66(\pm 0.08)} Sm_{0.68(\pm 0.10)} Ho_{0.62(\pm 0.07)} Er_{0.58(\pm 0.09)} Fe_{4.86(\pm 0.11)} O_{12}$
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	$Y_{0.54(\pm 0.06)} Nd_{0.63(\pm 0.05)} Sm_{0.61(\pm 0.08)} Gd_{0.64(\pm 0.07)} Ho_{0.65(\pm 0.08)} Fe_{4.91(\pm 0.12)} O_{12}$
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Y_{2.95(\pm 0.02)} Fe_{5.04(\pm 0.12)} O_{12}$
$Sm_3Fe_5O_{12}$	$Sm_{3.08(\pm 0.09)} Fe_{4.91(\pm 0.12)} O_{12}$
$Eu_3Fe_5O_{12}$	$Eu_{2.89(\pm 0.11)} Fe_{5.09(\pm 0.09)} O_{12}$
$Gd_3Fe_5O_{12}$	$Gd_{3.04(\pm 0.07)} Fe_{4.95(\pm 0.06)} O_{12}$
$Tb_3Fe_5O_{12}$	$Tb_{3.29(\pm 0.15)} Fe_{4.70(\pm 0.12)} O_{12}$
$Dy_3Fe_5O_{12}$	$Dy_{2.99(\pm 0.02)} Fe_{5.00(\pm 0.11)} O_{12}$
$Ho_3Fe_5O_{12}$	$Ho_{3.11(\pm 0.12)} Fe_{4.88(\pm 0.12)} O_{12}$
$Er_3Fe_5O_{12}$	$Er_{2.90(\pm 0.14)} Fe_{5.09(\pm 0.13)} O_{12}$
$Yb_3Fe_5O_{12}$	$Yb_{3.04(\pm 0.13)} Fe_{4.95(\pm 0.11)} O_{12}$

2.4. Синтез моно-, мультиредкоземельных и бинарных твердых растворов титано-ниобатов $RETiNbO_6$ со структурой эшинита

В настоящем разделе описано получение с использованием керамической технологии и метода пиролиза жидких прекурсоров серии соединений со структурой эшинита – моно- и мультиредкоземельных титано-ниобатов состава $LaTiNbO_6$, $CeTiNbO_6$, $PrTiNbO_6$, $NdTiNbO_6$, $SmTiNbO_6$, $EuTiNbO_6$, $GdTiNbO_6$ и $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Ho_{0.2})TiNbO_6$, $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$, $(Ce_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(Y_{0.2}La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$, $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})TiNbO_6$,

(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO₆, (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Yb_{0.2})TiNbO₆, (Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})TiNbO₆, а также бинарных твердых растворов состава La_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, La_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆, La_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O₆, La_{0.8}Ca_{0.2}Ti_{0.8}Nb_{1.2}O₆, La_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, Nd_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆, Nd_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O₆, Nd_{0.8}Ca_{0.2}Ti_{0.8}Nb_{1.2}O₆, Nd_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, Nd_{0.9}Sr_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆, Nd_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O₆, Nd_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.8}Nb_{1.2}O₆, Ce_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, Ce_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O₆, Ce_{0.8}Ca_{0.2}Ti_{0.8}Nb_{1.2}O₆, Ce_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O₆, Ce_{0.9}Sr_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆, Ce_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O₆, Ce_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.8}Nb_{1.2}O₆. (рисунок 2.6).

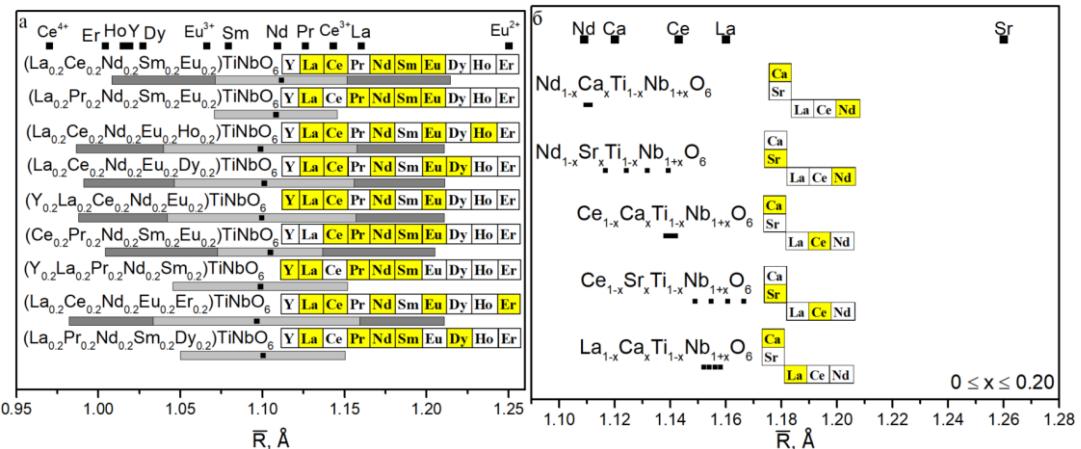
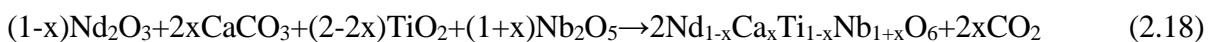


Рис. 2.6. Составы синтезированных мультиредкоземельных эшинитов (а) и твердых растворов RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O₆ (б). Желтым выделены элементы, входящие в состав соединений; точки рядом с формулами - усредненные значения ионных радиусов \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции кристаллических структур соединений; серые и темно-серые прямоугольники - значения ширины распределения \bar{R} в соединениях с ионами RE³⁺ и с RE³⁺, Ce⁴⁺, Eu²⁺, соответственно; точки вверху - ионные радиусы РЗЭ, Ca, Sr согласно [Shannon, 1976].

2.4.1. Стандартная керамическая технология

Синтез соединений со структурой эшинита проводился с использованием оксидов и карбонатов соответствующих элементов. Керамической технологией получали серию твердых растворов Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O₆ ($x \leq 0.20$). Стехиометрические смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора в течение 1 ч; переносили сухой остаток в корундовый тигель и отжигали при температуре 650-1450 °С. Между отжигами применяли промежуточные перетирания. Процесс соответствует следующим уравнениям реакции:



2.4.2. Метод пиролиза жидких прекурсоров

В качестве исходных реагентов применялись оксиды РЗЭ, карбонаты кальция и стронция, а также тетрабаботоксититан и оксид ниобия. Последний переводился в растворную форму в виде

гидрооксалата ниобия $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$. Содержание оксида ниобия в полученном растворе вычисляли гравиметрически при температуре 700 °C в пяти параллелях.

После подготовки данного реактива проводили синтез образцов методом карбамидного пиролиза. Схема синтеза следующая:

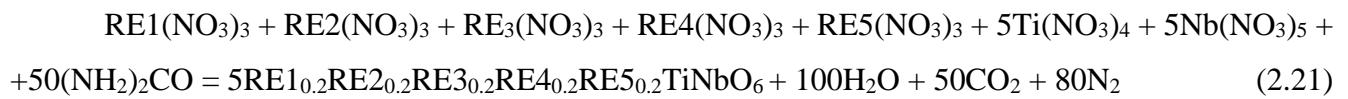
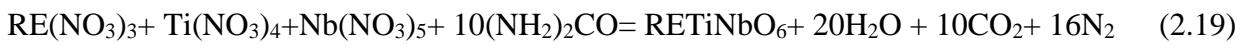
1. перевод оксидов РЗЭ в растворы нитратов $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$. Для предотвращения гидролиза в тетрабутоксититан при постоянном перемешивании добавляют HNO_3 (конц.) из расчета 1 мл азотной кислоты на 10 мл тетрабутоксититан;

2. добавление комплексо- и гелеобразователя – лимонной кислоты в соотношении 1:1 по мольному соотношению с металлами к растворам; смешивание растворов и перемешивание итогового раствора в течение 30 минут с помощью магнитной мешалки;

3. добавление водного раствора мочевины (в стехиометрическом количестве с учетом всех нитратных форм); нагрев полученной смеси до ее самовозгорания;

4. перенос вещества в корундовый тигель и отжиг при температурах 650–1450 °C.

Процесс получения конечного соединения проходит по реакции (RE1-5 – РЗЭ):



2.4.3. Изучение условий образования целевой фазы семейства RETiNbO_6 со структурой эшинита

Отжиг образцов проводился при различных температурах для определения оптимальной технологии. Исходя из экспериментальных и литературных данных [Solomon et al., 2001; Sumi et al., 2010; Wilkins et al., 2023], был выбран следующий температурный и временной режим отжига: (1) 650 °C / 8 ч; (2) 1250 °C / 8 ч; (3) 1300–1400 °C / 24–80 ч.

Вариации температуры и длительности конечного отжига подтверждают ранее описанную [Sebastian et al., 2001; Hirano et al., 2016] эмпирическую закономерность: чем выше масса РЗЭ в соединении RETiNbO_6 , тем температура конечного отжига должна быть выше (1300 °C Pr-эшинита; 1350 °C – для Ce, Nd-эшинитов; 1400 °C – для Sm, Eu-эшинитов). После каждого отжига образец перетирали и определяли его фазовый состав. Процесс образования фаз, независимо от используемого метода синтеза, включает формирование ниобатов РЗЭ и оксида титана с последующим образованием фазы эшинита при 1300–1350 °C. Длительность выдержки при температуре конечного отжига значимо зависит от метода синтеза: при керамической технологии длительность составляет 80 ч (см. рисунок 2.7а), для метода пиролиза – 24 ч. Последний метод выигрывает за счет более экспрессного получения конечного продукта, кроме того при его

использовании реализуется смешивание компонентов реакции на молекулярном уровне, что актуально при получении мультиредкоземельных соединений, поэтому в дальнейшем образцы получали именно этим методом.

Особенность лантановых соединений со структурой эшинита – наличие высокотемпературной моноклинной модификации [Zhang, Zuo, 2016]. После отжига при 1250 °C наблюдаются две полиморфные модификации – ромбическая и моноклинная. Исходя из экспериментальных и литературных данных [Zhang, Zuo, 2017], был выбран следующий температурный и временной режим отжига: (1) 650 °C / 8 ч; (2) 1100 °C / 24 ч.

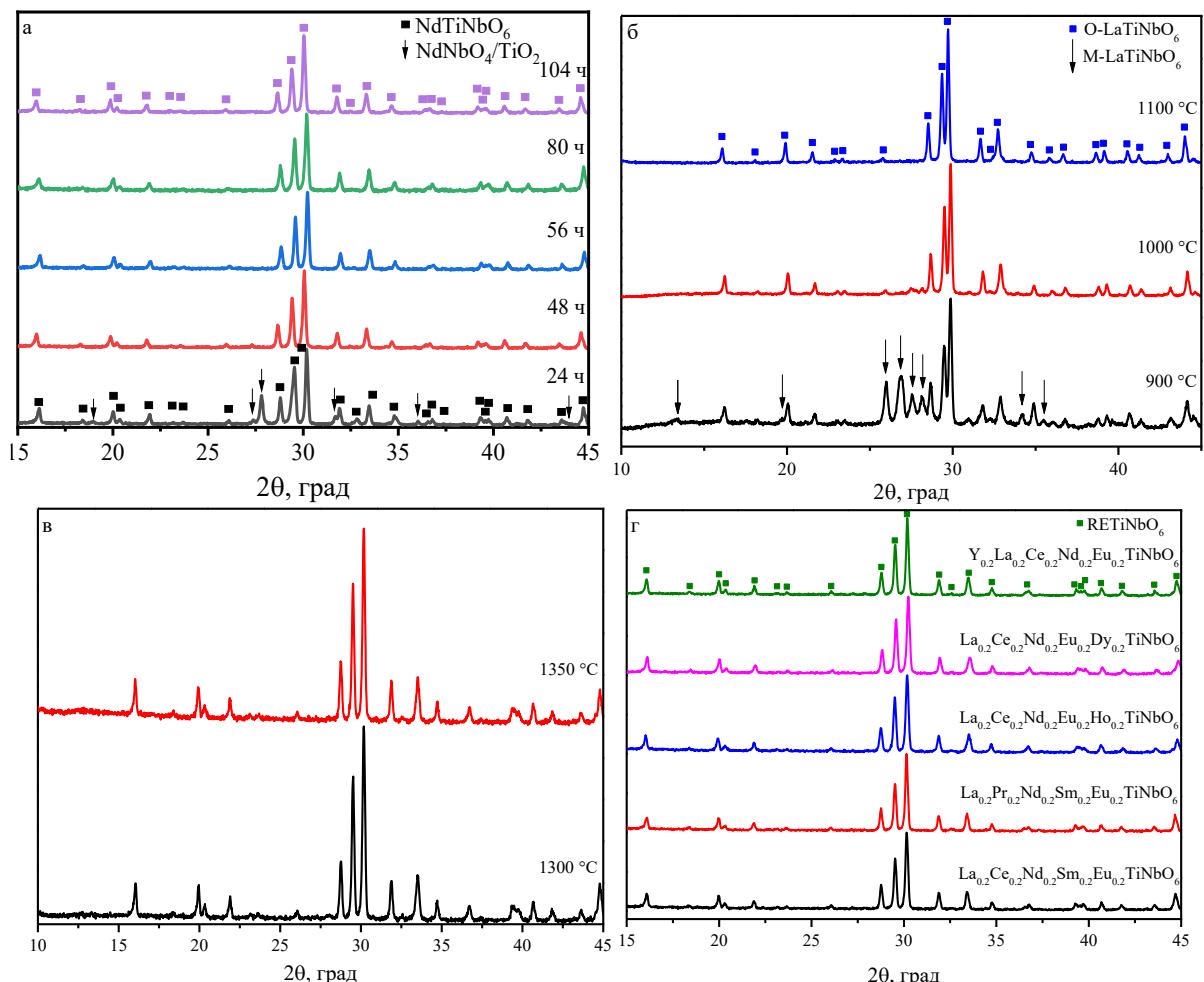


Рис. 2.7. Дифрактограммы эшинита NdTiNbO_6 , полученного стандартной керамической технологией при различной продолжительности спекания при 1350 °C (а); эшинитов LaTiNbO_6 и $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})\text{TiNbO}_6$, полученных методом пиролиза при различных температурах спекания (б-в) и эшинитов различного состава, полученных методом пиролиза при температуре спекания 1300–1350 °C (г)

Установлено (см. рисунок 2.7б), что при 900 °C наблюдаются ромбическая и моноклинная модификации и полупродукты (ниобаты лантана и оксида титана). При 1000–1100 °C доминирует ромбическая фаза и полупродукты ниобата лантана и оксида титана. Увеличение длительности конечного отжига до 24 ч при 1100 °C приводит к получению однофазного продукта. Таким

образом, в ходе синтеза наблюдается образование метастабильной при данных условиях моноклинной фазы, которая при дальнейших отжигах переходит в стабильную ромбическую фазу, что схоже с поведением титано-ниобатов, кристаллизующихся в структуре эвксенита, образование которых идёт через стадию метастабильной эшинитовой фазы [Комков, 1972].

С использованием выбранного оптимального температурного режима и его длительности получены двойные твердые растворы состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($RE=$ Ce, La, Nd; $M=$ Ca, Sr) и мультиредкоземельные соединения. Установлено, что область твердых растворов ограничена концентрацией допанта $0 \leq x \leq 0.20$. При $x = 0.25$ независимо от режима отжига зафиксирована примесная фаза $RENbO_4$. Данная граница области существования твердых растворов (20% иона-заместителя) типична для семейства эшинитов [Zhang, Zuo, 2017; Zhang, Zuo, 2018]. Увеличение температуры ведет к плавлению образца. Вследствие этого бинарные твердые растворы рассмотрены далее в диапазоне x от 0 до 0.20. Образцы серии $La_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ независимо от режимов отжигов содержат примеси ниобатов стронция, т.е. формирования твердых растворов при $0.05 \leq x$ не наблюдается, хотя твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ существуют до $x \leq 0.20$. Данное явление вероятно связано с показанным выше формированием промежуточной моноклинной фазы, в которую в случае La-эшинита может быть затруднено вхождение стронция. Поэтому далее эту серию $La_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ не рассматривали.

Поскольку для лантановых эшинитов характерна стабилизация моноклинной модификации при отжигах выше 1300 °C, схожие эффекты могли бы наблюдаться для La-содержащих мультиредкоземельных эшинитов. Для оценки их стабильности были проведены отжиги при 1300 и 1350 °C в течение 24 ч (см. рисунок 2.7в). Значимых изменений в фазовом составе не установлено, что говорит о минимальном влиянии лантана на фазовое равновесие в данных образцах.

Таким образом был получен ряд соединения с кристаллической структурой эшинита (см. рисунок 2.6 и приложение Б таблицу Б.3). Из них, по предварительной оценке, однофазными получились 35 образцов (6 моно- и 9 мультиредкоземельных титано-ниобатов, 20 бинарных твердых растворов состава $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$). Многофазные образцы в дальнейшем не анализировались. Полученные образцы кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*. На рисунке 2.7г представлены дифрактограммы ряда мультиредкоземельных титано-ниобатов. Показано, что результаты синтеза методом пиролиза воспроизводимы при многократном повторении и универсальны по отношению к эшинитам, содержащим различные РЗЭ.

Для получения керамических образцов однофазный образец смешивали с поливиниловым спиртом в агатовой ступке и тщательно перетирали. Затем данную смесь прессовали в круглой прессформе с усилием в 3 тонны. Керамическую брикет (таблетку) диаметром ~10 мм спекали при температуре конечного отжига в течение 8 ч.

2.4.4. Элементный состав и морфология

Изучены морфологические особенности полученных порошков и керамики, а также карты элементного распределения. Для примера на рисунке 2.8 представлены типичные SE-изображения и карты распределения интенсивностей элементов для керамики состава NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_6$, полученных керамической технологией; наблюдаются зерна керамики различной формы, размерами $\sim 1\text{--}10$ мкм. На картах фиксируются незначительные области, обогащённые Ca и Ti. Данные зерна, с одной стороны, могут относиться к ромбической фазе, в которой реализовалось неравномерное распределение допанта вследствие затрудненной диффузии при использовании стандартной керамической технологии синтеза. С другой стороны, повышенное содержание Ca может свидетельствовать о принадлежности данных зерен моноклинной фазе, следы которой зафиксированы при полнопрофильном уточнении дифракционных данных (см. главу 4). Причина этого заключается в том, что в высокотемпературной моноклинной фазе пределы растворимости замещающих ионов может отличаться от таковых в ромбической фазе.

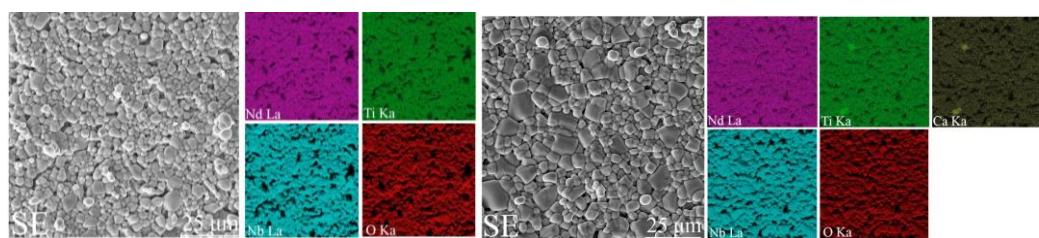


Рис. 2.8. SE-изображение керамик NdTiNbO_6 (слева) и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_6$ (справа), полученных стандартной керамической технологией, и карты распределения элементов

Образцы керамики, полученные из порошков, синтезированных методом пиролиза, характеризуются наличием округлых зерен размером от 1 до 2 мкм (см. рисунок 2.9 и приложение А рисунок А.2). Для большинства твердых растворов наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности образца; для некоторых фиксируются незначительные области, обогащённые Ca и Ti. Вероятная причина может быть также связана с появлением моноклинной фазы. Для мультиредкоземельных составов (см. рисунок 2.10 и приложение А рисунок А.3) наблюдаются агломерации зерен, что может быть связано с более дефектной поверхностью, обусловленной локальными структурными искажениями, и/или более неравномерным распределением поверхностных зарядов. Элементное распределение равномерное для всех образцов.

Химический состав всех порошков однофазных образцов рассчитан из определенных методами РФЛА концентраций оксидов металлов. В таблице 2.3 приведены экспериментальные формулы соединений, которые близки к теоретическим, отражая надежность используемой технологии синтеза и полную стехиометрию всех синтезируемых компонентов.

Таблица 2.3. Химический состав образцов со структурой эшинита.

Образец	Экспериментальная формула
LaTiNbO ₆	La _{1.12±0.20} Ti _{0.96±0.10} Nb _{0.96±0.09} O ₆
CeTiNbO ₆	Ce _{1.05±0.20} Ti _{1.00±0.10} Nb _{0.97±0.09} O ₆
PrTiNbO ₆	Pr _{1.08±0.20} Ti _{0.98±0.10} Nb _{0.96±0.09} O ₆
NdTiNbO ₆	Nd _{1.11±0.20} Ti _{0.98±0.10} Nb _{0.95±0.09} O ₆
SmTiNbO ₆	Sm _{0.97±0.20} Ti _{1.00±0.10} Nb _{1.02±0.09} O ₆
EuTiNbO ₆	Eu _{1.12±0.20} Ti _{0.99±0.10} Nb _{0.93±0.09} O ₆
La _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	La _{1.09±0.21} Ca _{0.05±0.03} Ti _{0.91±0.09} Nb _{1.00±0.10} O ₆
La _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	La _{1.06±0.20} Ca _{0.11±0.03} Ti _{0.89±0.10} Nb _{1.01±0.09} O ₆
La _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	La _{0.99±0.20} Ca _{0.15±0.03} Ti _{0.82±0.09} Nb _{1.09±0.09} O ₆
La _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	La _{0.90±0.20} Ca _{0.21±0.03} Ti _{0.77±0.09} Nb _{1.16±0.10} O ₆
Nd _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	Nd _{1.04±0.20} Ca _{0.05±0.03} Ti _{0.89±0.09} Nb _{0.96±0.10} O ₆
Nd _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	Nd _{0.99±0.20} Ca _{0.09±0.03} Ti _{0.84±0.10} Nb _{1.10±0.09} O ₆
Nd _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	Nd _{0.92±0.20} Ca _{0.12±0.03} Ti _{0.76±0.09} Nb _{1.09±0.09} O ₆
Nd _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	Nd _{0.90±0.20} Ca _{0.17±0.03} Ti _{0.73±0.09} Nb _{1.11±0.10} O ₆
Nd _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	Nd _{1.01±0.20} Sr _{0.05±0.03} Ti _{0.92±0.09} Nb _{1.04±0.10} O ₆
Nd _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	Nd _{0.97±0.20} Sr _{0.10±0.03} Ti _{0.90±0.09} Nb _{1.06±0.10} O ₆
Nd _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	Nd _{0.91±0.20} Sr _{0.15±0.03} Ti _{0.86±0.09} Nb _{1.11±0.10} O ₆
Nd _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	Nd _{0.86±0.20} Sr _{0.20±0.03} Ti _{0.81±0.09} Nb _{1.15±0.10} O ₆
Ce _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	Ce _{1.03±0.21} Ca _{0.05±0.03} Ti _{0.92±0.09} Nb _{1.02±0.10} O ₆
Ce _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	Ce _{1.01±0.21} Ca _{0.09±0.03} Ti _{0.89±0.09} Nb _{1.04±0.10} O ₆
Ce _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	Ce _{0.93±0.21} Ca _{0.14±0.03} Ti _{0.86±0.09} Nb _{1.10±0.10} O ₆
Ce _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	Ce _{0.87±0.21} Ca _{0.21±0.03} Ti _{0.81±0.09} Nb _{1.15±0.10} O ₆
Ce _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	Ce _{1.04±0.21} Sr _{0.05±0.03} Ti _{0.95±0.09} Nb _{0.99±0.10} O ₆
Ce _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	Ce _{0.97±0.21} Sr _{0.10±0.03} Ti _{0.90±0.09} Nb _{1.05±0.10} O ₆
Ce _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	Ce _{0.90±0.21} Sr _{0.15±0.03} Ti _{0.86±0.09} Nb _{1.12±0.10} O ₆
Ce _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	Ce _{0.87±0.21} Sr _{0.21±0.03} Ti _{0.81±0.09} Nb _{1.15±0.10} O ₆
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.20±0.06} Ce _{0.26±0.06} Nd _{0.26±0.06} Sm _{0.25±0.06} Eu _{0.24±0.06} Ti _{0.94±0.09} Nb _{0.92±0.10} O ₆
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.20±0.06} Pr _{0.26±0.06} Nd _{0.21±0.06} Sm _{0.26±0.06} Eu _{0.26±0.06} Ti _{0.95±0.09} Nb _{0.93±0.10} O ₆
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.18±0.06} Ce _{0.19±0.06} Nd _{0.26±0.06} Ho _{0.26±0.06} Eu _{0.26±0.06} Ti _{0.96±0.09} Nb _{0.94±0.10} O ₆
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.20±0.06} Ce _{0.25±0.06} Nd _{0.25±0.06} Dy _{0.24±0.06} Eu _{0.24±0.06} Ti _{0.96±0.09} Nb _{0.93±0.10} O ₆
(Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	Y _{0.21±0.06} La _{0.19±0.06} Ce _{0.20±0.06} Nd _{0.24±0.06} Eu _{0.22±0.06} Ti _{0.99±0.09} Nb _{0.97±0.10} O ₆
(Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	Ce _{0.22±0.06} Pr _{0.19±0.06} Nd _{0.20±0.06} Sm _{0.24±0.06} Eu _{0.24±0.06} Ti _{0.96±0.09} Nb _{0.98±0.10} O ₆
(Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆	Y _{0.20±0.06} La _{0.23±0.06} Pr _{0.25±0.06} Nd _{0.22±0.06} Sm _{0.20±0.06} Ti _{0.97±0.09} Nb _{0.97±0.10} O ₆
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.22±0.06} Ce _{0.21±0.06} Nd _{0.23±0.06} Er _{0.22±0.06} Eu _{0.22±0.06} Ti _{0.97±0.09} Nb _{0.97±0.10} O ₆
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	La _{0.19±0.06} Pr _{0.24±0.06} Nd _{0.21±0.06} Sm _{0.24±0.06} Dy _{0.23±0.06} Ti _{0.95±0.09} Nb _{0.97±0.10} O ₆

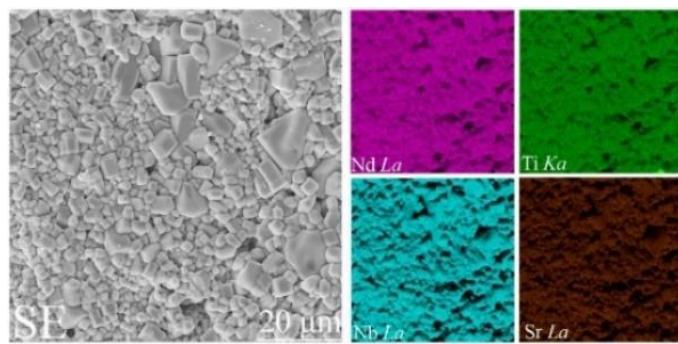


Рис. 2.9. SE-изображение керамики $\text{Nd}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$, полученной методом пиролиза, и карты распределения элементов

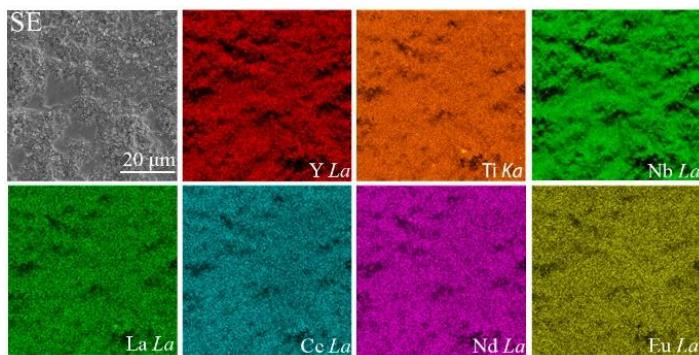


Рис. 2.10. SE-изображение керамики $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ и карты распределения элементов

2.5. Выводы

1. Отработаны и запатентованы методики синтеза ряда моно- и мультиредкоземельных железных гранатов. Выполнено сопоставление свойств соединений, полученных с использованием трех различных методик синтеза - керамической, пиролиза жидких прекурсоров и соосаждения. Показано, что метод глицин-нитратного пиролиза оптимален по временным и материальным затратам и удовлетворяет всем требованиям к чистоте продуктов реакции, в том числе мультиредкоземельных за счет простой, доступной технологии и смешивания прекурсоров на молекулярном уровне. Всего синтезировано 19 однофазных образцов – 9 моно- и 10 мультиредкоземельных. Образцы кристаллизуются в структуре граната, за исключением составов $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, последние имеют многофазный состав независимо от типа синтеза и условий отжига.

2. Для получения соединений эшинитового типа отработана керамическая технология синтеза, а также оптимизирована для данного семейства методика карбамидного пиролиза, превосходящая керамическую технологию за счет минимизации временных затрат (32 ч отжигов при методике карбамидного пиролиза и 80 ч отжигов при керамическом синтезе). Большинство полученных титано-ниобатов РЗЭ имеют ромбическую структуру эшинита (O -фаза, пр.гр. $Pnma$). Всего синтезировано 39 однофазных образцов - 20 бинарных твердых растворов состава $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, 6 моно- и 9 мультиредкоземельных. Установлено, что введение La (в

концентрации до 20%) в мультиредкоземельные титано-ниобаты не оказывает значимого влияния на стабилизацию моноклинной фазы даже при отжигах выше 1300 °С. Для твердых растворов низкая концентрация допанта x приводит к образованию образцов со структурой ромбической фазы; высокая концентрация вызывает структурные искажения и увеличивает стабильность высокотемпературной моноклинной фазы. Образцы $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Yb_{0.2})TiNbO_6$, $(Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})TiNbO_6$ и $La_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$ многофазны независимо от режима синтеза и условий отжига.

3. Близость теоретического и экспериментального состава всех полученных соединений со структурой граната и эшинита подтверждена данными РФЛА и ЭЗМА. Для всех образцов, полученных по методикам с жидкими прекурсорами типичны зерна размером 1–2 мкм; для образцов, полученных по керамической технологии – 1–10 мкм. У мультиредкоземельных соединений фиксируется большая агломерация зерен по сравнению с таковой в моноредкоземельных составах. Элементное СЭМ-картирование подтвердило гомогенность порошков и керамики для образцов, полученных методом пиролиза, в том числе мультиредкоземельных. У гранатов, полученных методом соосаждения, наблюдаются неоднородности распределения элементов, в результате чего метод был исключен из числа рабочих.

Глава 3. Структурные особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость моно- и мультиредкоземельных синтетических гранатов

В главе 3 представлены результаты исследования особенностей структуры, оптических свойств, колебательных и мессбауэровских характеристик моно- и мультиредкоземельных гранатов; приведены результаты моделирования их структуры и свойств с использованием полуэмпирических и первопринципных расчетов; представлены результаты исследования температурной динамики изменения электрофизических характеристик соединений по данным импедансной спектроскопии; проанализированы закономерности изменения электропроводящих и диэлектрических характеристик в зависимости от состава соединений.

3.1 Структурные особенности

Параметры элементарной ячейки a синтезированных гранатов и значения их плотности представлены в приложении Б в таблице Б.4. Для всех образцов значения экспериментальной плотности керамики с учетом закрытых пор близки к теоретической рентгеновской плотности; различия не превышают 4%; параметры a моноредкоземельных гранатов близки к таковым, полученным в работе [Espinosa et al., 1962]. Известно, что параметр элементарной ячейки a железо-редкоземельных гранатов коррелирует с ионным радиусом РЗЭ. На рисунке 2.2 представлены вариации средних значений ионных радиусов \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции структуры мультиредкоземельных гранатов, вычисленные как:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^5 R_i}{5}, \quad (3.1)$$

где R_i – радиусы РЗЭ в додекаэдре, согласно [Shannon, 1976]. На рисунке 3.1 видно, что для всех моно- и мультиредкоземельных гранатов характерна линейная зависимость параметра элементарной ячейки от среднего значения \bar{R} , что отражает влияние размера ионов РЗЭ на структурные параметры и указывает на отсутствие принципиальных изменений в структуре при мультиредкоземельном замещении.

В работе [Espinosa et al., 1962] показано, что радиус РЗЭ, меньший или равный 1.079 Å, является лимитирующим фактором при образовании соединений со структурой железо-редкоземельного граната, полученного в условиях атмосферного давления. Схожая закономерность наблюдается и для мультиредкоземельных гранатов: три образца $(Y_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ из исследованных тринадцати, характеризующиеся средним ионным радиусом \bar{R} элементов 1.087, 1.057 и 1.058 Å, соответственно, не удавалось получить однофазными, несмотря на варьирование методов и условий синтеза. Таким образом, экспериментально установлено, что максимальный средний радиус \bar{R} , равный 1.055 Å, при котором формировались образцы со структурой граната, характерен для $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (таблица Б.4 приложения Б).

Заметим, что эмпирически установленному ограничению $\bar{R} \leq 1.055 \text{ \AA}$ отвечают также средние ионные радиусы двух мультиредкоземельных гранатов, исследованных в работе [Dabrowa et al., 2021].

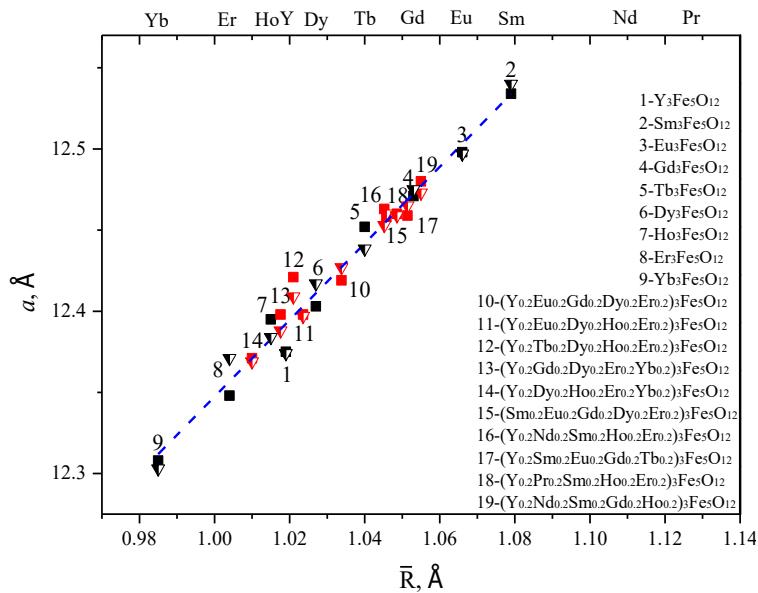


Рис. 3.1. Зависимость экспериментального и расчетного значений параметра элементарной ячейки a mono- и мультиредкоземельных гранатов (черные и красные знаки) от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры (квадраты – эксперимент, треугольники – расчет; для мультиредкоземельных гранатов – авторские данные; для моноредкоземельных – согласно [Tovstopyat et al., 2023])

Таким образом, если \bar{R} входящих РЗЭ меньше 1.055 \AA , то формируется фаза граната, если больше 1.057 \AA , то образец многофазный и формируются фазы ортоферрита и оксида железа. Область между 1.055 и 1.057 \AA остается дискуссионной и требует дополнительных экспериментов. Данное эмпирическое правило не применимо для моноредкоземельных гранатов (для последних граничное значение составляет 1.079 \AA и соответствует составу $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и метастабильных гранатов, синтезированных при высоком давлении [Cho et al., 1997, Guo et al., 2011]. В случае мультиредкоземельных гранатов лимитирующий геометрический фактор (1.055 \AA) более жесткий по сравнению с моноредкоземельными составами в силу более значимых локальных искажений кристаллической структуры мультиредкоземельных образцов (см. ниже).

Следуя работе [Dipro, Vecchio, 2021], выполнены оценки конфигурационной энтропии гранатов на основе следующего соотношения:

$$S_{\text{конф}} = \frac{-R \sum_S \sum_i a^S x_i^S \ln(x_i^S)}{\sum_S a^S}, \quad (3.2)$$

где a^S – число позиций в S подрешетке, x_i^S – степень заселенности позиции, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314 \text{ Дж/(моль\cdotК)}$). Для мультиредкоземельных гранатов значение конфигурационной энтропии составляет $0.24R$. Для ответа на вопрос, относятся ли эти

соединения к высокоэнтропийным, использованы оценки значения параметра EM [Dippo, Vecchio, 2021]:

$$EM = \frac{S_{\text{на моль атомов}}^{\text{конф}}}{R} \bullet L, \quad (3.3)$$

где L – количество подрешеток в соединении. Значение EM для изученных нами гранатов составляет 0.72, что свидетельствует о низком ($EM < 1$) значении конфигурационной энтропии соединений, т.е. синтезированные мультиредкоземельные гранаты не могут быть отнесены к классу высокоэнтропийных соединений. Несмотря на большое разнообразие РЗЭ в составе, их введение проводится только в одну из трех подрешеток граната. Таким образом образование железо-мультиредкоземельных гранатов определяется традиционными правилами изоморфизма, а не высокой конфигурационной энтропией.

3.1.1 Уточнение структуры методом Ритвельда

Методом Ритвельда выполнено уточнение с использованием данных рентгеновской порошковой дифракции кристаллической структуры синтезированных гранатов. В качестве стартовой модели использовался гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ кубической сингонии [Rodic et al., 1999]. Структурные параметры моноредкоземельных составов $RE_3Fe_5O_{12}$ согласуются с ранними исследованиями, для мультиредкоземельных выявлены расхождения со стартовой моделью. В ходе уточнения было установлено, что происходит смещение атома железа в октаэдрическом окружении и, как следствие, изменение позиции железа $Fe2$ (16a) на (96h) с соответствующим снижением заселённости и увеличением параметров B_{iso} железа и координированных атомов кислорода. Были проверены тетрагональные [Hock et al., 1991] и ромбоэдрические [Rodic et al., 1999] структурные модели, однако они не дали существенных улучшений в расчетах, вследствие чего были отклонены. В конечном варианте для мультиредкоземельных гранатов уточнение велось в рамках кубической структуры с сохранением позиций РЗЭ элемента (24c) и позиции тетраэдрически координированного железа $Fe1$ (24d) и варьированием позиций железа $Fe2$ (96h) и кислорода O (96h). Конечные параметры уточнения координат атомов $Fe2$ и O приведены в приложении Б таблице Б.5, для примера на рисунке 3.2 представлена дифрактограмма мультиредкоземельного граната $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Октаэдрическая позиция $Fe2$ (16a) расщепляется на шесть близких позиций 96h (см. рисунок 3.3).

Таким образом в кристаллической структуре мультиредкоземельного граната возникает искаженный октаэдр FeO_6 и слабо искажённый тетраэдр FeO_4 . Данные искажения могут влиять на характеристики соединения – его электропроводность, диэлектрические параметры и магнитную восприимчивость. Полученные результаты согласуются с результатами работы [Dabrowa et al., 2021], в которой по данным рамановской и мессбауэровской спектроскопии показано, что полиэдры FeO_6 и FeO_4 искажены в мультиредкоземельных гранатах состава

$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Также по результатам уточнения структуры показано, что в мультиредкоземельных гранатах, как и в моноредкоземельных додекаэдры REO_8 включают по 4 коротких и 4 длинных связи (см. рисунок 3.3в), однако разница длин связей $RE-O$ (короткой и длинной) более существенна, чем в железоредкоземельных $RE_3Fe_5O_{12}$ соединениях. Степень заполнения позиции РЗЭ находится в соответствии с химической формулой соединения.

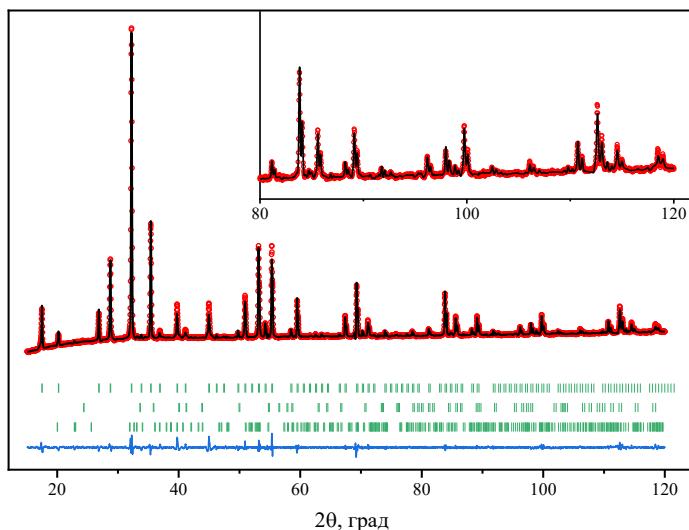


Рис. 3.2. Дифрактограмма образца $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, уточненная методом Ритвельда. Параметры уточнения $Rw=16.3$; $Rp=10.00$; $Rex=9.04$; $RF=3.93$, $\chi^2=1.23$), красные точки – экспериментальные данные, линия – рассчитанный профиль, синяя линия – отклонение экспериментальных данных от рассчитанных, зеленые метки – пики на дифрактограмме. Врезка – фрагмент дифрактограммы на больших углах.

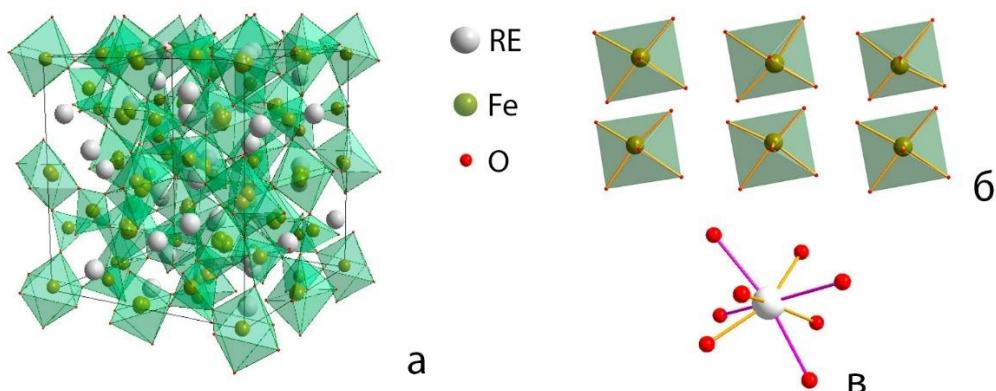


Рис. 3.3. Общий вид кристаллической структуры $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ после уточнения методом Ритвельда (а), шесть различных типов октаэдров FeO_6 (б) и додекаэдр REO_8 (в; длина желтой и розовой связи - 2.308 и 2.806 Å, соответственно)

3.1.2 Термические характеристики

На рисунке 3.4 представлены типичные ТГ-ДТА кривые для граната $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Для всех составов в интервале температур 30–450 °C

фиксируются незначительные потери массы, по-видимому, связанные с испарением воды; потери составляют не более 0.30 %. Отмечено, что потери воды происходят в две стадии, что отчетливо фиксируется на кривых ДТГ и ДТА в виде эндотермических реакций с минимумами при ~ 100 и $\sim 250\text{--}300$ $^{\circ}\text{C}$; при дальнейшем нагревании до 1300 $^{\circ}\text{C}$ термических эффектов и потеря массы не наблюдается. Потери воды не воспроизводимы; они наблюдаются только при первом цикле нагрева. Описанные результаты по ТГ-ДТА характерны для всех синтезированных образцов граната.

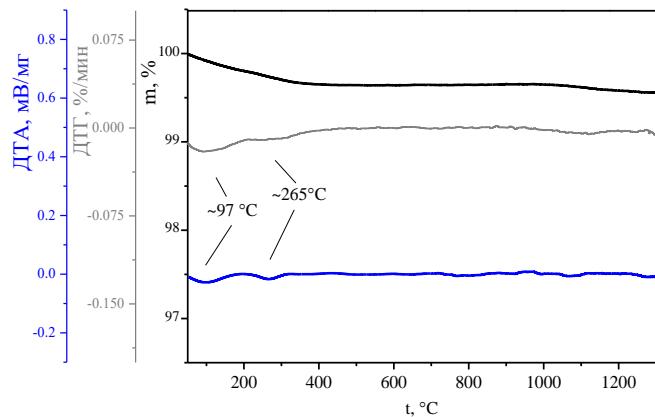


Рис. 3.4. ТГ-ДТА данные для граната $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Для керамических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ значения КТР, определенные методом дилатометрии, составляют $10.20 \cdot 10^{-6}$ и $11.07 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} , соответственно, т.е. фиксируется незначительное различие КТР для железо-иттриевого и железомультиредкоземельного граната. Данные согласуются с таковыми, представленными в работе [Dabrowa et al., 2021].

3.1.3 Мессбауэровские спектры

Мессбауэровские спектры получены для образца $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, на рисунке 3.5а представлен типичный спектр образца, содержащий 512 точек. За время накопления, составляющее до 5 недель, достигнутое отношение сигнал/шум в спектре на 4096 точек составляло не более 10 вследствие резонансного поглощения излучения РЗЭ и недостаточной статистики из-за ограниченного времени накопления, использовалось преобразование спектра сложением статистики в спектр на 512 точек. Он представляет из себя суперпозицию нескольких секстетов линий от магнитоупорядоченной фазы. На рисунке 3.5б представлены результаты расчёта распределения (плотности вероятности) в спектре значений сверхтонкого магнитного поля $P(H)$ секстетов линий, выполненного по программе DISTRI_M; полученные в результате расчета начальные параметры секстетов использовались для разложения суперпозиционных спектров на отдельные секстеты; форма секстетов принималась лоренцево-гауссовой.

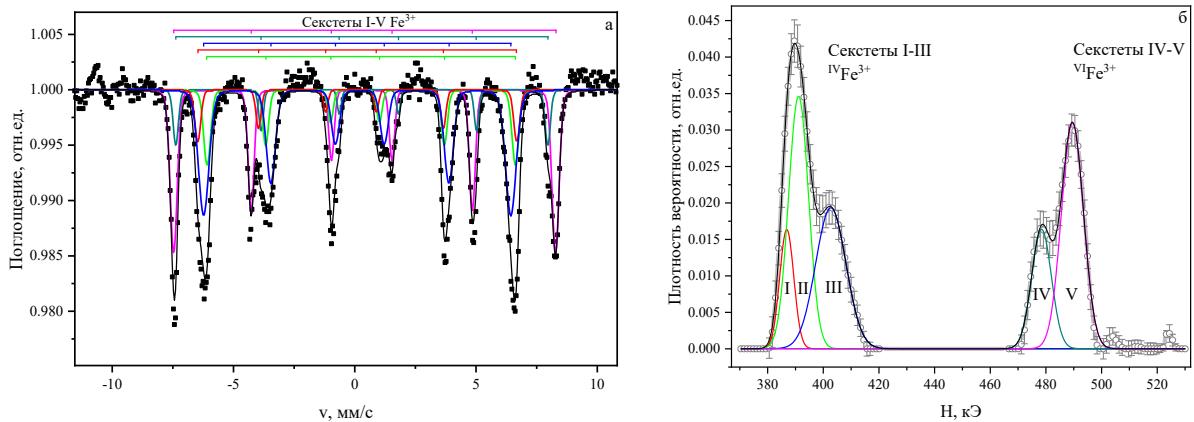


Рис.3.5. Мессбауэровский спектр граната $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и его разложение на секстеты I-V (значение $\chi^2=2.28$) (а); расчетная функция распределения - плотность вероятности $P(H)$ в спектре с разложением на вклады, соответствующие секстетам I-V (б)

В спектре образца $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ выделяется как минимум пять (I-V) секстетов линий лоренц-гауссовой формы с отношением вкладов Лоренц/Гаусс=0.19(3), образующих два подспектра от ионов Fe^{3+} (см. рисунок 3.5а-б) в двух неэквивалентных позициях структуры. Значения сверхтонкого поля H , изомерного сдвига IS относительно металлического Fe, квадрупольного расщепления QS и площади S представлены в приложении Б в таблице Б.6. Согласно предыдущим исследованиям [Varouti et al., 2020] секстеты с пониженным значением сверхтонкого магнитного поля приписываются тетраэдрически координированному Fe^{3+} , в то время секстеты с повышенным - октаэдрически координированному. В спектре образца $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ ионам Fe^{3+} в октаэдрах соответствует два секстета, а ионам Fe^{3+} в тетраэдрах - три; экспериментальное соотношение Fe^{3+} в этих позициях, оцененное по площадям соответствующих секстетов, составляет $^{VI}Fe^{3+}/^{IV}Fe^{3+} = (12.7+28.3)/(32.1+17.1+10.0) = 2/3$, т.е. близко к таковому для железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$. Отмечено, что спектральные линии первого из тетраэдрических секстетов значительно уширены; на основании чего можно предположить, что в спектральной области $^{IV}Fe^{3+}$ может быть разрешен еще один четвертый секстет, имеющий близкие значения H , IS и QS, но разные углы между осью z градиента электрического поля на ядрах железа и направлением намагничивания [Varouti et al., 2020]. Однако выделение отмеченного четвертого секстета остается под вопросом из-за низкого отношения сигнал/шум в спектре, который удается достичь в эксперименте.

В приложении А на рисунке А.4а-б представлены данные по вариациям сверхтонкого поля H и изомерного сдвига IS низкополевого секстета от ионов Fe^{3+} в тетраэдрической позиции в зависимости от массы РЗЭ для различных моно- и мультиредкоземельных гранатов согласно авторских и литературных данных [Lataifeh et al., 1999; Vandormael et al., 2001; Long et al., 2016; Mohaidat et al., 2017; Dabrowa et al., 2021]. Видно, что с ростом массы РЗЭ (уменьшением его

ионного радиуса) как для моно-, так и для мультиредкоземельных гранатов значение H несколько возрастает, а величина IS напротив незначительно уменьшается. При этом параметры H и IS для составов $Y_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ несколько отклоняются от указанного тренда. В приложении А на рисунке А.4в-г представлены также данные по соотношению средних значений H и IS ионов Fe^{3+} в окта- и тетраэдрической позициях гранатов различного состава; полученные нами данные по значениям H и IS для $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ согласуются с таковыми, полученными для моноредкоземельных гранатов, таким образом «модификация» гранатов с помощью мультиредкоземельного замещения не вызывает значимых изменений параметров мессбауэровских спектров, т.е. существенных изменений характеристик тетра- и октаэдрических позиций ионов Fe^{3+} не фиксируется. Тем не менее, уточнение структуры по данным рентгеновской дифракции выявило искажения полизэдов железа и незначительное смещение его положения. Представляется, что в связи с достаточно низким отношением сигнал/шум в мессбауэровском спектре $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, несмотря на большую (более 35 суток) длительность его накопления, нам не удалось уточнить особенности позиций структуры, в которых расположены ионы $^{VI}Fe^{3+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ в этом мультиредкоземельном гранате, по сравнению с моноредкоземельными.

3.2 Данные модельных полуэмпирических расчетов

Ранее в работе [Tovstopyat et al., 2023] с использованием разработанного согласованного набора межатомных потенциалов рассчитаны структурные и термодинамические параметры твердых растворов галлатов, ферритов и алюминатов РЗЭ со структурой граната, в том числе серии железо-редкоземельных гранатов $RE_3Fe_5O_{12}$ (где $RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tb, Er, Tm, Yb, Lu$) и серии твердых растворов $(RE_{1-x}RE_{2x})_3Fe_5O_{12}$ (где $RE1, RE2 = Gd, Nd; Ho, Er; Gd, Eu; Ho, Lu; Eu, Lu; Ho, Tm; Ho, Yb$) с различным соотношением $RE1$ и $RE2$. Авторами выполнены оценки энергии точечных дефектов кристаллических структур и получены концентрационные зависимости термодинамических параметров от состава для системы $(Nd, Gd)_3Ga_5O_{12}$.

Аналогичные расчеты в качестве тестовых с использованием приведенного в цитированной работе набора межатомных потенциалов проведены нами для синтезированных мультиредкоземельных гранатов $(RE_{1.02}RE_{2.02}RE_{3.02}RE_{4.02}RE_{5.02})_3Fe_5O_{12}$; расчеты выполнялись в программе GULP 3.0.1; заряды ионов RE, Fe и O приняты равными 1.8, 1.8 и -1.2 e_0 , следуя работе [Tovstopyat et al., 2023]; программа Binar применялась для моделирования твердого раствора с размером ячейки 2x2x2. Рассчитанные значения совпадали с результатами цитированной работы, подтверждая верность выбранной методики расчета, что позволило использовать данный набор межатомных потенциалов для моделирования железо-мультиредкоземельных гранатов; полученные значения параметра элементарной ячейки и

энтропии представлены в приложении Б в таблице Б.7. Близость расчетных (в отрелаксированной структуре) и экспериментальных значений параметров ячейки железо-мультиредкоземельных гранатов свидетельствует об адекватности использованной модели расчета и о корректности использованного набора межатомных потенциалов.

На рисунке 3.6 представлены вариации расчетных длин связей в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции граната, а также соответствующие экспериментальные значения согласно [Weidenborner, 1961; Euler, Bruce, 1965; Dukhovskaya et al., 1973; Hock et al., 1990; Rodic et al., 1999; Bsoul et al., 2019; Zhengyou et al., 2022].

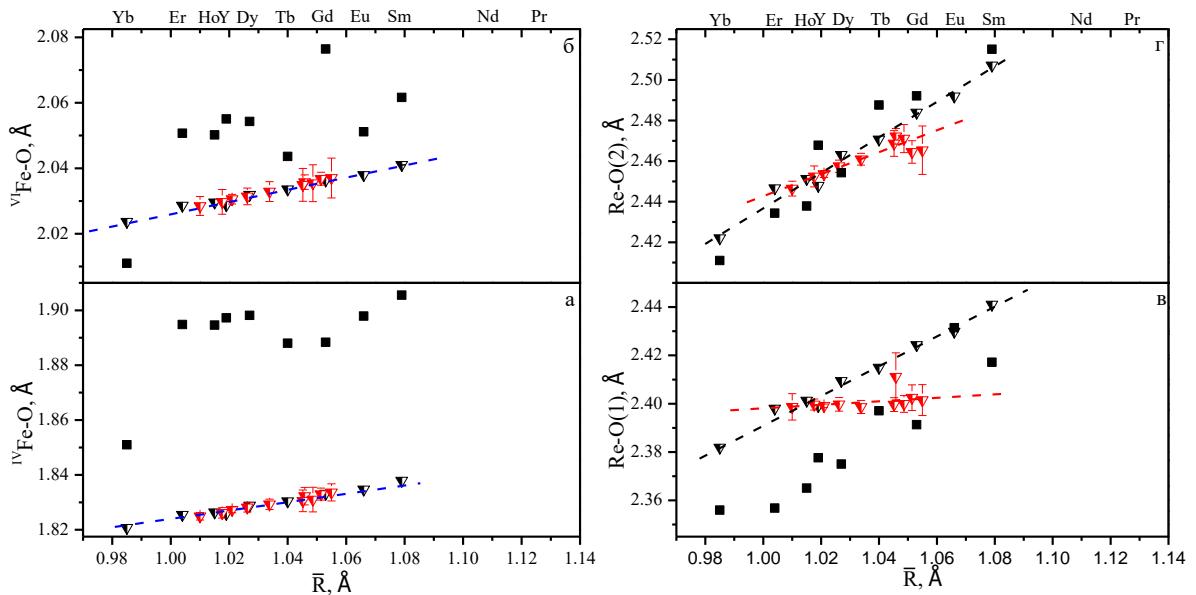


Рис. 3.6. Расчетные и экспериментальные значения межатомных расстояний в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры моно- и мультиредкоземельных гранатов (черные и красные знаки, соответственно; квадраты – эксперимент; треугольники – расчет)

Наблюдаются различные тренды изменения длины связей: для моноредкоземельных соединений тренды линейны, и разница длины короткой и длинной связи составляет $\sim 10\%$, в то время как для мультиредкоземельных соединений додекаэдр РЗЭ сильно искажен, и разница в длинах связей существенно выше. Для отрелаксированной структуры фиксируются два различных тренда изменения длины коротких и длинных связей РЗЭ–О с ростом ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре – линейное увеличение и практически неизменность, что иллюстрирует влияние мультиредкоземельного замещения.

На рисунке 3.7а представлено соотношение расчетного значения колебательной энтропии и ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре. Фиксируется линейная зависимость как для моно-, так и для мультиредкоземельных гранатов, причем для первых абсолютные значения энтропии несколько выше. Мультиредкоземельный гранат состава $(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ отклоняется от общей линейной зависимости, по-видимому, вследствие отсутствия в его

додекаэдрической подрешетке элемента Y. Для мультиредкоземельных гранатов выполнено сравнение расчётного значения энтропии S со средневзвешенным значением S_{cp} , рассчитанным из значений соответствующих моноредкоземельных образцов. Установлено, что величина S_{cp} выше S в пределах 1 Дж/моль•К, что составляет менее 0.3%. Таким образом, с учетом конфигурационного вклада, мультиредкоземельные гранаты имеют энтропийные характеристики, схожие с моноредкоземельными. Близость S и S_{cp} иллюстрирует «равнозначное» влияние каждого иона РЗЭ в мультиредкоземельном гранате на колебательную энтропию, в частности присутствие Y в структуре приводит к снижению энтропии. В свете сказанного сдвиг тренда Y-содержащих мультиредкоземельных гранатов параллельно общему тренду для моноредкоземельных образцов закономерен.

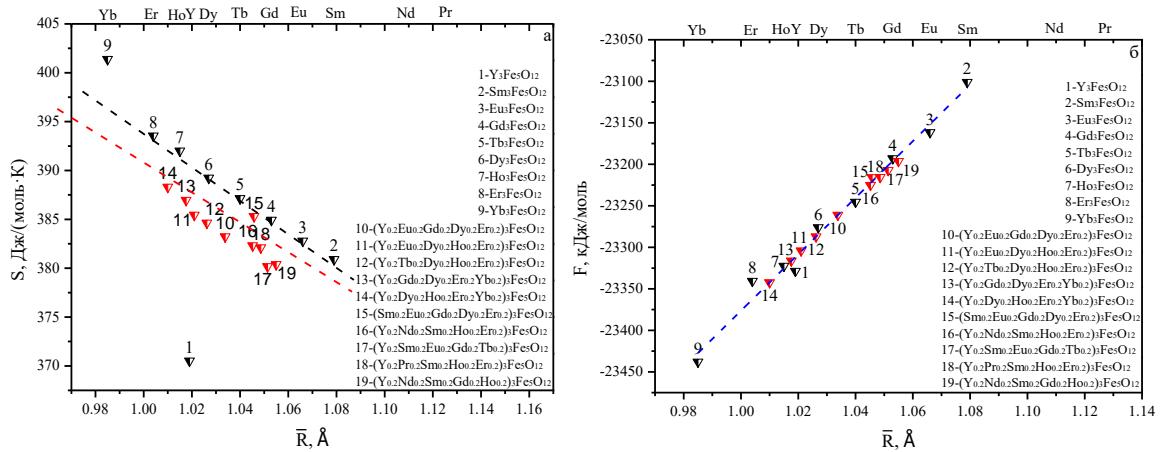


Рис. 3.7. Зависимости энтропии (а) и свободной энергии Гельмгольца (б), полученных по данным полуэмпирического моделирования гранатов, от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры

На рисунке 3.7б представлено соотношение свободной энергии Гельмгольца и ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре; для всех исследованных гранатов фиксируется линейная связь данных величин. Таким образом, свободная энергия Гельмгольца для мультиредкоземельных гранатов определяется типом и концентрацией входящих в структуру РЗЭ.

Как было отмечено выше, исследованные мультиредкоземельные соединения не могут быть отнесены к классу высокоэнтропийных, поэтому можно ожидать сходство их физических параметров с таковыми у моноредкоземельных. В качестве примера на рисунке 3.8 представлены вариации модуля упругости и модуля сдвига в гранатах; при этом явно фиксируется линейная зависимость модуля упругости от ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре, причем различие свойств моно- и мультиредкоземельных гранатов не носит качественного характера.

Подводя итоги, отметим, что вариации состава РЗЭ как допантов в додекаэдрической позиции мультикомпонентных гранатов открывает возможности для получения материалов с различными функциональными свойствами.

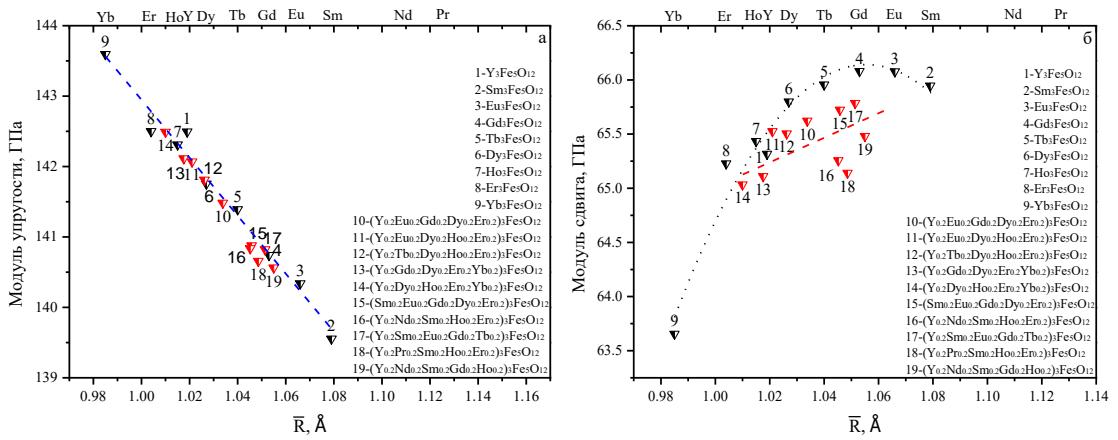


Рис. 3.8. Зависимости модуля упругости (а) и сдвига (б), полученных по данным полуэмпирического моделирования гранатов, от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры

3.3 Рамановская спектроскопия и динамические свойства

В соответствии с симметрийным анализом кристаллической решетки граната, в примитивной ячейке которого находится 80 атомов, возможны 240 колебательных мод. Полное колебательное представление в центре зоны Бриллюэна имеет вид: $\Gamma=3A_{1g}+5A_{1u}+5A_{2g}+5A_{2u}+10E_u+8E_g+16T_{2u}+14T_{2g}+17T_{1u}+14T_{1g}$; однако 55 мод ($5A_{1u}+5A_{2g}+5A_{2u}+10E_u+14T_{1g}+16T_{2u}$) не активны. Таким образом экспериментально в спектрах образцов можно наблюдать 17 T_{1u} активных ИК мод и 25 ($3A_{1g}+8E_g+14T_{2g}$) рамановских.

В приложении Б в таблице Б.8 приведены значения частот раман-активных A_{1g} , E_g , T_{2g} мод, полученных при DFT расчете динамических свойств в центре (точка Γ) зоны Бриллюэна. В цитированной таблице они сопоставлены с полученными нами экспериментальными данными; фиксируется их удовлетворительное согласие, что свидетельствует о корректности значений межатомных расстояний в структуре, использованных при расчете динамических свойств.

В приложении А на рисунке А.5 приведена рассчитанная для состава $Y_3Fe_5O_{12}$ дисперсия фононных ветвей вдоль высокосимметричных точек Γ -Н-Н-Г-Р-Н|Р-Н; аналогичные расчеты выполнены для $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Eu_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$ и $Er_3Fe_5O_{12}$; для них наблюдается близкая дисперсия фононных ветвей; мнимых ветвей не обнаружено, что указывает на динамическую устойчивость соединений.

Для лучшего понимания вклада каждого атома в процесс колебания выполнен расчет плотности фононных состояний; установлено, что для всех составов вследствие их структурного сходства плотности фононных состояний близки. При этом в низкочастотном диапазоне фиксируются некоторые различия, возникающие из-за отклонений в колебательных вкладах

атомов РЗЭ, Fe, и O. Парциальные плотности состояний отражают динамические вклады в частотное распределение, обусловленное различными типами атомов.

В спектрах плотности фононных состояний соединения $RE_3Fe_5O_{12}$ ($RE = Y, Eu, Gd, Dy, Er$) можно выделить следующие закономерности: в диапазоне $0\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ преобладают колебания РЗЭ; в $150\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ преобладает вклад ^{IV}Fe ; диапазон $190\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ характеризуется значимым вкладом ^{VI}Fe в плотность фононного состояния; узкий диапазон $250\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ в равной степени сформирован вкладами ^{VI}Fe и ^{IV}Fe (численные значения границ диапазонов усреднены). В диапазоне от 290 до 470 cm^{-1} фиксируется сильный вклад колебаний O; высокочастотный диапазон $490\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ сформирован в равной степени ^{IV}Fe и состояниями O.

Для соединения $Y_3Fe_5O_{12}$ низкочастотный диапазон до $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ характеризуется смешанным вкладом от состояний Y, ^{VI}Fe и ^{IV}Fe (см. приложение А рисунок A.6). Диапазоны выше 200 cm^{-1} сформированы подобно таковым у моноредкоземельных гранатов.

Для более точного анализа раман-активных колебаний в центре зоны Бриллюэна (Γ) проведен расчет фононной плотности состояний JDOS; его результаты для $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Eu_3Fe_5O_{12}$ представлены на рисунке 3.9. Согласно полученным данным в диапазоне до 250 cm^{-1} наблюдается преимущественный вклад колебаний YO_8 (Y WP 24c) и FeO_4 (^{IV}Fe WP 24d); а в диапазоне $250\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ – вклад тетраэдров FeO_4 . Подобная ситуация типична для всех изученных гранатов, что согласуется с литературными данными [Fechine et al., 2009; Siao et al., 2017; Susneha et al., 2024]. Однозначное подтверждение форм колебаний удалось выполнить путем их визуализации в программном пакете JMOL. В приложении Б в таблице Б.8 представлены данные рамановских спектров для всех изученных нами гранатов.

Обзорные неполяризованные рамановские спектры синтезированных керамических гранатов $RE_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ представлены на рисунке 3.10. Их анализ показал отсутствие линий, которые могли бы быть отнесены к примесным фазам, что согласуется с рентгеноструктурными данными о монофазности проб. Для образцов $RE_3Fe_5O_{12}$ ($RE=Gd, Er, Eu, Dy$) установлено, что с ростом атомной массы РЗЭ пики в области $80\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ испытывают смещение в низкочастотную область, которое на качественном уровне интерпретируется как отражающее увеличение массы; напротив, пики в области $300\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ при этом смещаются в высокочастотную область, что вероятно связано с увеличением силовой постоянной связи ввиду уменьшения постоянной решетки в ряду гранатов $Eu_3Fe_5O_{12} \rightarrow Gd_3Fe_5O_{12} \rightarrow Dy_3Fe_5O_{12} \rightarrow Er_3Fe_5O_{12}$ от 12.498 до 12.348 \AA [Grunberg et al., 1971]. При этом пики в спектрах $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ значительно отклоняются от зависимости, наблюдаемой для $RE_3Fe_5O_{12}$, что обусловлено одновременным влиянием как типа связи катиона (катионов) с лигандами, так и его массы.

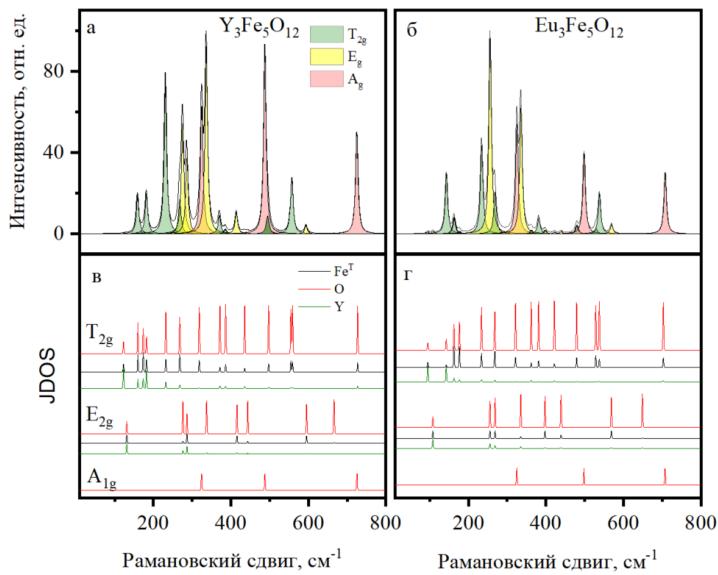


Рис. 3.9. Расчетные фононные спектры образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а-б) и вклады фононных состояний JDOS в центре зоны Бриллюэна (в-г)

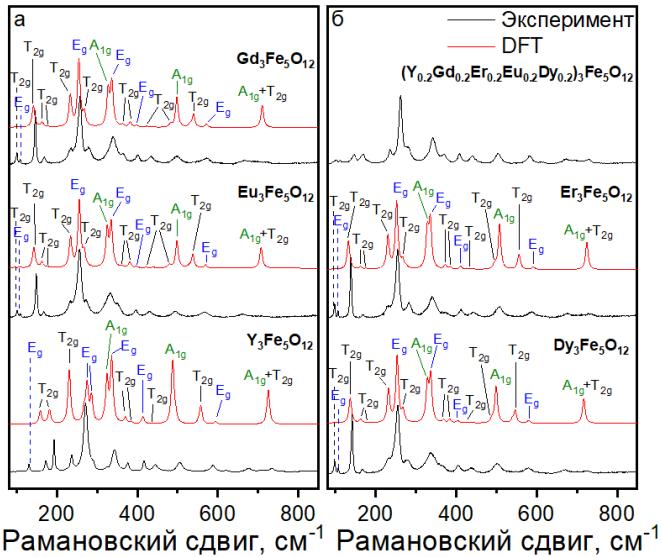


Рис.3.10. Экспериментальные рамановские и расчетные (по данным DFT) фононные спектры гранатов $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б). Возбуждение линией 514 нм

На рисунке 3.11 представлены зависимости положения наиболее интенсивных линий ~ 150 и 500 cm^{-1} от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдрах моно- и мультиредкоземельных гранатов; для низкочастотной линии характерно смещение в высокочастотную область с ростом \bar{R} , тогда как для высокочастотной линии, связанной с колебаниями тетраэдров FeO_4 , характерно низкочастотное. Для моно- и мультиредкоземельных гранатов наблюдаются два различных тренда, что указывает на специфичность свойств последних и отражает различия как массы РЗЭ и силовой постоянной связи RE-O, так и степени искажения полизэдров структуры мультиредкоземельных гранатов. Положение линии ~ 150 cm^{-1} в спектре $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ значимо отклоняется от установленной закономерности, по-видимому, вследствие высокого значения силовой постоянной, характерной для этого соединения [Cottrell,

1958]. Значения рамановского сдвига линий, полученные с использованием процедуры пик-фитинга, представлены в приложении Б в таблицах Б.9-10.

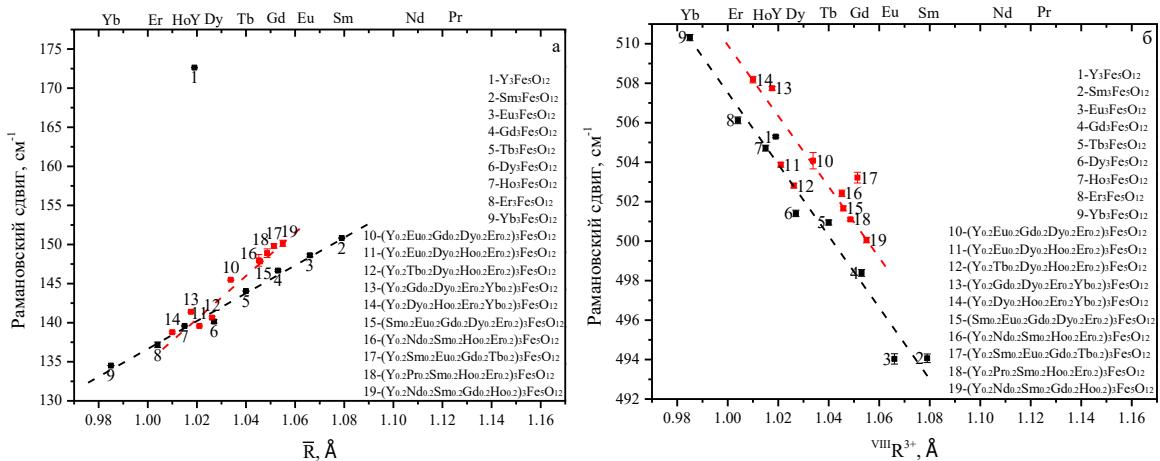


Рис. 3.11. Зависимости рамановского сдвига линий в области 150 и 500 см⁻¹ (а-б) от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры. Здесь черные и красные знаки – моно- и мультиредкоземельные гранаты, соответственно. Возбуждение линией 514 нм

Установлено, что вариации значения ширины линий FWHM для изученных образцов незначительно; ширина мод для всех гранатов в низкочастотной области 80–300 см⁻¹ варьирует от 3 до 8 см⁻¹, в среднечастотной области 300–750 см⁻¹ – от 10 до 20 см⁻¹. Для мультиредкоземельных гранатов наблюдаются незначительные уширения мод $\sim 101, 112, 145, 168$ см⁻¹, что может быть связано с искажением структурных полиздротов и образованием неэквивалентных додекаэдрических группировок, вызывающих суперпозицию близких по частоте колебаний.

Для количественного анализа и сопоставления эффектов уширения в спектрах гранатов различного состава был использован статистический подход, основанный на расчете автокорреляционной функции и параметра Δ_{corr} ; последний является характеристикой средневзвешенной ширины колебательных мод фрагмента спектра, для которого он рассчитан [Salje et.al. 2000; Pankrushina et al., 2020]. На рисунке 3.12 представлена гистограмма распределения параметра Δ_{corr} , рассчитанного для области спектра 75–310 см⁻¹. Видно, что значения для моно- и мультиредкоземельных соединений существенно различны. Учитывая физический смысл средневзвешенной ширины колебательных мод, как характеристики степени искажения структурных полиздротов, очевидно, что для мультиредкоземельных соединений должно наблюдаться существенно большее значение параметра Δ_{corr} ввиду искажения структурных полиздротов из-за наличия в структуре различных по свойствам ионов РЗЭ. Отмечено, что образцы Y₃Fe₅O₁₂ и (Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂ отклоняются от описанной закономерности: для Y₃Fe₅O₁₂ вследствие того, что Y обладает меньшей массой и повышенной

силовой постоянной; для $(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ вследствие того, что соединение не содержит Y, а содержит только лантаноиды, близкие по химическим свойствам.

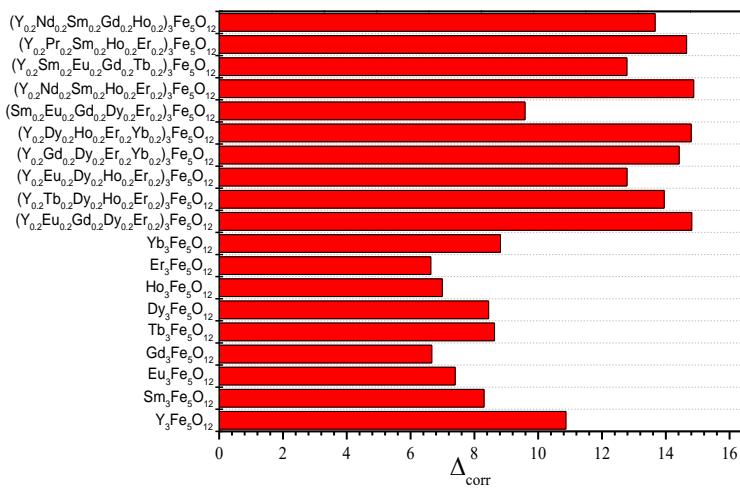


Рис. 3.12. Гистограмма распределения значений статистического параметра спектра Δ_{corr} , рассчитанного для диапазона рамановского спектра $75\text{--}310\text{ cm}^{-1}$

3.4 Рамановская спектроскопия при высоких температурах

Рамановский эксперимент в диапазоне температур 83–773 К выполнен для образцов $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (см. рисунок 3.13). При увеличении температуры наблюдается уширение и сдвиг большинства спектральных линий в низкочастотную область, а также изменение их относительных интенсивностей. Отмечено, что значимых различий в температурном поведении между моно- и мультиредкоземельным гранатом не фиксируется. Максимальным температурным сдвигом в $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладают маятниковые моды $\text{FeO}_4 \sim 342$ и 370 cm^{-1} , а максимальным уширением – маятниковая мода $\text{FeO}_4 \sim 370\text{ cm}^{-1}$ и крутильная мода $\text{FeO}_4 \sim 501\text{ cm}^{-1}$. Для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ самыми температурно-нестабильными являются аналогичные моды (~ 346 и 379 cm^{-1}), при этом максимальным уширением характеризуются маятниковая и крутильная моды $\text{FeO}_4 \sim 346$ и $\sim 275\text{ cm}^{-1}$.

Высокотемпературное поведение гранатов, как типичного кристаллического соединения, в основном, контролируется рассеянием фононов между собой. Как правило, эти процессы описываются трехфононными и/или четырехфононными механизмами рассеяния [Lindsay et al., 2008; Chen et al., 2018]. Анализ процессов рассеяния фононов в гранатах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ выполнен для серии мод (236.0 cm^{-1} (T_{2g}), 261.6 cm^{-1} (E_g), 506.3 cm^{-1} (A_g), 585.0 cm^{-1} (T_{2g})) и ($\sim 237.1\text{ cm}^{-1}$ (T_{2g}), 271.8 cm^{-1} (E_g), 505.7 cm^{-1} (A_g), 593.3 cm^{-1} (T_{2g})), соответственно.

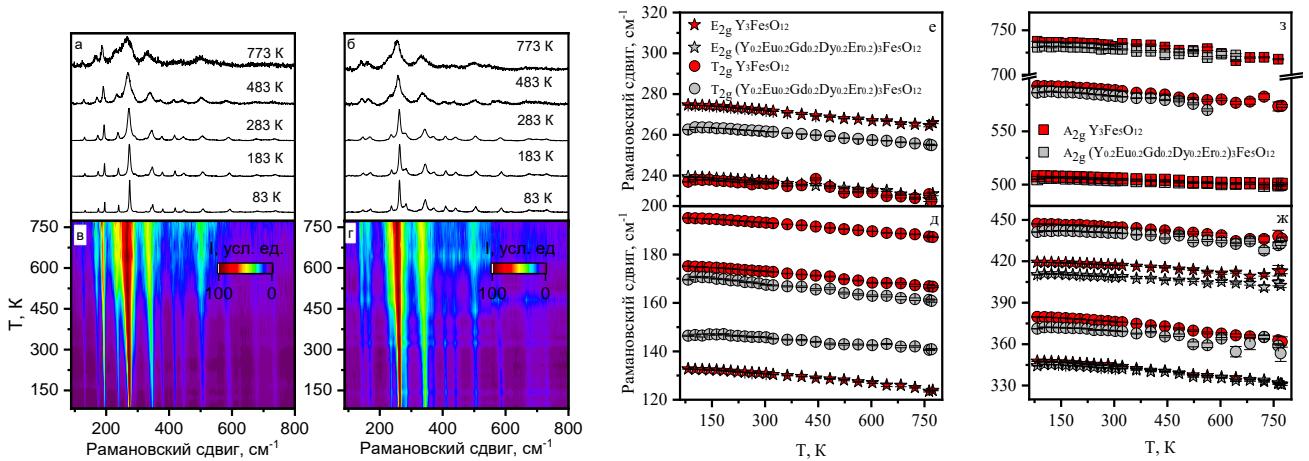


Рис. 3.13. Рамановские спектры при разных температурах (а-б), 2D-карты температурного изменения спектров (в-г) и температурные зависимости рамановского сдвига линий (д-з) в образцах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а, в, е, д) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б, г, з, ж)

Для описания температурной зависимости положения фононной моды применен подход, основанный на расширенной модели Клеменса-Харта-Аггарвала-Лакса [Klemens 1966; Hart et al., 1970]. В этой модели температурно-зависимая рамановская мода может быть охарактеризована процессами распада оптического фона на два (трехфононный процесс) и/или три (четырехфононный процесс) акустических фона. Это явление является результатом кубической ангармоничности и/или ангармоничности четвертого порядка решеточного потенциала. Температурная зависимость положения фононной моды может быть описана следующей формулой [Chen et al., 2018; Balkanski et al., 1983]:

$$\nu(T) = \nu_0 + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \quad (3.4)$$

где $x = \hbar\nu_0/2k_B T$, $y = \hbar\nu_0/3k_B T$, $\hbar\nu_0$ - энергия оптического фона, экстраполированная на $T=0$ К; \hbar - постоянная Планка; k_B – константа Больцмана; А и В – ангармонические константы.

Описание сдвига моды от температуры может быть основано на модели трехфононного процесса; при этом в исследованном диапазоне температур нельзя пренебречь и вкладом четырехфононного рассеяния. Значения подгоночных параметров приведены в приложении Б в таблице Б.11. Отмечено, что вклад кубического ангармонизма усиливается в мультиредкоземельных гранатах.

Полуширина FWHM мод $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ изменяется нелинейно с ростом температуры; эта зависимость может быть описана уравнением:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \quad (3.5)$$

где Γ_0 - ширина пика при $T=0$ К; С и D – ангармонические константы.

Температурные зависимости FWHM удовлетворительно описываются трехфононным процессом, а вклад четырехфононного рассеяния незначителен. В рамках условий кубического ангармонизма происходит уменьшение частот, а в условиях квадратического – их увеличение [Lucazeau, 2003; Sanson et al., 2016; Salke et al., 2015]. Таким образом кубический ангармонизм, соответствующий процессам трехфононного рассеяния, доминирует в фононных модах обоих гранатов $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ ($B/A < 1$, $C/D < 1$, см. приложение Б таблицу Б.11). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ангармонические фонон-фононные взаимодействия ответственны за температурное поведение колебательных мод в данных гранатах.

Экстраполяция высокотемпературного наклона $v(T)$ к $T = 0$ К (пунктир на рисунке А.7 приложения А) дает значение волнового числа «затравочного» фона Ω . Разница между Ω и $v(0)$ равна $\Delta_{ph} + \Delta_0$, где Δ_{ph} и Δ_0 – ангармонические вклады от самого фонона v и «нулевого» движения согласно [Kolesov, 2017]. Сумма этих параметров $\Delta_{ph} + \Delta_0$ заключает в себе два вклада – гармонический и ангармонический, разделить которые не представляется возможным. Расчет $\Delta_{ph} + \Delta_0$ для $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ дает близкие результаты (см. таблицу Б.11 приложения Б); тем не менее для мультиредкоземельного граната значения $\Delta_{ph} + \Delta_0$ несколько ниже таковых для моноредкоземельного.

3.5 Рамановская спектроскопия при высоких давлениях

Рамановский эксперимент в диапазоне давлений до ~ 13 ГПа выполнен для образцов $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ (см. рисунок 3.14). Согласно литературным данным [Stan et al., 2015; Aksenov et al., 2021] фазовое превращение для $Y_3Fe_5O_{12}$ наблюдается при давлении более 50 ГПа, т.е. в исследуемом диапазоне до 13 ГПа никаких структурных превращений не наблюдается. Аналогичным образом ведет себя и состав $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$.

При росте давления колебательные моды закономерно смещаются в высокочастотную область; их поведение в $Y_3Fe_5O_{12}$, в основном, воспроизводится и в $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; при этом области колебаний тетраэдра FeO_4 практически одинаковы для обеих проб (см. рисунок 3.14д-з).

При повышении давления близкорасположенные рамановские линии разрешаются, в частности, в спектре $Y_3Fe_5O_{12}$ при ~ 6 ГПа наблюдается появление моды $T_{2g} \sim 424$ см $^{-1}$, при 10 ГПа – моды $T_{2g} \sim 374$ см $^{-1}$. В спектре $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ при ~ 6 ГПа удалось выделить моду $T_{2g} \sim 190$ см $^{-1}$. Отмечено, что с ростом давления фиксируется рост относительной интенсивности самых высокочастотных линий ~ 741 и 730 см $^{-1}$ ($A_{1g} + T_{2g}$) для $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, соответственно.

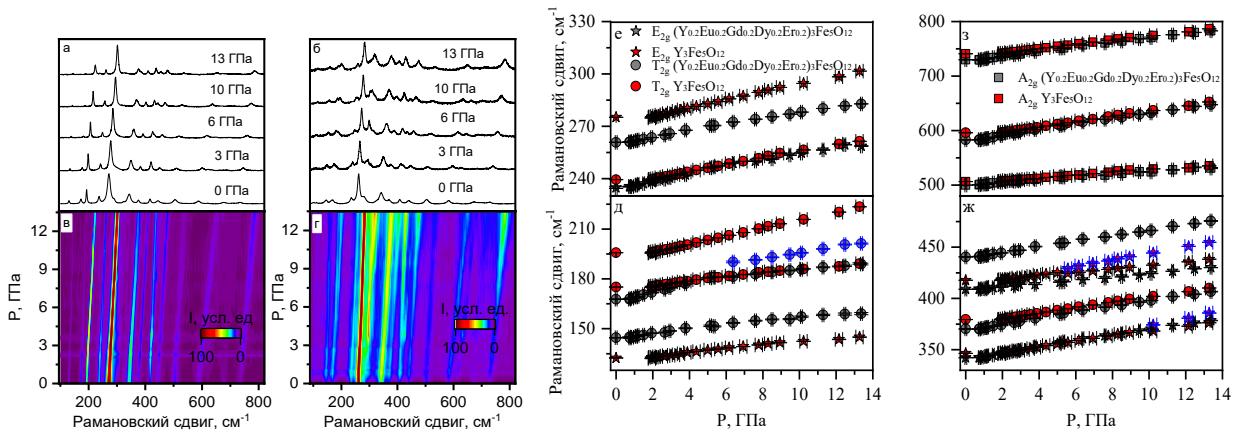


Рис. 3.14. Рамановские спектры при разных давлениях (а-б), 2D карты изменения спектров в диапазоне давлений 0-13 ГПа (в-г); зависимости от давления рамановского сдвига линий (д-з) в образцах $Y_3Fe_5O_{12}$ (а, в, д, е) и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (б, г, ж, з). Синие точки - моды, проявляющиеся в процессе наложения давления

3.6 Динамика решетки по данным рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии

Согласно многочисленным работам (см., например [Samara, Peercy, 1973; Cerdeira et al., 1983; Weinstein, Zallen, 1984; Lucazeau 2003]) зависимость фононных частот от температуры состоит из двух вкладов: неявного, возникающего из-за теплового расширения через зависимость частоты фона от объема, и явного, создаваемого изменением амплитуды колебаний (фононного числа заполнения), сопровождающим изменение температуры (последнее проявилось бы, даже если бы объем оставался постоянным при изменении температуры). Соотношение между этими величинами можно вывести, рассматривая частоту заданной моды, v_j , как непрерывную функцию объема элементарной ячейки V и температуры T :

$$\left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right]_P \left[\frac{\partial v_j}{\partial \ln V} \right]_T + \left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_V. \quad (3.6)$$

Первый и второй члены в правой части равенства являются неявным (обусловленным объемом) и явным (обусловленным числом заполнения) вкладами, соответственно. Уравнение можно переписать в терминах объемного коэффициента теплового расширения (ξ) и сжимаемости (k_0) как:

$$\left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_P = -\frac{\xi}{k_0} \left[\frac{\partial v_j}{\partial P} \right]_T + \left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_V. \quad (3.7)$$

Явный вклад $\left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_V$ может быть вычислен как разность, если имеются известные значения двух других членов, входящих в уравнение. Эти значения могут быть получены из рамановских экспериментов, проведенных при изменении температуры при постоянном давлении, а также при изменении давления при постоянной температуре. Для $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ значения ξ определены как $1.02 \cdot 10^{-5}$ и $1.11 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, соответственно; значение $k_0 = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ для $Y_3Fe_5O_{12}$ взято из работы [Stan et al., 2015]. Из-за отсутствия данных о значениях

сжимаемости k_0 для $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ часть расчётов для этого соединения провести не удается.

Как видно из таблицы Б.12 в приложении Б для представленных мод $Y_3Fe_5O_{12}$ при 303 К явный ангармонический вклад доминирует над неявным, о чём свидетельствуют значения параметра η (вклад объемного расширения в общий ангармонизм), который рассчитывается как:

$$\eta = \frac{-\frac{\xi}{k_0} \left[\frac{\partial v_j}{\partial P} \right]_T}{\left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_P} \quad (3.8).$$

Отметим, что η в кристаллах варьирует в зависимости от типа структуры, химической связи, температуры и др. Вклад расширения объема в наблюдаемый сдвиг мод при 303 К в целом увеличивается с увеличением частоты колебаний как для $Y_3Fe_5O_{12}$, так и для $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Согласно [Cerdeira 1983], для ионных кристаллов доминирует тепловое расширение ($\eta \sim 1$), тогда как в тетраэдрически координированных полупроводниках с низкой ионностью связи типично значение $\eta \sim 0.3$. Последнее характерно и для $Y_3Fe_5O_{12}$ (см. приложение Б таблицу Б.12), что согласуется со степенью электроотрицательности связи Fe-O. В целом зависимости сдвига мод от температуры и давления как для $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, так и для $Y_3Fe_5O_{12}$ сами по себе не указывают на какую-либо более сильную, чем обычно, ангармоничность.

Сдвиг мод под действием P и T характеризуется модовыми параметрами Грюнайзена – изотермическим γ_{iT} и изобарическим γ_{iP} (при T и $P=const$, соответственно), имеющими смысл коэффициентов пропорциональности между изменением частоты и изменением объема, которые рассчитываются как:

$$\gamma_{iT} = \frac{1}{k_0 v_j} \left[\frac{\partial v_j}{\partial P} \right]_T, \quad (3.9)$$

$$\gamma_{iP} = -\frac{1}{\xi v_j} \left[\frac{\partial v_j}{\partial T} \right]_P. \quad (3.10)$$

Значения γ_{iP} различны для колебаний разного типа и симметрии для $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Значения γ_{iP} при 303 К наиболее высоки для мод ~ 271 и 261 cm^{-1} (E_g) для $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, соответственно. Однако при этом значения γ_{iP} в целом близки для данных образцов, что свидетельствует о близости свойств FeO_4 тетраэдров. Это вызвано тем, что тип иона РЗЭ в железо-иттриевых гранатах не оказывает значительного влияния на объемную сжимаемость, а их коэффициенты объемного теплового расширения практически не зависят от соотношения ионов в элементарной ячейке, что подтверждается данными дилатометрии. Соответственно, для семейства моно- и мультиредкоземельных железных гранатов природа иона РЗЭ не оказывает значимого влияния на общий ангармонизм системы. Тем не менее несколько заниженные значения $\Delta_{ph} + \Delta_0$ для большинства мод

$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ по сравнению с таковыми для $Y_3Fe_5O_{12}$ могут свидетельствовать о потенциальной возможности изменения ангармонизма гранатов посредством мультиредкоземельного замещения.

3.7. Диффузное светорассеяние и ширина запрещенной зоны

Спектры диффузного отражения мелкодисперсных образцов моно- и мультиредкоземельных гранатов получены при комнатной температуре: на рисунке 3.15а представлены типичные спектры гранатов $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$; спектры других гранатов имеют аналогичный вид и отличаются лишь f-f-линиями поглощения ионов РЗЭ. Достаточно явно выделяются широкие полосы поглощения с максимумами, 485, 600, 900 и 1080 нм шириной до 100 нм, а также перегиб в области 700 нм. Согласно работам [Serier-Brault et al., 2014; Wang et al, 2018] полоса поглощения граната $Y_3Fe_5O_{12}$ с максимумом в области 900 нм соответствует оптическому переходу $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$ ионов $^{VI}Fe^{3+}$ в октаэдре; полоса с максимумом при 600 и плечо при 700 нм - переходу $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$ ионов $^{VI}Fe^{3+}$ с наложением поглощения, связанного с переходом $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$, 4T_2 ионов $^{IV}Fe^{3+}$ в тетраэдрической позиции; полоса при 485 нм - переходу с переносом заряда с 2p-орбиталей кислорода на пустые 3d-орбитали ионов Fe^{3+} ($O^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow O^- + Fe^{2+}$). Линии поглощения, характерные для РЗЭ, малоинтенсивны на фоне интенсивных и диффузных линий поглощения железа и не подлежат систематическому количественному описанию. Фиксируется близость спектров поглощения для всех гранатов, что указывает на однотипный характер соответствующих переходов.

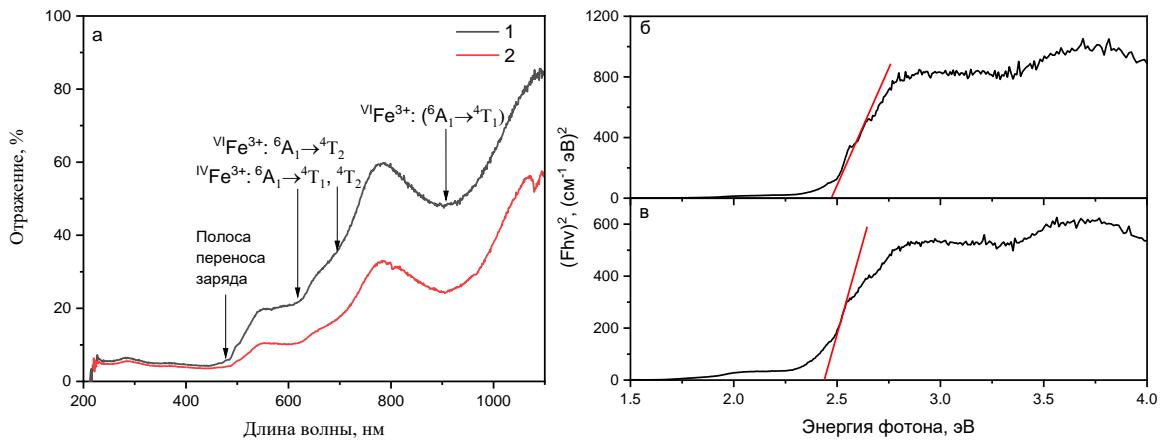


Рис. 3.15. Спектры диффузного отражения (а) и кривые в координатах Тауца для образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ (а, кривая 1; б) и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (а, кривая 2; в). Красные прямые – аппроксимации к оси абсцисс для определения ширины запрещенной зоны

Следуя работам [Audin, 2019; Zhou et al., 2022], оценки ширины запрещенной зоны E_g гранатов выполнены с использованием функции Кубелки-Мунка, вид кривых в координатах Тауца образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ представлен на рисунке 3.15б-в. Значение E_g варьирует в гранатах от 2.2 до 2.46 эВ, т.е. для всех синтезированных соединений характерна близкая электронная структура; при введении в структуру нескольких РЗЭ ее

существенного изменения не происходит. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по величине запрещенной зоны E_g приведено в таблице 3.1. Установлено, что модельные значения, рассчитанные в программе VASP для моноредкоземельных гранатов, близки к экспериментальным.

Таблица 3.1. Значения энергии запрещенной зоны E_g (эВ) по экспериментальным и расчетным данным.

Образец	Эксперимент	Расчет VASP
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.45	2.19
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.45	2.37
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.46	2.41
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.43	2.35
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.45	2.41

3.8 Электрофизические характеристики

На рисунке 3.16 представлены типичные спектры импеданса в координатах Найквиста для $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при температурах 250–400 °C. Годограф импеданса представляет собой слегка вдавленный полуокруг. Исходя из вида годографов и литературных данных для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [Aakansha et al., 2017], были предложены эквивалентные схемы вида $R_0-R_1(\text{CPE}_1)$, представленные также на рисунке 3.16.

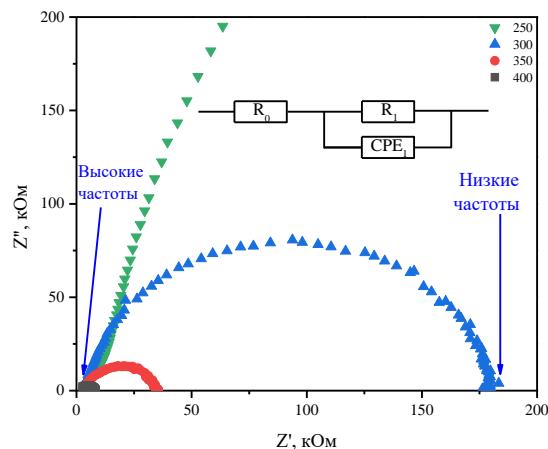


Рис. 3.16. Типичные годографы импеданса мультиредкоземельного граната $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Емкостные значения CPE_1 (10^{-10} – 10^{-11} Ф) позволяют отнести значение R_1 к зернограничному сопротивлению, а R_0 — к внутризеренному (объемному) сопротивлению; при этом общее сопротивление характеризуется их суммой [Irvine et al., 1990]. Ввиду того, что во всем температурном диапазоне невозможно разделить внутрerezеренный и зернограничный вклады, была определена только общая проводимость в образцах. В целом, для всех изученных гранатов эквивалентные схемы удовлетворительно описывают их спектр импеданса во всем исследованном температурном диапазоне 200–900 °C.

3.8.1 Энергия активации проводимости и температурные зависимости проводимости

По полученным спектрам была рассчитана проводимость образцов и построены температурные зависимости электропроводности, иллюстрирующие активационный характер процесса. На рисунке 3.17 представлены Аррениусовские зависимости для моно- и мультиредкоземельных гранатов. Все образцы характеризуются относительно низкой проводимостью, что согласуется с работами [Aakansha et al., 2017; Dabrowa et al., 2021]. Для всех образцов типичны две области линейности температурных зависимостей электропроводности с изломом, который наблюдается в области 550–650 °С. Абсолютные значения проводимости для всех гранатов близки между собой в пределах 1–1.5 порядка; гранаты $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладают наибольшей проводимостью, тогда как для $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ значения минимальны. Для мультиредкоземельных соединений установлено, что составы, содержащие ионы Er, Yb, Nd, обладают наибольшей проводимостью; Sm и Pr снижает проводимость соединений. Отмеченные эмпирические тенденции изменения свойств под влиянием разных РЗЭ представляют особый интерес; особенно выделяются ионы Nd и Pr, не образующие в стандартных атмосферных условиях моноредкоземельных гранатов. Можно предположить, что гипотетический образец $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ будет обладать проводимостью наравне с $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ будет иметь проводимость, близкую к $\text{SmFe}_5\text{O}_{12}$. Сопоставление значений проводимости мультиредкоземельных гранатов с ожидаемыми, аддитивно полученными из значений соответствующих моноредкоземельных составов, указывает на схожесть значений или незначительное повышение проводимости мультиредкоземельного граната относительно ожидаемой величины в области высоких температур при схожести значений в области низких.

Значения энергии активации E_a , вычисленные по наклону линейных участков температурной зависимости электропроводности, представлены в таблице 3.2. Для всех составов наблюдаются более высокие значения E_a в низкотемпературном диапазоне, причем для всех моноредкоземельных гранатов они близки между собой, тогда как при высоких температурах наблюдается различие, что отражает изменение механизма переноса заряда. Отметим, что основной механизм проводимости в гранатах связан с переносом электрона между ионной парой $\text{Fe}-\text{Fe}$, при этом в области низких температур преобладает электронный вклад. С ростом температуры появляется кислородно-ионная составляющая проводимости, которая связана с формированием кислородных вакансий за счёт восстановления ионов Fe. В работе [Jacob, Ratjitha, 2012] для соединений со структурой граната было установлено, что при высоких температурах наблюдается нестехиометрия по кислороду. Различия в энергии активации в соответствующих диапазонах температур для разных составов вероятно связаны с различной нестехиометрией по кислороду.

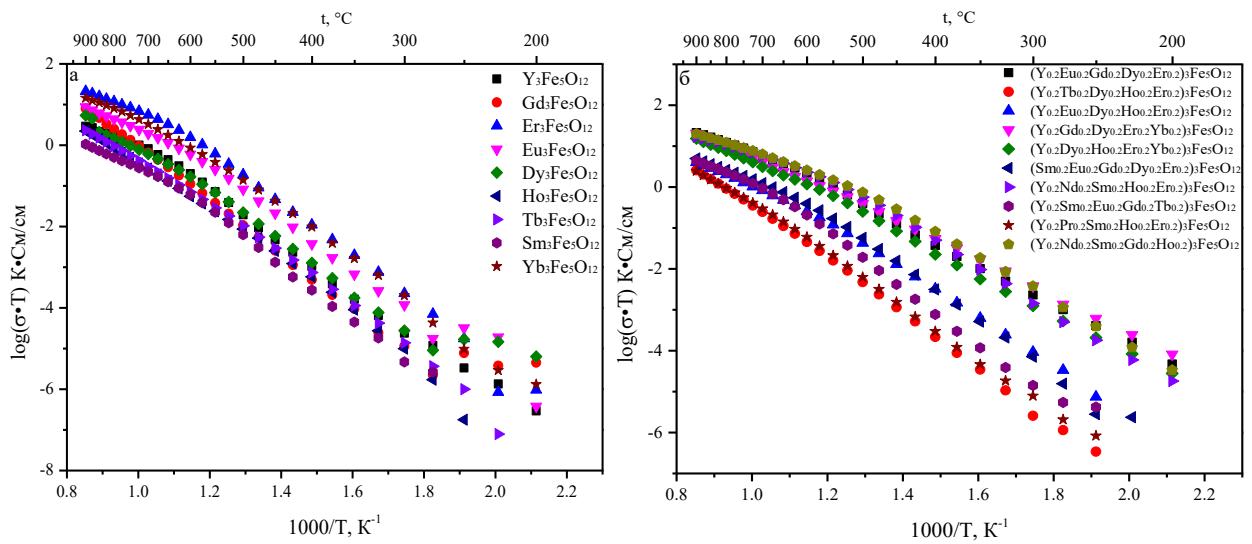


Рис. 3.17. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса для моно- (а) и мультиредкоземельных гранатов (б)

Таблица 3.2. Значения энергии активации на двух температурных участках Аррениусовской зависимости.

Образец	$E_a^{200-625}$	$E_a^{625-900}$
$(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.98	0.66
$(\text{Y}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.36	1.19
$(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.17	0.81
$(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.88	0.81
$(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.97	0.76
$(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.31	0.73
$(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.09	0.59
$(\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.37	0.87
$(\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.29	1.08
$(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.07	0.6
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.26	0.72
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.36	0.82
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.26	0.76
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.33	1.16
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.26	1.03
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.27	0.82
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.29	1.08
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.27	0.71
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.28	0.83

Причина изменения энергии активации в области ниже точки излома для разных по составу гранатов до конца не ясна [Lal et al., 1982]. Магнитная природа перехода исключена в силу высоких температур [Dabrowa et al., 2021]. Можно предположить, что верх валентной зоны в $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ включает состояния $2p$, $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ и $^{VI}\text{Fe}^{3+}$, и мультиредкоземельное допирение приводит к появлению дополнительных полос вблизи валентной зоны, что вызывает изменение электротранспортных характеристик. Установленное нами искажение полиэдров Fe,

возникающее в результате мультиредкоземельного замещения, также влияет на электронное строение железо-кислородной подрешетки, и, как следствие, определяет изменение значения E_a гранатов. Увеличение значения E_a при высоких температурах, как и в случае моноредкоземельных гранатов, интерпретировано выделением кислорода [Dabrowa et al., 2021]. Согласно цитированной работе нестехиометрия кислорода δ при высокой температуре составляет порядка 0.03; в результате чего образовавшиеся кислородные вакансии могут генерировать электроны (связанные состояния Fe^{2+}) или обеспечивать ионную проводимость, что приводит к рассматриваемым изменениям электропроводности. Однако в рамках нашей работы на использованном дериватографе подобные значения нестехиометрии не могли быть зафиксированы. В то же время общий вид зависимостей в координатах Аррениуса в настоящей работе, и в [Dabrowa et al., 2021] во многом подобен; вследствие чего можно предположить, что указанный механизм образования кислородных вакансий применим и к рассмотренному нами случаю.

3.8.2 Диэлектрические свойства

Одним из важных качеств диэлектрических материалов являются малые изменения диэлектрических параметров в заданном диапазоне температур и частот, были проанализированы частотные и температурные зависимости. На рисунке 3.18 представлены типичные температурные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической константы при различных частотах (действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости рассчитывалась согласно выражениям (2.8–2.9)). Наблюдается изменение диэлектрической константы с ростом температуры с максимумом при различном значении температуры в зависимости от состава граната: для моноредкоземельных соединений максимум располагается в области 475–500 °C; для мультиредкоземельных – при 350–375 °C. Высокие значения диэлектрической проницаемости при повышенных температурах могут быть объяснены поляризацией пространственного заряда на границах зерен, которая наблюдается для оксидных соединений, в которых зернограничная и внутризеренная (объемная) проводимость различны [Tahir et al., 2024]. Рост температуры приводит к изменению пространственного распределения зарядов, с одной стороны, и изменению проводящих характеристик зерен и границ зерен, с другой. Можно предположить, что в результате наблюдаемый максимум соотносится с процессом сближения проводящих параметров зернограничных и внутризеренных составляющих проводимости. Незначительный сдвиг максимума для мультиредкоземельных гранатов, по-видимому, отражает проводящие характеристики, модифицированные вследствие искажения структуры последнего. В этом свете в будущих исследованиях интерес могли бы представлять наноразмерные системы на основе данных составов.

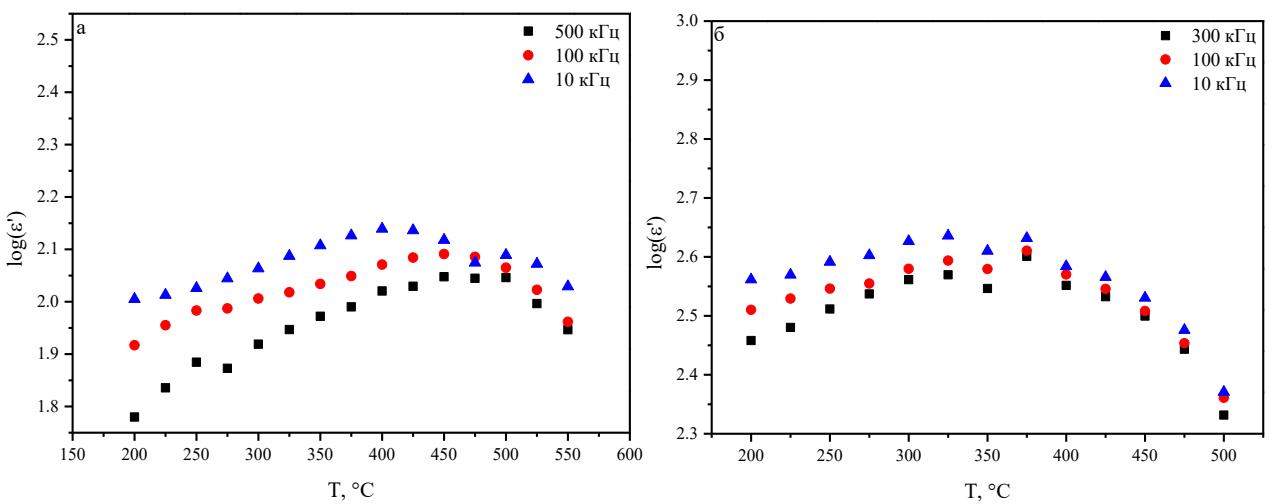


Рис. 3.18. Температурные зависимости действительной части диэлектрической константы при различных частотах для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б)

На рисунке 3.19 представлены частотные зависимости диэлектрической константы при 300 $^{\circ}\text{C}$; общий вид частотных зависимостей схож для различных по составу гранатов; он незначительно варьирует в разных температурных диапазонах (см. приложение А рисунок А.8). Ступенчатый характер зависимостей определяется релаксационным процессом заряженных частиц [Aakansha et al., 2017]. Сдвиг соответствующей ступени в высокочастотную область происходит при температуре 500 – 550 $^{\circ}\text{C}$ и выше, поэтому при заданных частотных условиях эксперимента можно наблюдать переход только выше данных температур (см. приложение А рисунок А.8). Начало релаксационного процесса может быть зафиксировано на частотной зависимости мнимой части импеданса (см. приложение А рисунок А.9) [Aakansha et al., 2017] и соответствует характеристической частоте f_{xap} в точке максимального значения Z' . Для всех керамических образцов гранатов при температурах 200 – 450 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается соответствующий сдвиг f_{xap} в высокочастотную область (при дальнейшем повышении температуры пик нивелируется индуктивными эффектами токоподводов). Подобный характер зависимости f_{xap} vs. T свидетельствует о термически активированном процессе переноса заряженных частиц [Aakansha et al., 2017], что подтверждает описанные выше модели электронного транспорта в рассмотренных гранатах.

В силу зависимости поляризуемости, а значит и диэлектрической константы вещества от природы входящего в него иона РЗЭ, структурных особенностей и морфологических характеристик образца моделирование значений диэлектрической константы и диэлектрических потерь осложнено. Однако для моно- и мультиредкоземельных гранатов могут быть выявлены эмпирические тенденции при введении различных ионов РЗЭ. Установлено, что введение Yb , Er и Nd значимо повышает диэлектрическую константу (последнее наглядно видно для $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), тогда как Ho , Tb , Pr понижает; введение Sm и Gd не оказывает направленного эффекта на значение диэлектрической константы.

При общей оценке диэлектрических констант выявлено, что для гранатов $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ характерна наибольшая среди всех мультиредкоземельных составов значение диэлектрической константы на частотах 100–10000 Гц, а наименьшие значения характерны для мультиредкоземельного граната $(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. При сопоставлении $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ можно сделать вывод, что Pr снижает диэлектрическую константу, а метастабильное индивидуальное соединение, которое можно получить в высокобарических условиях [Guo et al., 2011] также будет обладать низким значением диэлектрической проницаемости. Для количественной оценки полученных диэлектрических параметров в таблице 3.3 приведены их значения при 300 °C и частоте 100 кГц.

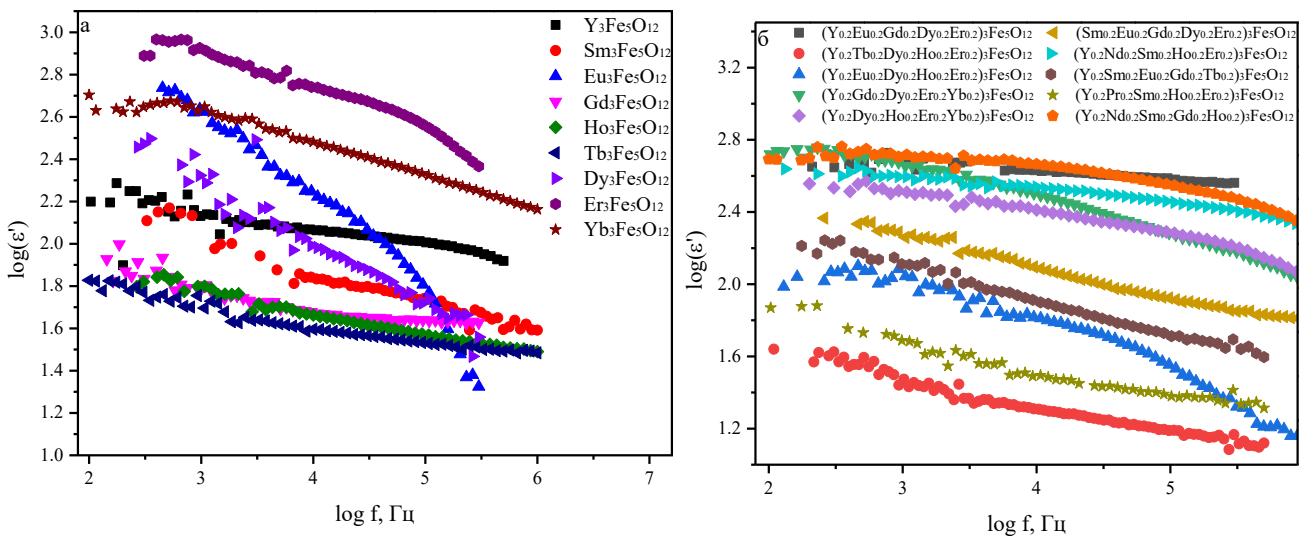


Рис. 3.19. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической константы при 300 °C для моно- (а) и мультиредкоземельных гранатов (б)

Не менее важным является изучение диэлектрических потерь соединений, выраженных в значении тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\varphi$, которое вычисляется по следующему соотношению:

$$tg\varphi = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (3.11)$$

где мнимая часть ϵ'' комплексной диэлектрической константы отражает величины рассеяния энергии.

В приложении А на рисунке А.10 представлены типичные температурные зависимости мнимой части диэлектрической константы ϵ'' при различных частотах. Рост ϵ'' с повышением температуры индуцирован ростом электропроводности образцов, вызывающим большие тепловые потери: для мультиредкоземельных соединений рост проводимости более явный, что способствует более выраженному повышению диэлектрических потерь для этих составов.

Таблица 3.3. Значения диэлектрических параметров для гранатов при 300 °C и 100 кГц.

Образец	ϵ'	ϵ''	$\operatorname{tg} \phi$
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	383	130	0.34
$(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	15	3	0.22
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	35	24	0.68
$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	190	178	0.93
$(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	193	85	0.44
$(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	83	23	0.28
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	286	89	0.31
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	52	17	0.32
$(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	24	5	0.19
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	356	201	0.57
$Y_3Fe_5O_{12}$	101	16	0.16
$Sm_3Fe_5O_{12}$	55	13	0.23
$Eu_3Fe_5O_{12}$	61	70	1.14
$Gd_3Fe_5O_{12}$	43	3	0.07
$Tb_3Fe_5O_{12}$	34	5	0.14
$Dy_3Fe_5O_{12}$	54	25	0.46
$Ho_3Fe_5O_{12}$	37	6	0.16
$Er_3Fe_5O_{12}$	353	172	0.49
$Yb_3Fe_5O_{12}$	213	62	0.29

Типичные частотные зависимости ϵ'' при различных температурах представлены в приложении А на рисунке А.11, общий вид зависимостей для различных гранатов схож (на рисунке 3.20 приведены частотные ϵ'' при фиксированной температуре 300 °C). Появление небольшого перегиба в области высоких частот вызвано влиянием паразитных индуктивностей токоподводов, которое может вызвать L–C–резонанс [Reji et al., 2001]. Общий характер частотных зависимостей ϵ'' подтверждает электронный механизм проводимости в данных гранатах – малый поляронный прыжок, что характерно для ферритовых гранатов [Aakansha et al., 2017]. Для семейства моноредкоземельных гранатов фиксируются повышенные значения ϵ'' для $Er_3Fe_5O_{12}$, $Yb_3Fe_5O_{12}$, $Eu_3Fe_5O_{12}$ и пониженные для $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$. Низкие диэлектрические потери – необходимое условие для функционального диэлектрического материала; вследствие этого присутствие Gd, Ho, Tb в мультиредкоземельных соединениях является предпочтительным, несмотря на их более низкие диэлектрические константы в моноредкоземельных соединениях. Для количественной оценки полученных диэлектрических параметров в таблице 3.3 также приведены значения тангенса диэлектрических потерь при 300 °C и частоте 100 кГц. Выделяется несколько составов с высокими диэлектрическими константами – $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $Er_3Fe_5O_{12}$. Соединения $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$

обладают пониженными по сравнению с другими двумя образцами значениями тангенса диэлектрических потерь - 0.34 и 0.31, соответственно.

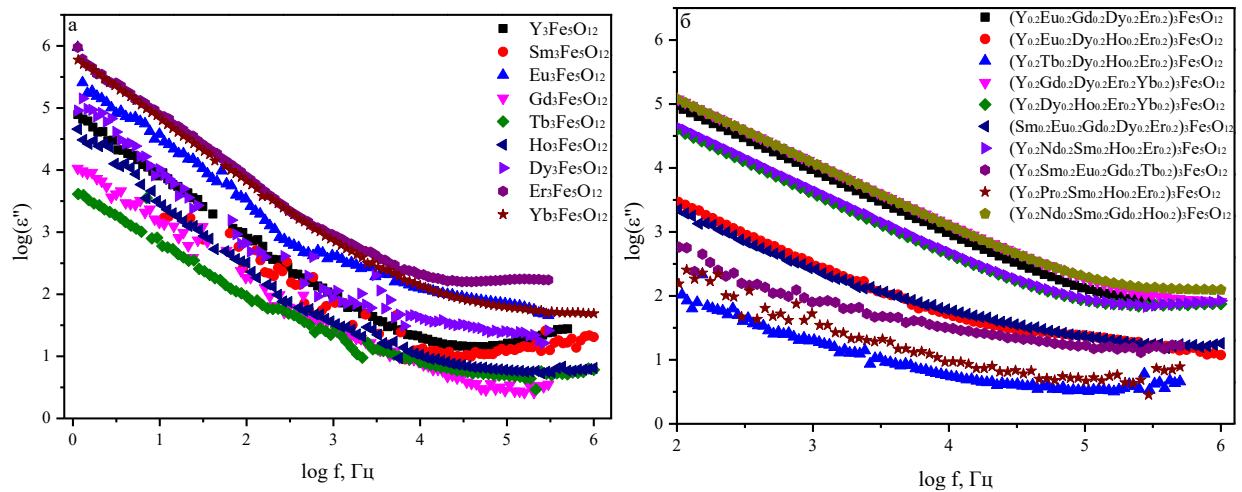


Рис. 3.20. Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической константы при 300 °C дляmono- (а) и мультиредкоземельных гранатов (б)

Таким образом установлена связь между химическим составом мультиредкоземельного соединения и его диэлектрическими характеристиками. Для mono- и мультиредкоземельных образцов вид температурных и частотных зависимостей схож, структурные искажения значительно не влияют на диэлектрические характеристики. Анализ частотных и температурных кривых подтвердил активационную природу и малополяронный механизм проводимости на малых температурах. Показано, что мультиредкоземельное замещение является эффективным инструментом варьирования диэлектрических констант при относительно низких диэлектрических потерях. Данный факт открывает перспективы использования мультиредкоземельных образцов, в частности $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$, для СВЧ-устройств. Тем не менее, подбор оптимального состава усложнен одновременным влиянием РЗЭ как на диэлектрическую константу, так и на диэлектрические потери.

3.9 Выводы.

1. Получено эмпирическое условие кристаллизации мультиредкоземельного образца в структуре граната: средний ионный радиус \bar{R} элементов в додекадрической позиции структуры не должен быть выше 1.055 Å. Показано, что для мультиредкоземельных гранатов наблюдается искажение железо-кислородных полиэдров, в особенности, октаэдрического.

2. Рассчитанная конфигурационная энтропия мультиредкоземельных гранатов имеет пониженные значения, что обусловлено введением элементов только в одну из трех металлических подрешеток граната; таким образом синтезированные гранаты не могут быть отнесены к классу высокоэнтропийных соединений. Колебательная энтропия

мультиредкоземельных гранатов близка к средневзвешенной, полученной аддитивно из значений, соответствующих моноредкоземельным гранатам. Расчетные значения функции Гельмгольца и механических характеристик также могут быть линейно аппроксимированы по данным для соответствующих моноредкоземельных гранатов.

3. Качественные параметры рамановских спектров указывают на специфичность свойств мультиредкоземельных гранатов, что отражает различия как массы РЗЭ и силовой постоянной связи РЗЭ-О, так и степени искажения полиздротов кристаллической структуры. Моделированием электронной и колебательной структуры гранатов с использованием первопринципных методов показано, что в области спектра до 250 см^{-1} наблюдается вклад преимущественно колебаний полиздротов REO_8 и FeO_4 ; в области $250-750 \text{ см}^{-1}$ – FeO_4 .

4. Рамановские исследования свидетельствуют об устойчивости мультиредкоземельного граната $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в изученных температурных и барических условиях; фиксируется преимущественно трехфононный процесс поведения мод при наложении температуры. Расчет параметров Грюнайзена показал близость структуры тетраэдротов FeO_4 в моно- и мультиредкоземельном гранатах.

5. Значение ширины запрещенной зоны E_g моно- и мультиредкоземельных гранатов, рассчитанные из спектров диффузного светорассеяния, близко с расчетными; значение E_g определяются строением железо-кислородных полиздротов и мало зависит от типа РЗЭ.

6. Анализом частотных и температурных зависимостей электрофизических параметров показан активационный характер проводимости моно- и мультиредкоземельных гранатов. Установлено, что в области повышенных температур наблюдается смешанная (электронная и кислородно-ионная) проводимость, а в области пониженных – электронная, отвечающая модели малых поляронных прыжков.

7. Электрофизические характеристики новых мультиредкоземельных гранатов с пятью элементами в додекаэдрической позиции в высокотемпературной области определяются составом РЗЭ (ионы Er, Yb, Nd повышают проводимость, а Sm и Pr – снижают) и структурными особенностями (искажения железо-кислородных полиздротов увеличивает электропроводность образцов). При сравнении значений проводимости мультиредкоземельных гранатов с аддитивно полученными из значений, соответствующих моноредкоземельным составам, выявлена их схожесть в области низких температур, а в области высоких температур – схожесть или незначительное различие (повышение фактической проводимости мультиредкоземельного граната относительно аддитивно вычисленной величины).

8. Диэлектрические свойства мультиредкоземельных гранатов определяются составом РЗЭ; структурные искажения не оказывают значимого влияния на их диэлектрические характеристики. Показано, что мультиредкоземельное замещение является эффективным

инструментом варьирования диэлектрических констант при относительно низких диэлектрических потерях, что открывает перспективы использования мультиредкоземельных образцов, в частности, $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ для СВЧ-устройств.

Глава 4. Структурные особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость моно- и мультиредкоземельных образцов семейства $RE_1-xM_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ со структурой эшинита

В главе 4 представлены результаты исследования особенностей структуры синтетических эшинитов, их температурной устойчивости, оптических и колебательных свойств (в том числе при повышенных температурах), моделирования структуры и свойств с использованием полуэмпирических методов, анализ электрофизических характеристик соединений по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии. Рассмотрены вопросы влияния замещений РЗЭ, Ti, Nb на свойства бинарных твердых растворов со структурой эшинита $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($RE=La, Ce, Nd; M=Ca, Sr$), а также вопросы модификации физико-химических и функциональных электрофизических характеристик семейства $RE_1-xM_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ с помощью мультиредкоземельного замещения в подрешетке РЗЭ.

4.1 Структурные особенности

В приложении Б в таблице Б.13 представлены параметры элементарной ячейки синтезированных нами Ca-, Sr-замещенных, моно- и мультиредкоземельных соединений со структурой эшинита и значения их плотности. Для всех образцов значение экспериментальной гидростатической плотности близко к теоретическому (рентгеновскому); различия не превышают 4 %; параметры элементарной ячейки моноредкоземельных соединений близки таковым, полученным в работе [Sebastian et al., 2001].

Для бинарных твердых растворов $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($RE=La, Ce, Nd; M=Ca, Sr$) фиксируется изменение объема элементарной ячейки в пределах области гомогенности (см. рисунок 4.1): наблюдается линейный тренд с изломом при концентрации $x=0.15$. Подобный характер зависимости связан с появление моноклинной модификации при увеличении содержания донанта (см. ниже). Направление трендов изменения параметров элементарной ячейки и её объема согласуется с изменением ионных радиусов РЗЭ от La к Ce и Nd и донанта Ca и Sr, а затем выход на плато, сопровождающееся появлением незначительного количества моноклинной фазы.

На рисунке 4.2 представлены вариации объема элементарной ячейки моно- и мультиредкоземельных образцов в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции, рассчитанного по формуле (3.1). Для мультиредкоземельных эшинитов объем элементарной ячейки меняется незначительно, и он близок к таковому для состава $NdTiNbO_6$; напротив, для моноредкоземельных эшинитов объем элементарной ячейки варьирует в достаточно широких пределах. Параметры элементарной ячейки $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($RE=La, Ce, Nd; M=Ca, Sr$) близки к параметрам соответствующих моноредкоземельным

эшинитов и на рисунке не представлены. Зависимость близка к линейной для всех рассмотренных серий.

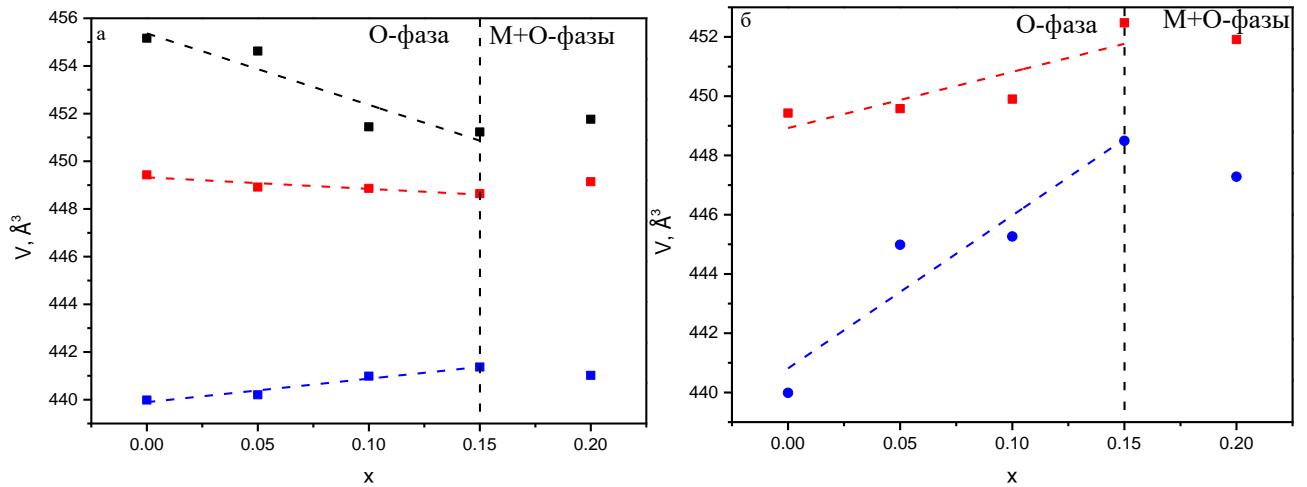


Рис. 4.1. Объем элементарной ячейки в зависимости от содержания допанта x в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (черные точки), $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (красные точки) и $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (синие точки): а, б – $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$

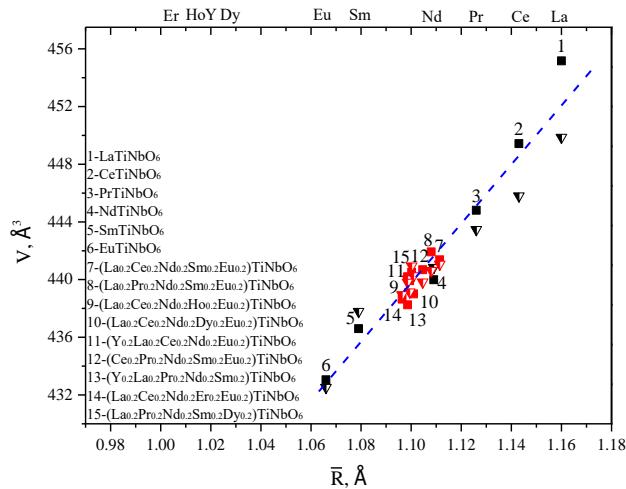


Рис. 4.2. Объем элементарной ячейки в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры моно- и мультиредкоземельных эшинитов (чёрные и красные знаки, соответственно). Здесь квадраты – эксперимент, треугольники – расчет.

В работе [Комков, 1972] показано существенное влияние ионного радиуса РЭ на формирование фазы эшинита RETiNbO_6 : в структуре эшинита кристаллизуются титано-ниобаты с РЭ с ионным радиусом более 1.066 \AA , в противном случае формируется фаза эвксенита. Как отмечено в главе 2, не все мультиредкоземельные составы титано-ниобатов РЭ вне зависимости от способа синтеза удавалось получить однофазными. Нами установлено эмпирическое правило зависимости фазового состава мультиредкоземельных титано-ниобатов от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре: образцы с $\bar{R} \geq 1.096 \text{ \AA}$ однофазны и кристаллизуются в структуре эшинита (см. приложение Б таблицу Б.13), при $\bar{R} \leq 1.093 \text{ \AA}$, образуется смесь фаз

эшинита и эвксенита. Область между 1.096 и 1.093 Å остается дискуссионной и требует дополнительных исследований. Установленная эмпирическая закономерность не применима к моноредкоземельным титано-ниобатам; для мультиредкоземельных титано-ниобатов лимитирующий геометрический фактор более жесткий в силу более значимых локальных искажений их структуры (см. ниже).

Следуя работе [Dipro, Vecchio, 2021], выполнены оценки конфигурационной энтропии соединений со структурой эшинита по формулам (3.2–3.3); ее величина составляет $0.18 \cdot R$, а параметр EM равен 0.54, т.е. $EM < 1$. Таким образом синтезированные эшиниты не могут быть отнесены к классу высокоэнтропийных соединений.

4.1.1 Двойные твердые растворы: уточнение структуры методом Ритвельда

Анализ структурных особенностей проведен для двух серий твердых растворов – $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ и $La_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$. В качестве исходной модели использованы данные работ [Li et al., 2018; Golobic et al., 2004]. $NdTiNbO_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии (фаза O , пр. гр. $Pnma$), что согласуется с данными работ для $RETiNbO_6$ [John et al., 2017, 2022]. Для серии $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ установлено, что при малых концентрациях допанта ($x=0-0.1$) наблюдается образование O -фазы, свойственной матрице. При повышении содержания допанта x до (0.15–0.20) O -фаза сохраняется, однако наблюдаются малоинтенсивные примесные пики, которые могут быть приписаны моноклинной фазе M (пр. гр. $C2/c$), изоструктурной высокотемпературной фазе $LaTiNbO_6$. Рентгеновские порошковые дифрактограммы составов с $x=0.15$ и 0.20 были смоделированы как смесь O -фазы (структурная модель)+ M фазы (бесструктурная модель). Для примера на рисунке 4.3 приведена итоговая расчетная и экспериментальная дифрактограммы соединения $NdTiNbO_6$; кристаллографические данные и атомные координаты представлены в таблице 4.1 и приложении Б таблице Б.14. Аналогичная $O+M$ смесь фаз лантанового эшинита ранее описана как стабильный «самокомпозит» с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками [Zhang, Zuo, 2016]. При этом стабильность M -фазы и $(O+M)$ -композитов при средних и низких температурах обусловлена кинетическими затруднениями перехода $O \rightarrow M$, преодоление которых можно реализовать с использованием длительного отжига при температуре 1100 °C что несколько ниже температуры фазового перехода ~1200 °C [Zhang, Zuo, 2016] и дальнейшего медленного охлаждения. Переход $M \leftrightarrow O$, по мнению [Zhang, Zuo, 2016], для $LaTiNbO_6$ представляет собой изменение способа соединения структурных единиц $(Nb/Ti)O_6$: переход от общих ребер, результирующих кольцевые подструктуры в M -модификации к общим углам пар полиэдров $(Nb/Ti)O_6$ в O -модификации, реализующийся в результате ионной миграции во время отжига. Детальных высокотемпературных (1100–1400 °C) *in situ* исследований фазового состава $RETiNbO_6$ ранее не проводилось (представлены данные только при комнатной температуре); люминесцентные и диэлектрические характеристики были аттестованы при

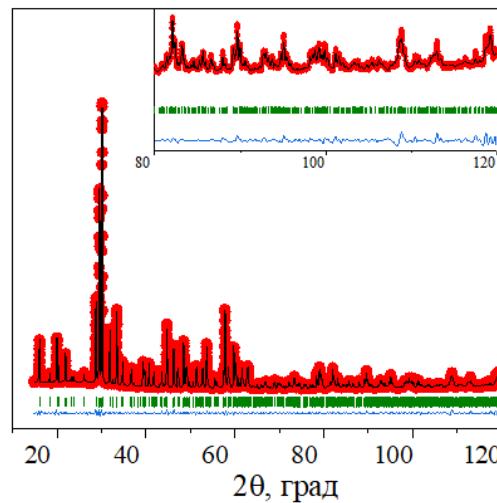


Рис. 4.3. Рентгеновские дифракционные данные для NdTiNbO_6 с уточнением Ритвельда
Параметры уточнения $R_{\text{wp}} = 9.10$, $R_{\text{w}} = 9.34$, $R_{\text{ex}} = 8.56$, $F = 1.07$, $\chi^2 = 1.07$, красные точки – экспериментальные данные, линия – рассчитанный профиль, синяя линия – отклонение.

Таблица 4.1. Параметры элементарной ячейки после уточнения структуры для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ ($x=0-0.2$).

Параметры	Содержание допанта x , фазовый состав твердого раствора				
	0	0.05	0.10	0.15	0.20
	O	O	O	$O+M$	$O+M$
<i>O</i> -фаза					
a , Å	10.969(5)	10.974(9)	10.990(3)	10.990(3)	10.988(7)
b , Å	7.499(0)	7.498(6)	7.499(7)	7.504(0)	7.498(9)
c , Å	5.348(7)	5.349(0)	5.350(2)	5.351(8)	5.352(0)
$\alpha=\beta=\gamma$, °	90	90	90	90	90
V , Å ³	439.98(5)	440.20(3)	440.56(7)	441.38(5)	441.02(9)
<i>M</i> -фаза					
a , Å	-	-	-	10.833(3)	10.780(9)
b , Å	-	-	-	8.829(3)	8.813(2)
c , Å	-	-	-	5.065(6)	5.073(0)
$\alpha=\gamma$, °	-	-	-	90	90
β , °	-	-	-	114.92(8)	115.20(2)
V , Å ³	-	-	-	439.4(1)	436.1(2)
R_{wp}	9.10	9.02	7.72	9.42	8.64
R_{w}	9.34	8.97	7.99	9.70	9.50
R_{exp}	8.56	8.06	7.65	7.42	7.26
χ^2	1.07	1.12	1.17	1.27	1.19
GoF	1.07	1.10	1.15	1.19	1.10

низких и средних температурах [Solomon et al., 2001; Dhwajam et al., 2011; Zhang, Zuo, 2017]. Поэтому, при отсутствии существенных кинетических затруднений перехода принципиально нельзя исключать существование *M*-фазы как для RETiNbO_6 (где $\text{RE} \neq \text{La}$), так и для соединений на их основе. Лимитирующим фактором, обуславливающим кинетические затруднения в

LaTiNbO_6 , наиболее вероятно является значительная разница плотности упаковки LaTiNbO_6 в ромбической и моноклинной форме [Zhang, Zuo, 2016], в частности, объем элементарной ячейки низкотемпературной O -формы значительно больше, чем высокотемпературной M -формы, т.е. при близости плотностей M - и O -фаз переход не будет значительно затруднен и высокотемпературная M -фаза не будет наблюдаться при низких температурах или будет наблюдаваться в малых количествах. Для серии эшинитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ также фиксируется наличие моноклинной фазы при повышенной концентрации донанта. Несмотря на это, уточнение дифрактограммы $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_6$ в модели смеси фаз не приводит к значимому снижению параметров сходимости уточнения, поэтому только для образца $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_6$ использовалась модель смеси O -фазы (структурная модель)+ M -фаза (бесструктурная модель).

Уточненная модель структуры и координационное окружение катионов для эшинита состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ при $x=0$ и 0.1 представлены на рисунке 4.4. В ходе уточнения обнаружено расщепление $4c$ позиции Nd ($x 0.25 z$) на $8d$ ($x y z$), наблюдаемое для всех составов $x=0-0.2$ (сохранение Nd на $4c$ позиции результирует слишком большой B_{iso} , рост χ^2 и степени искажения металло-кислородных полиздротов). Позиции Nd и Nb были смоделированы как смешанные (Nd+Ca) и (Nb+Ti), соответственно; заселенности Ca и Ti фиксировались; заселенности Nd и Nb варьировались. Итоговые значения содержания всех металлов близки к формульным значениям. Для составов $x = 0.05-0.20$ расщеплены позиции кислорода O3 и O4, что результирует наклоны NbO_6 полиздротов, направленных вдоль оси y (см. рисунок 4.4).

Отмечено, что рассчитанные значения параметров элементарной ячейки M -фазы для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ также изменяются с ростом x , что свидетельствует о варьировании состава твердого раствора M -фазы при увеличении концентрации донанта. При этом объем элементарных ячеек O -фазы и M -фазы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, в отличии от O -фазы и M -фазы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, практически одинаков. Так, при линейной аппроксимации параметров решетки при комнатной температуре на параметры в области высоких температур, получим, что при $M \rightarrow O$ переходе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ должно реализоваться изотермическое сжатие ячейки более чем на $\sim 5\%$, в то время как для фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ объем ячейки O -фазы и M -фазы отличается лишь на $\sim 1\%$ [Zhang, Zuo, 2018]. Таким образом, близость объемов элементарных ячеек может существенно нивелировать затруднения $M \leftrightarrow O$ перехода для соединений на основе NdTiNbO_6 .

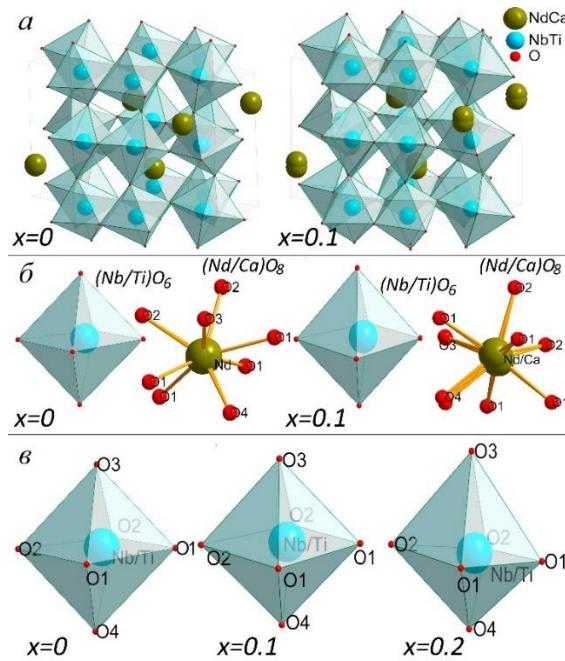


Рис. 4.4. Кристаллическая структура эшинитов (а) и координационные полиэдры AO_8 и BO_6 (б); сопоставление полиэдров BO_6 (с) (A – RE/Ca; B – Ti/Nb)

С учетом полученных координат атомов по методике [Zhang, Zuo, 2018] были оценены длины связей и локальные искажения $(\text{RE/Ca})\text{O}_8$ полиэдра. На рисунке 4.5 представлены результаты расчета для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$. Показано, что картина деформации полиэдра характерна для ромбической модификации, замещенной скорее по подрешетке Ti/Nb, чем по подрешетке RE/Ca, что согласуется с отношением ионных радиусов матричных элементов и донантов, а именно, в $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}$ в октаэдрическую подрешетку вносится ион, больший по отношению к матричному, чем в додекаэдрическую подрешетку: $R(\text{VIII Nd}^{3+})=1.109 \text{ \AA}$ и $R(\text{VIII Ca}^{2+})=1.12 \text{ \AA}$, $\Delta=0.9 \%$; $R(\text{VI Nb}^{5+})=0.64 \text{ \AA}$ и $R(\text{VI Ti}^{4+})=0.605 \text{ \AA}$, $\Delta=5.7 \%$ [Shannon, 1976]. Следуя работе [Zhang, Zuo, 2017], степень искажения полиэдров $(\text{Ti/Nb})\text{O}_6$ и $(\text{RE/Ca})\text{O}_8$, вычислялась соответственно по соотношениям:

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum \left(\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right)^2, \quad (4.1)$$

$$\Delta = \frac{1}{8} \sum \left(\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right)^2, \quad (4.2)$$

здесь R_i – длина i -той связи RE-O, \bar{R} – средняя длина связи. Выявлено, что в серии $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ происходит увеличение степени искажения обоих видов полиэдров (см. рисунок 4.56), с изломом при $x>0.10$, что соответствует области выделения M -фазы и может быть объяснено незначительными отклонениями соотношения Ca/Nd в O -фазе и M -фазе в силу смещения пределов растворимости CaNb_2O_6 в NdTiNbO_6 . Незначительное увеличение длины связи в додекаэдре $(\text{RE/Ca})\text{O}_8$ согласуется с замещением атомом большего размера. Снижение средней

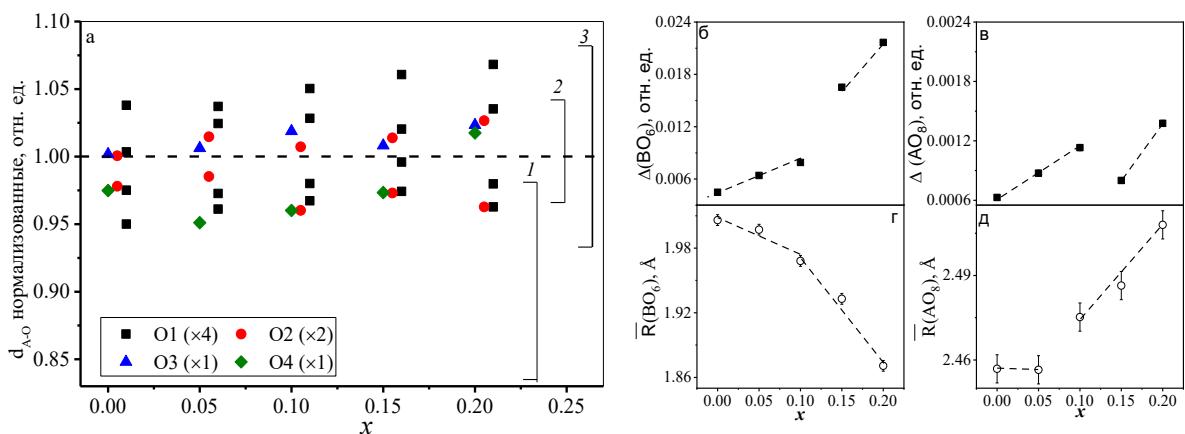


Рис. 4.5 – Нормализованная длина связи $d_{\text{A}-\text{O}}$ полиэдра $(\text{Nd}/\text{Ca})\text{O}_8$, (а); степень искажения Δ (б-с) и средние длины связей R (д-е) полиэдров BO_6 и AO_8 в зависимости от состава эшинита $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (А- Nd/Ca ; В- Ti/Nb). Интервалы 1-2 соответствуют вариациям длин связей при замещении O -фазы в подрешетках А и В; 3 - при замещении M -фазы, согласно данным [Zhang, Zuo, 2018].

длины связи в октаэдре, на первый взгляд, противоречит тенденции допирования большим по размеру атомом, однако оно согласуется с ростом кулоновского взаимодействия ионов за счет возрастания среднего заряда центрального иона. Кроме того, при рассмотрении отношения длины «длинной связи» ($\text{O}3/\text{O}4$)–(Ti/Nb) к длине «короткой» связи ($\text{O}1/\text{O}2$)–(Ti/Nb) видна тенденция к увеличению этого соотношения от ~ 1.10 до ~ 1.23 с ростом x . При этом объем полиэдра (Ti/Nb) O_6 остается практически неизменным. Таким образом, фактически происходит некоторое вытягивание октаэдрического полиэдра вдоль оси u при практически неизменном его объеме (см. рисунок 4.4в). Представляется, что аналогичного неравномерного изменения полиэдра можно ожидать при изменении внешних условий, в частности, при увеличении температуры, что будет сказываться на физико-химических характеристиках образцов. Для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ серии также фиксируются искажения додекаэдрических и октаэдрических полиэдров. В приложении А на рисунке А.12 представлены концентрационные зависимости искажения полиэдра (Ti/Nb) O_6 . Также на зависимости приведены данные по серии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiNbO}_6$ ($0 < x \leq 0.20$) из работы [Соломатов, 2025]. Установлено, что с ростом концентрации донанта увеличивается степень искажения октаэдрического полиэдра; при концентрации $x > 0.15$ происходит изменение наклона зависимости. Для двух серий описанная особенность во многом подобна, что указывает на идентичную природу появления моноклинной фазы, а также позволяет говорить об удовлетворительной оценке и предсказательной возможности параметра искажения. Однако для однозначного вывода необходимо выполнить исследования с расширенным набором донантов и способами замещения.

4.1.2 Уточнение структуры ряда мультиредкоземельных титано-ниобатов

Для оценки структурных особенностей мультиредкоземельных образцов в качестве исходной модели использовались данные из работ [Li et al., 2018, Golobic et al., 2004]. Додекаэдрическая позиция содержала пять элементов с одинаковыми координатами атомов и степенью заполнения позиции 0.2, однако в ходе уточнения выявлено расщепление данной позиции, в результате заселенность для каждого РЗЭ составила ~0.1. Позиция атомов Nb и Ti совместная, заселенность позиций соответствует формульным значениям. В качестве примера на рисунке 4.6 представлены расчетная и экспериментальная дифрактограммы мультиредкоземельного эшинита состава $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$. Кристаллическая структура соединения представлена на рисунке 4.7, а координаты атомов для всех синтезированных мультиредкоземельных образцов приведены в приложении Б в таблице Б.15.

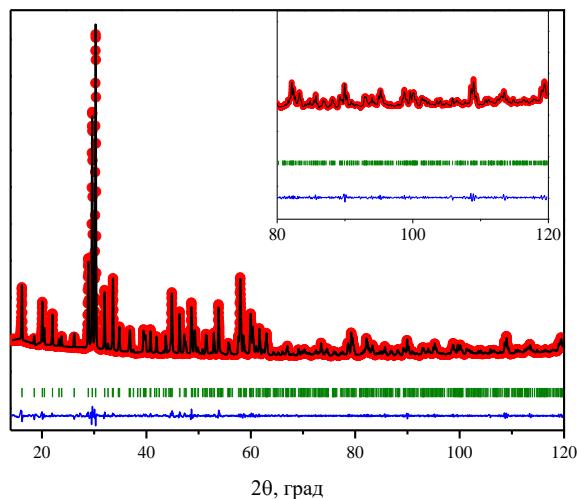


Рис. 4.6 – Рентгеновские дифракционные данные для эшинита $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$ с уточнением Ритвельда. Параметры уточнения $R_{wp}=13.0$; $R_p=11.25$; $R_{ex}=9.96$; $RF=3.78$, $\chi^2=1.22$), красные точки – экспериментальные данные, линия – рассчитанный профиль, синяя линия – отклонение

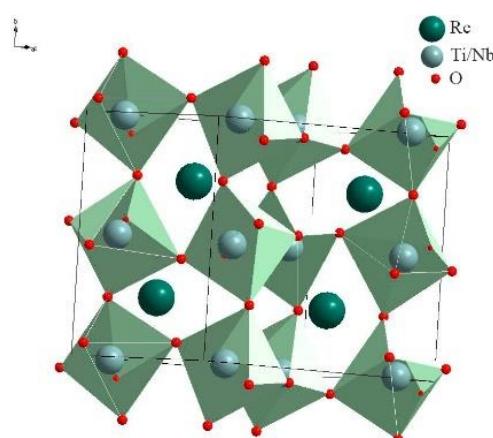


Рис. 4.7. Кристаллическая структура мультиредкоземельного эшинита $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$

По полученным координатам по процедуре, описанной выше, были оценены параметры искажения. На рисунке 4.8 представлены зависимости степени искажения полиэдров $(\text{Ti}/\text{Nb})\text{O}_6$ и $(\text{RE}/\text{Ca})\text{O}_8$. Наблюдаются два тренда изменения параметра искажения, показывающие незначительное изменение данного параметра при малых и средних значениях ионных радиусов и его возрастание при высоких. Отметим, что для соединений с меньшими параметрами искажения характерно наличие в составе иона, не образующего в редкоземельном соединении структуру эшинита, т.е. эвксенит-образующих РЭ с малым ионным радиусом. Вероятно, замещение РЭ, значительно различающимися по радиусам, вызывает разнонаправленные воздействия на локальную структуру, и, как следствие, искажение металл-кислородных полиэдров не ориентировано вдоль определённого направления. Напротив, замещение РЭ, схожими по размеру, может результировать искажение полиэдров вдоль определённого направления, приводящему, например, к вытягиванию MeO_6 октаэдров. В результате в первом случае искажения не регулярные, численно выражены малыми значениями Δ и большими тепловыми факторами атомов кислорода, а во втором – регулярные и выражены малыми значениями Δ и меньшими тепловыми факторами атомов кислорода.

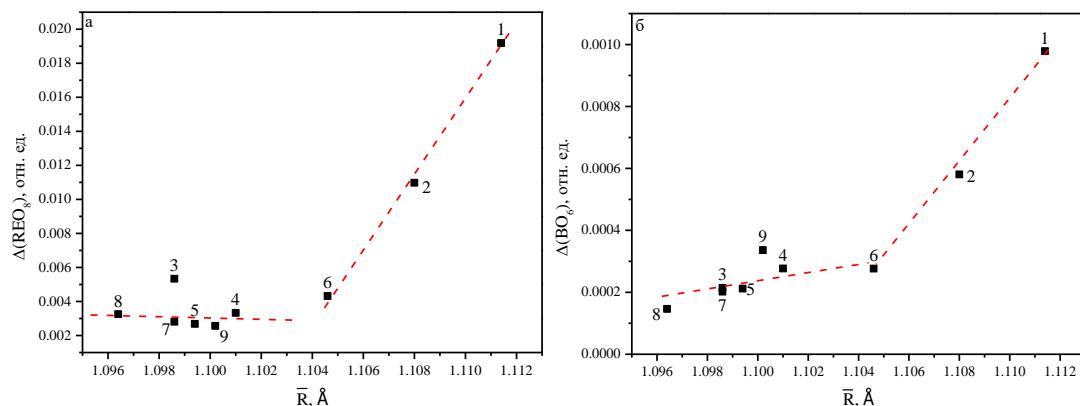


Рис. 4.8. Зависимость степени искажения Δ полиэдров REO_8 и BO_6 от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры мультиредкоземельных соединений (B - Ti/Nb). Цифрами обозначены 1 - $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 2 - $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 3 - $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 4 - $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 5 - $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 6 - $(\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 7 - $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 8 - $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TiNbO}_6$; 9 - $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})\text{TiNbO}_6$.

4.1.3 Термические характеристики

Общий вид кривых ТГ-ДТА близок для всех изученных титано-ниобатов; на рисунке 4.9а-б в качестве примера приведены данные для LaTiNbO_6 и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{10.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$. Установлено, что для LaTiNbO_6 наблюдается эндотермический пик при 1300°C , связанный с образованием моноклинной фазы [Zhang, Zuo, 2016]; при охлаждении наблюдается экзотермический пик при

1034 °C, связанный с затрудненным переходом из моноклинной модификации в ромбическую. Для соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ также наблюдается схожий эндотермический пик при 1230 °C, связанный с образованием моноклинной модификации; при охлаждении явных экзотермических пиков не обнаружено, вероятно, если переход «растянут» во времени, то пик выделения тепла становится диффузным. Для титано-ниобата $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$, была проведена серия отжигов при температурах 1200–1350 °C с шагом в 50 °C со средней скоростью охлаждения ~80 °C/час. По результатам рентгенофазового анализа показано, что независимо от температуры конечного отжига моноклинной модификации при комнатной температуре не фиксируется, т.е. полиморфный переход из ромбической в моноклинную является обратимым для соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$, значимые кинетические затруднения отсутствуют, что, вероятно, обусловлено близостью объемов элементарных ячеек данных модификаций.

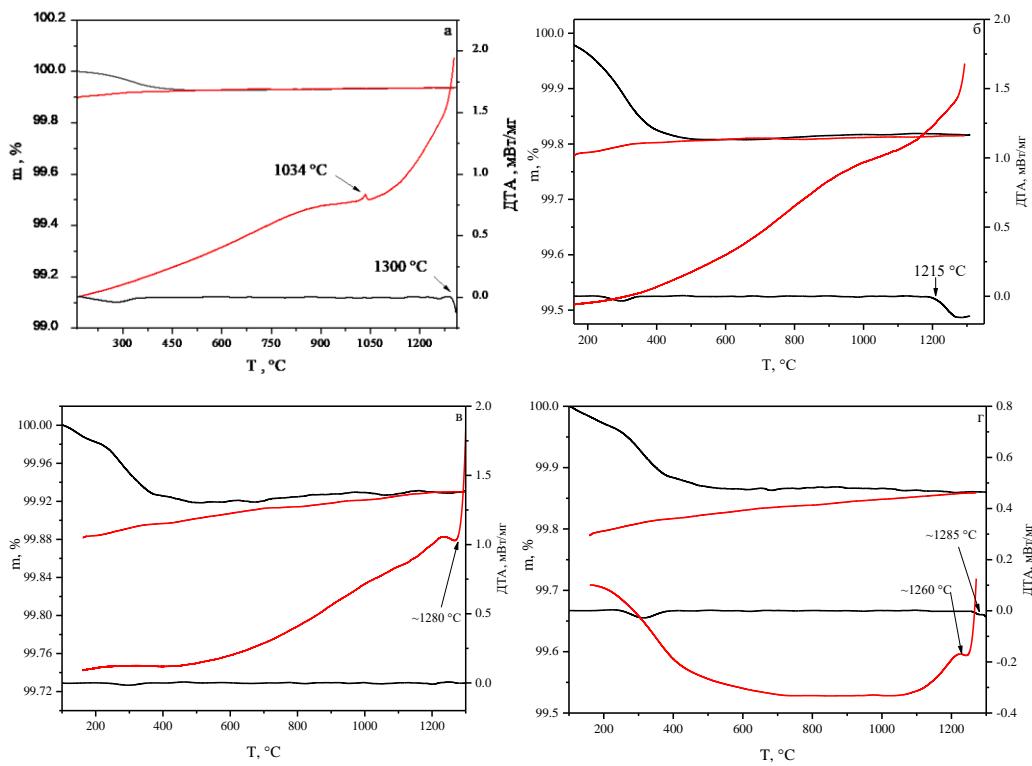


Рис. 4.9. ТГ-ДТА данные эшинитов LaTiNbO_6 (а), $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ (б), NdTiNbO_6 (в) и $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (г)

Для иных составов RETiNbO_6 и мультиредкоземельных титано-ниобатов также были зафиксированы тепловые эффекты, вероятно соответствующие $O \leftrightarrow M$ переходу (примеры на рисунке 4.9в-г для NdTiNbO_6 и $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$). Для данных составов фиксируется эндотермический пик при нагревании образца и экзотермический пик при охлаждении в области ~1200–1300 °C. Таким образом показано, что полиморфное превращение в моноклинную модификацию характерно не только для La-эшинитов, причем M -модификация у таких титано-ниобатов вероятно существует только в области высоких температур и без закалки не фиксируется на дифрактограммах. В случае La-эшинита с увеличением концентрации

допанта кинетические затруднения также могут сниматься и образец с ромбической структурой (как и La-несодержащие эшиниты) может быть получен даже после отжига при высоких (до 1350 °C) температур. Тем не менее для дополнительного подтверждения этого вывода требуются эксперименты с использованием высокотемпературной рентгеновской дифракции.

4.2 Данные модельных полуэмпирических расчетов

Набор потенциалов Морзе, представленный в главе 2, был использован для расчета характеристик моно- и мультиредкоземельных эшинитов; расчеты выполнялись в программе GULP 3.0.1. Заряды ионов RE, Ti, Nb, O приняты равными $1.8e_0$, $2.4e_0$, $3.0e_0$, $-1.2e_0$ соответственно [Pedone et al., 2006]; программа Binar применялась для моделирования твердого раствора с размером ячейки $2 \times 2 \times 2$. Рассчитанные параметры элементарных ячеек удовлетворимо согласуются как с экспериментальными данными, так и с данными работы [Sebastian et al., 2001]. Апробация полученного набора межатомных потенциалов проведена для моделирования структуры и физико-химических характеристик мультиредкоземельных эшинитов; полученные значения параметра ячейки и энтропии представлены в приложении Б в таблице Б.16. Прослеживается некоторое различие между расчетами для исходной и отрелаксированной структуры для параметра c и особенно b . Вероятно, ввиду недостатка данных по другим, в частности, термодинамическим свойствам данного класса соединений использованные нами потенциалы нуждаются в уточнении. Тем не менее заметим, что величина погрешности оценки структурных параметров составляет менее 1.5 %, что допускает дальнейшее использование потенциалов при расчетах. На рисунке 4.10 представлены вариации расчетных длин связей в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции эшинитов. В целом, фиксируется удовлетворительное согласие теоретических значений, дополнительно подтверждая адекватность используемых параметров потенциалов. Несмотря на это, отметим недостаточность экспериментальных данных по редкоземельным соединениям для проверки полученных межатомных расстояний.

На рисунке 4.11а представлено соотношение расчетного значения энтропии и ионного радиуса элемента \bar{R} элементов в додекаэдре. Проведено сравнение расчётного значения энтропии S мультиредкоземельных титано-ниобатов со средневзвешенным значением энтропии S_{cp} соответствующих ему моноредкоземельных составов, реально и гипотетически существующих. Установлено, что энтропия S_{cp} несколько выше (в пределах 1 Дж/моль•К), чем S . Таким образом, с учетом конфигурационного вклада, мультиредкоземельные эшиниты имеют энтропийные характеристики, схожие с таковыми для моноредкоземельных. Близость S и S_{cp} иллюстрирует равнозначное влияние каждого иона РЗЭ в мультиредкоземельном образце на колебательную энтропию, в частности, присутствие Y должно способствовать снижению

энтропии. В свете указанного положение точек Y-содержащих мультиредкоземельных эшинитов на рисунке 4.11а закономерно.

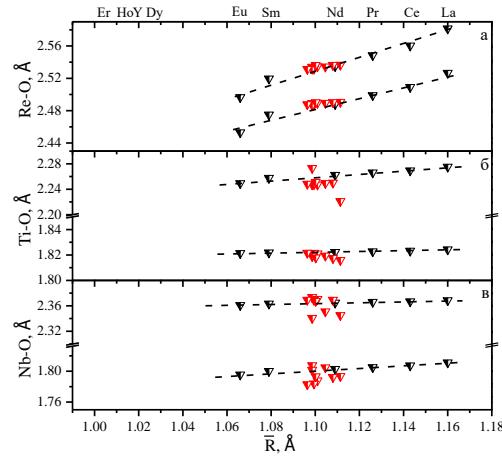


Рис. 4.10. Расчетные значения межатомных расстояний в зависимости от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры эшинитов. Черные и красные знаки – моно- и мультиредкоземельные эшиниты, соответственно.

На рисунке 4.11б представлено соотношение свободной энергии Гельмгольца и среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре; для всех исследованных эшинитов фиксируется линейная связь между данными параметрами; таким образом, свободная энергия Гельмгольца для мультиредкоземельных титано-ниобатов определяется типом и концентрацией РЗЭ. На рисунке 4.12 представлены зависимости модуля упругости и модуля сдвига от среднего ионного радиуса элементов в додекаэдре; для всех образцов зависимости имеют линейный характер. Отметим, что для мультиредкоземельных эшинитов, в отличии от моноредкоземельных вариации модулей упругости незначительны, что согласуется с тем, что все синтезированные мультиредкоземельные составы не могут быть отнесены к высокоэнтропийным, вследствие чего их свойства не должны значительно отличаться от таковых для моноредкоземельных образцов.

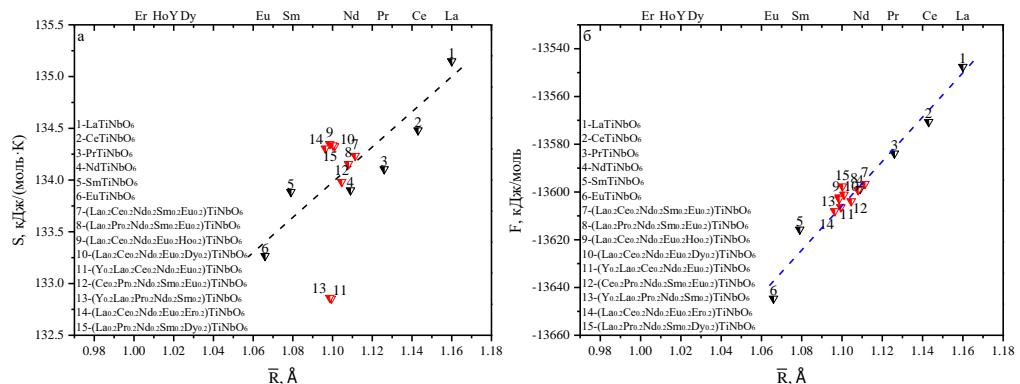


Рис. 4.11. Зависимости энтропии (а) и свободной энергии Гельмгольца (б) от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры эшинитов

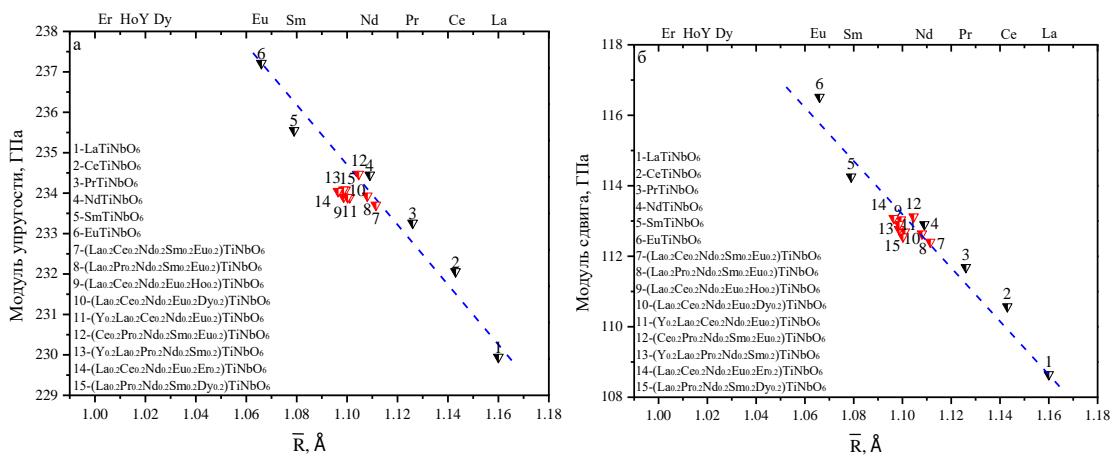


Рис. 4.12. Зависимости модуля упругости (а) и сдвига (б) от среднего ионного радиуса \bar{R}

элементов в додекаэдре структуры эшинитов

4.3 Рамановская спектроскопия

4.3.1 Двух- и монозамещенные редкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита

Согласно работам [Paschoal et al., 2003; Zhang, Zuo 2018] спектр ромбического эшинита характеризуется 54 раман-активными модами ($\Gamma_R=15A_g+12B_{1g}+15B_{2g}+12B_{3g}$). Экспериментально фиксируется менее 22 мод; это обусловлено квазислучайным вырождением в образцах, когда малоинтенсивные линии близкой частоты скрыты более интенсивными линиями другой симметрии. Разрешить рамановские моды поликристаллических образцов по симметрии не представляется возможным. На рисунке 4.13а представлены спектры для моноредкоземельных образцов; отмечено влияние длины волны излучения лазера на вид спектра PrTiNbO_6 : при возбуждении линией 488 нм фиксируется уширение линий, тогда как при 514 нм спектр близок к таковым в других моноредкоземельных эшинитах (пример «уширенного» спектра представлен на рисунке 4.13б). В приложении Б в таблицах Б.17-18 приведены положения мод для исследованных образцов.

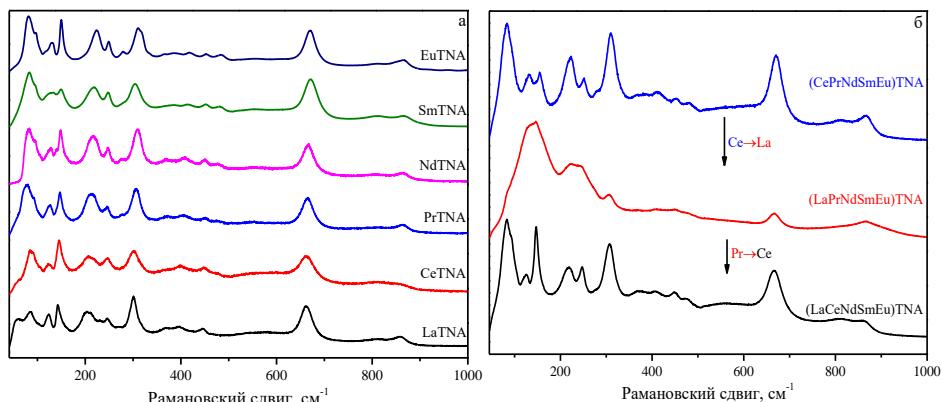


Рис. 4.13. Рамановские спектры моно- (а) и мультиредкоземельных (б) эшинитов. Возбуждение линией 488 нм (для PrTiNbO_6 – возбуждение линией 514 нм)

В приложении А на рисунке А.13 представлены рамановские данные для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, а также фрагменты спектров с их разложением на элементарные составляющие гауссово-лоренцовой формы. Для всех спектров фиксируется значительное наложение линий, вследствие чего однозначное разложение на составляющие и моделирование спектров набором фиксированного числа линий затруднительно. С использованием процедуры пик-фитинга было выделено до 22 пиков; при этом установлено, что отсутствуют пики как от моноклинной структуры, так и от примесных фаз, что подтверждают дифракционные данные.

Поведение мод в зависимости от содержания допанта в пределах области гомогенности представлено в приложении А на рисунке А.14; установлено, что моды ниже 520 cm^{-1} испытывают низкочастотное смещение, тогда как моды выше 520 cm^{-1} – высокочастотное. Это связано с частичным замещением Ti на более тяжелый Nb для спектра до 520 cm^{-1} , а также с увеличением силовой постоянной связи для спектра выше 520 cm^{-1} : значения $\Delta Hf_{298}(\text{Nb})$ и $\Delta Hf_{298}(\text{Ti})$ составляют 753 и 662 кДж/моль, соответственно [Cottrell, 1958]. Подобные тенденции аналогичны для всех синтезированных серий твердых растворов.

Согласно [Zhang, Zuo, 2018], характерная для ромбической модификации мода при $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ отвечает за колебания связей O-Ti(Nb)-O и Ti(Nb)-O-Ti(Nb), находящихся в цепочках октаэдрических полиэдров. На рисунках 4.14 и в приложении А на рисунке А.15 приведены данные для серий двойных твердых растворов: фиксируется высокочастотный сдвиг моды, причина которого обсуждена выше.

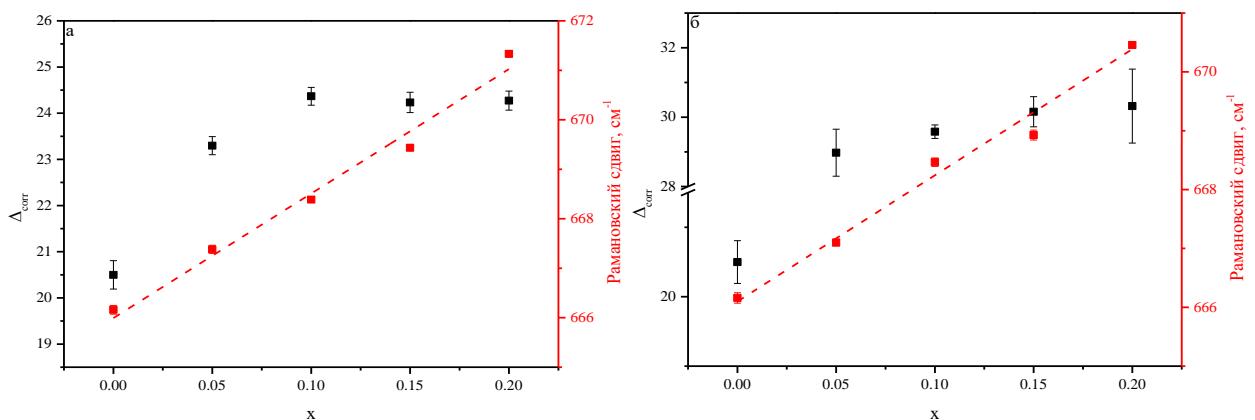


Рис. 4.14. Зависимости положения характеристической моды $\sim 668 \text{ cm}^{-1}$ и параметра Δ_{corr} , рассчитанного для диапазона рамановского спектра $60\text{--}170 \text{ cm}^{-1}$, в зависимости от содержания допанта x в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (а) и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (б)

Вследствие значимой суперпозиции пиков на спектрах, затрудняющей выделение и однозначную оценку их параметров, в частности, их ширины, для анализа эффектов уширения в спектрах твердых растворов нами был использован статистический подход, основанный на расчете автокорреляционной функции и параметра Δ_{corr} [Salje et.al. 2000; Pankrushina et al., 2020]. Установлено, что значение Δ_{corr} монотонно увеличивается с ростом концентрации допанта для

всех составов (см. рисунок 4.14 и приложение А рисунок А.15). При этом для Ca-серий бинарных твердых растворов наблюдается излом зависимости при $x=0.10$. Как было показано на примере $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$, при $x>0.10$ фиксируется незначительное количество моноклинной фазы, т.е. причина наблюдаемого излома связана с изменением фазового состава образцов при повышенной концентрации допанта. Представляется, что параметр Δ_{corr} достаточно перспективен для оценки вариаций фазового состава соединений со структурой эшинита как индикатор появления моноклинной фазы. Для Sr-серии данной аномалии не обнаружено: параметр Δ_{corr} монотонно увеличивается с ростом концентрации допанта; изломов не фиксируется. Отметим некоторую специфику Ce-серии: для нее характерны низкоинтенсивные спектры, вследствие чего наблюдается большая по сравнению с другими образцами погрешность вычисления параметра Δ_{corr} (см. приложение А рисунок А.15).

4.3.2 Мультиредкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита

Спектры мультиредкоземельных соединений близки к таковым для моноредкоземельных; в приложении Б в таблице Б.19 приведены положения мод для мультиредкоземельных соединений. Фиксируется уширение линий при возбуждении лазером с длиной волны излучения 488 нм для соединений, содержащих Pr. При этом экспериментально установлено, что введение Ce и Pr не вызывает уширения линий при той же длине волны возбуждения. В качестве примера на рисунке 4.13б представлены данные по трем образцам; как видно, спектр образца $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$ отличается от остальных: при замещении La на Ce уширение линий не наблюдается. Причины данной аномалии остаются открытыми. В дальнейшем нами анализировались спектры образцов $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ и $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$ при возбуждении линией 514 нм.

На рисунке 4.15а представлена зависимость для моно- и мультиредкоземельных образцов положения характеристической моды ~ 660 см^{-1} от среднего ионного радиуса. Фиксируется линейная корреляция за исключением данных для соединения $EuTiNbO_6$. Известно [Комков, 1972; Sebastian et al., 2001], что граница между эшинит-эвксенитовой структурой в ряду лантаноидов находится между Eu и Gd. Ранее отмечалась сложность синтеза твердофазным методом соединения $EuTiNbO_6$; для него фиксируется наличие как эшинитовой, так и эвксенитовой фазы [Sebastian et al., 2001]. Позже было экспериментально показано, что $EuTiNbO_6$, полученный методом соосаждения, образует эшинитовую структуру при температурах выше 1400 $^{\circ}\text{C}$ [Hirano et al., 2016]. Нами соединение данного состава было получено методом пиролиза при температуре 1410 $^{\circ}\text{C}$; наличие фазы эвксенита не фиксировалось. Нельзя исключить, что присутствие восстановленной формы Eu^{2+} могло сказываться на специфичности свойств $EuTiNbO_6$.

На рисунке 4.15б представлена зависимость параметра Δ_{corr} , рассчитанного для диапазона спектра $60\text{--}170\text{ cm}^{-1}$, от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре. Видно, что параметр Δ_{corr} (средневзвешенная ширина полос) меняется в зависимости от \bar{R} нерегулярно, явного влияния мультиредкоземельного замещения не фиксируется, что свидетельствует о сложной природе замещений и искажений в додекаэдрической подрешетке.

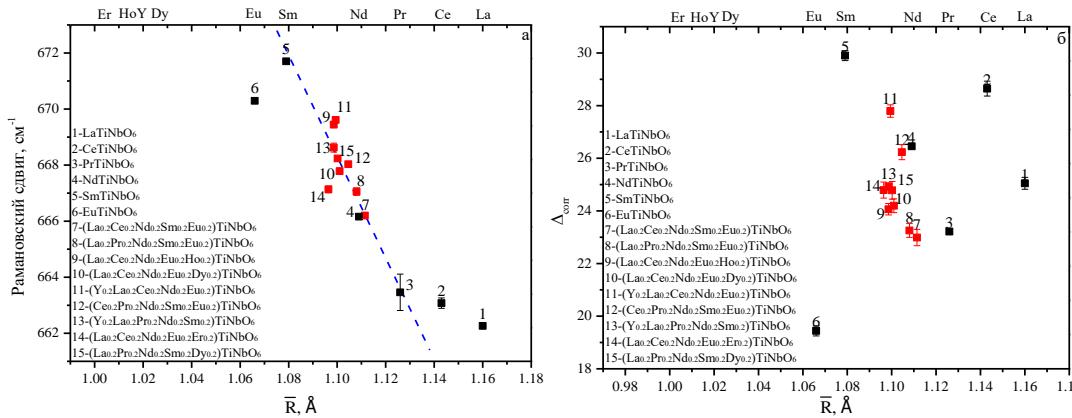


Рис. 4.15. Зависимости рамановского сдвига характеристической моды $\sim 668\text{ cm}^{-1}$ (а) и статистического параметра Δ_{corr} , рассчитанного для диапазона спектра $60\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ (б), от среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдре структуры эшинитов

4.4. Т-зависимая рамановская *in situ* спектроскопия

Рамановский эксперимент в диапазоне температур 83–773 К выполнен для образцов NdTiNbO₆ и Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆; на рисунке 4.16а-б представлена динамика изменения их спектров: наблюдается изменение относительных интенсивностей, уширение и сдвиг большинства колебательных мод в низкоэнергетическую область (см. рисунок 4.16в). В области до 340 cm^{-1} смещение мод не превышает 10 cm^{-1} ; в области $340\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ смещения более значимые, однако ввиду значительного наложения линий трудно выявить какую-либо закономерность. Наблюдается смещение самой низкочастотной моды при $\sim 63\text{ cm}^{-1}$, что фиксируется по изменению формы фрагмента спектра до 100 cm^{-1} . Также установлено значительное уширение моды $\sim 660\text{ cm}^{-1}$. Можно сделать вывод, что валентные колебания связи данных полиэдров является наиболее температурно-зависимыми.

Высокотемпературное поведение соединений со структурой эшинита, в основном, контролируется рассеянием фононов между собой, что типично для нормального кристаллического соединения. Как правило, процессы рассеяния фононов описываются трехфононными и/или четырехфононными механизмами рассеяния [Chen et al., 2018; Lindsay et al., 2008]. В соединениях NdTiNbO₆ и Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O₆ анализ процессов рассеяния фононов был проведен для следующих мод ($\sim 120.2, 216.7, 247.6, 309.0, 666.9\text{ cm}^{-1}$) и ($\sim 126.3, 215.6, 247.8, 307.0, 670.6\text{ cm}^{-1}$), соответственно.

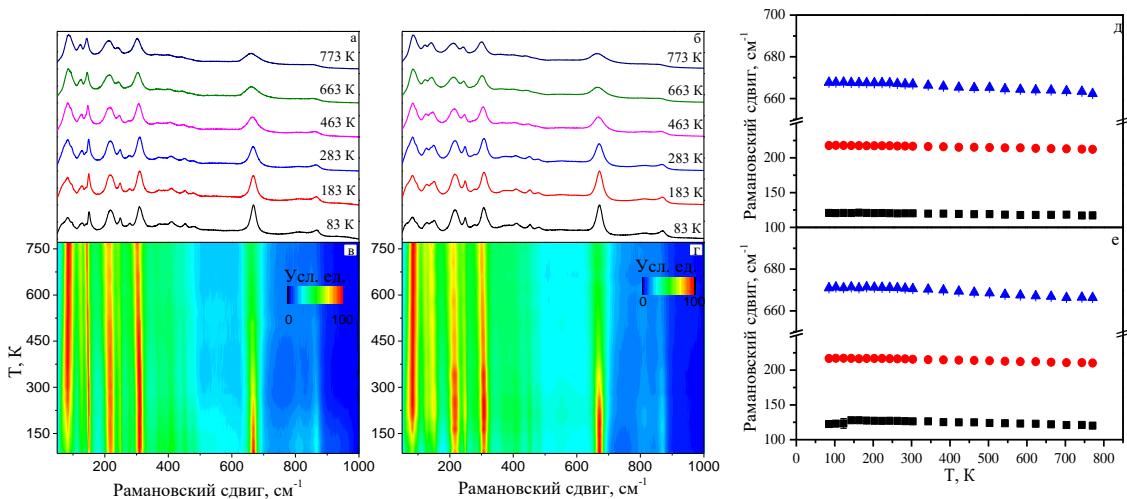


Рис. 4.16. Рамановские спектры при разных температурах (а-б), 2D-карты их температурного изменения (в-г) и температурные зависимости рамановского сдвига линий (д-е) в эшинитах NdTiNbO_6 (а, в, д) и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ (б, г, е)

Описание температурной зависимости проведено с использованием подхода, основанного на расширенной модели Клеменса-Харта-Аггарвала-Лакса [Klemens 1966; Hart et al., 1970]. По формуле (3.4) оценено температурное поведение мод. При анализе сдвига частоты от температуры обнаружено, что трехфононный процесс наиболее адекватно подходит для описания наблюдаемой зависимости. В приложении Б в таблице Б.20 представлены подгоночные параметры. В целом, наблюдается близость ангармонических констант А и В для обоих соединений NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$, тем не менее для моды $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ данные параметры отличаются достаточно значительно. Отношение ангармонических констант А/В для данной моды в NdTiNbO_6 меньше 1, а в $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ больше 1, что может говорить о влиянии вклада четырехфононного рассеяния с ростом концентрации донанта.

Полуширина FWHM мод NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ изменяется нелинейно с ростом температуры и может быть описана уравнением (3.5). Температурные зависимости FWHM большинства мод не противоречит выводу о преобладающем трехфононном процессе, а вклад четырехфононного рассеяния существенно ниже. Для характеристической моды наблюдается наибольшее изменение ангармонических констант С и D; их отношение меньше 1, что отражает доминирующий трехфононный процесс. В целом для изученных соединений доминирующим вкладом является кубический ангармонизм, соответствующий процессам трехфононного рассеяния. Эти результаты показывают, что в данных соединениях ангармонические фонон-фононные взаимодействия ответственны за температурное поведение колебательных мод.

Расчет $\Delta_{\text{ph}} + \Delta_0$ для NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ дает близкие результаты (см. приложение Б таблицу Б.20), однако для характеристической моды наблюдается значимое

различие данного параметра: в соединении NdTiNbO_6 он составляет 0.4, а в $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ – 2.1.

4.5 Диффузное светорассеяние и ширина запрещенной зоны

4.5.1 Моноредкоземельные образцы и бинарные твердые растворы со структурой эшинита

Для спектров диффузного светорассеяния всех типов образцов характерна широкая полоса в УФ-диапазоне (230 до 350 нм), связанная, согласно [Ma et al., 2014] с электронным переходом $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ (Ti^{4+}) в искаженных $\text{Nb}(\text{Ti})\text{O}_6$ октаэдрах (на рисунке 4.17 и в приложении А на рисунке А.16 представлены данные для выбранных моноредкоземельных образцов). Для PrTiNbO_6 и SmTiNbO_6 наблюдается также ряд узких линий, обусловленных f-f электронными переходами ионов Pr^{3+} и Sm^{3+} , соответственно: $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (1030 нм); $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (600 нм) и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ (490 нм); наибольшее количество линий наблюдается для NdTiNbO_6 фиксируются узкие линии, связанные с переходами иона Nd^{3+} - $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{1/2} + ^2\text{I}_{11/2} + ^4\text{D}_{3/2}$ (355 нм), $^2\text{D}_{5/2}$ (421 нм), $^2\text{P}_{1/2}$ (434 нм), $^2\text{D}_{3/2} + ^4\text{G}_{11/2}$ (474 нм), $^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{9/2}$ (525 нм), $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ (585 нм), $^4\text{F}_{9/2}$ (685 нм), $^2\text{H}_{11/2}$ (630 нм), $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ (751 нм), $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ (806 нм), $^4\text{F}_{3/2}$ (880 нм) [Qi et al., 1996; Qi et al., 1997]. Спектры диффузного светорассеяния бинарных твердых растворов близки таковым для моноредкоземельных. Ранее [Mondry et al., 1997] для соединения $\text{Na}_3(\text{Nd}(\text{TTHA}) \cdot 2.5\text{NaClO}_4 \cdot 7.617\text{H}_2\text{O}$ было отмечено, что наличие одиночной линии в переходе $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ и двух линий в $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ свидетельствует об единственности позиции, которую занимает ион Nd^{3+} . На спектрах, полученных для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, в переходе $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ фиксируется одиночная линия, при этом в переходе $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ явно выделяется более двух линий (врезка к рисунку 4.17a), вероятно, вследствие расщепления позиции $4c$ ($x 0.25 z$) на 2 позиции $8d$ ($x y z$), что подтверждено при уточнении структуры по данным рентгеновской порошковой дифракции. Отметим, что согласно работе [Qi et al., 1996] в Nd-эшините ион Nd^{3+} также занимает две позиции.

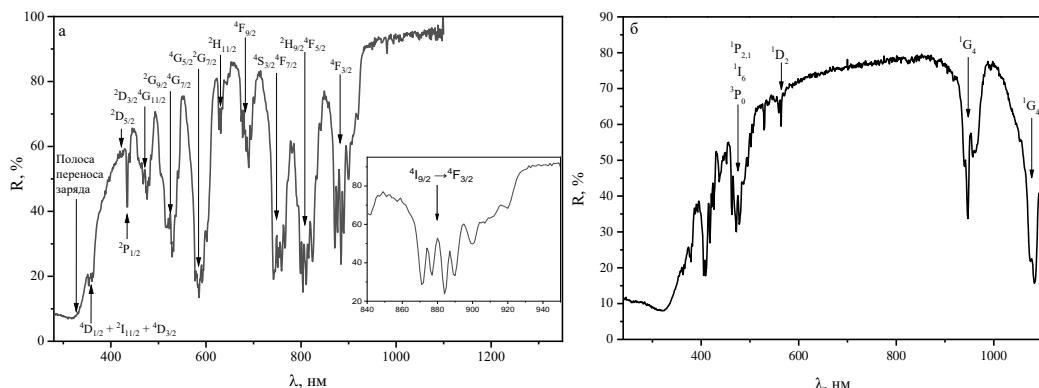


Рис. 4.17. Спектры диффузного отражения эшинитов NdTiNbO_6 (а) и SmTiNbO_6 (б)

По данным диффузного светорассеяния эшинитов построены спектральные зависимости Кубелки-Мунка и рассчитана энергия запрещенной зоны E_g . Установлено, что для CeTiNbO_6 характерно пониженное (2.07 эВ) значение E_g , для NdTiNbO_6 , LaTiNbO_6 , SmTiNbO_6 , PrTiNbO_6 , EuTiNbO_6 – повышенные значения E_g =3.25–3.60 эВ. В целом, это не противоречит данным о полупроводниковой природе Се-соединений. Для бинарных твердых растворов изменение энергии E_g с ростом концентрации допанта несущественно и варьирует в пределах ± 0.15 эВ от начальных значений.

4.5.2 Мультиредкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита

Спектры диффузного светорассеяния мультиредкоземельных эшинитов включают широкую полосу поглощения в ближнем УФ-диапазоне и узкие полосы поглощения, связанных с f-f-переходами ионов соответствующих РЗЭ (в приложении А на рисунке А.17 для примера приведены спектры $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$). В спектрах мультиредкоземельных титано-ниобатов для Се- и Pr-содержащих образцов доминируют линии других входящих в состав элементов (Nd, Sm, Eu) (см. рисунок 4.17а, б). Наибольшую интенсивность проявляют полосы поглощения неодима, для которых также фиксируется особенность линий в переходе $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$, отмеченная для моноредкоземельного состава NdTiNbO_6 , обусловленная расщеплением позиции Nd. Значение энергии запрещенной зоны E_g зависит от наличия/отсутствия Се в мультиредкоземельном образце: для Се-содержащих эшинитов фиксируются пониженные (2.73–3.02 эВ) значения энергии E_g , тогда как для остальных составов значения E_g выше (3.19–3.29 эВ).

4.6 Электрофизические характеристики соединений со структурой эшинита

4.6.1 Спектры импеданса

На рисунке 4.18 приведены типичные спектры импеданса в координатах Найквиста для составов NdTiNbO_6 при температурах 500–700 °С и $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ при температуре 300 °С. Для большинства соединений годографы импеданса представляют собой один слегка вдавленный полукруг, выходящий из начала координат, что типично для диэлектрических материалов. Расчет сопротивления проводился с помощью метода эквивалентных схем; была предложена схема, включающая элемент Войта $R_1(\text{CPE}_1)$ (см. рисунок 4.18а). Емкостные значения CPE_1 ($\sim 10^{-10}$ – 10^{-11} Ф) позволяют отнести значение R_1 общему сопротивлению образца. Однако для некоторых соединений наблюдается несколько полуокружностей (схема $R_1(\text{CPE}_1)$ – $R_2(\text{CPE}_2)$, см. рисунок 4.18б), часть из них отражала электродный вклад (CPE_2 - $T \sim 10^{-5}$ – 10^{-6} Ф), либо дополнительную проводящую фазу, отличающуюся временем релаксации (CPE_2 - $T \sim 10^{-9}$ Ф) [Irvine et al., 1990]. Электродный вклад в общее сопротивление можно было явно отличить от дополнительной резистивной составляющей образца не только по ёмкостному параметру элемента Войта, но также по степенному параметру

CPE₂-P, близкому к 0.5 и фактической зависимости R_2 от условий нанесения электрода. На рисунке 4.18б показано, что две полуокружности отличаются по величине емкости на два порядка и последняя не может быть приписана электродному вкладу. Наиболее простыми вариантами описания данной примесной фазы может быть либо примесная фаза со структурой эвксенита, либо примесная M -фаза эшинита. Первый вариант исключен по причине того, что спектры образца $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})TiNbO_6$, содержащего «тяжелый» элемент, представляет собой только один вдавленный полукруг. В случае второго варианта нельзя исключать наличие примесной M -фазы ($\sim 1\%$) даже при низких температурах с учетом возможных кинетических затруднений перехода. Импедансная спектроскопия достаточно чувствительна к незначительным количествам примесей, поэтому можно предположить, что имеет место «самокомпозитный» состав, в которой доминирует O -фаза эшинита. Общее сопротивление образца в этом случае характеризуется суммой R_1+R_2 . Аналогично две полуокружности наблюдаются и для составов $La_{0.80}Ca_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$ и $Nd_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$, которым свойственно при относительно высоком содержании допанта стабилизация моноклинной фазы, что также подтверждает второе предположение о природе низкочастотной полуокружности на спектре. На спектрах импеданса других серий бинарных твердых растворов конечные составы при $x=0.20$ двух полуокружностей не проявляется.

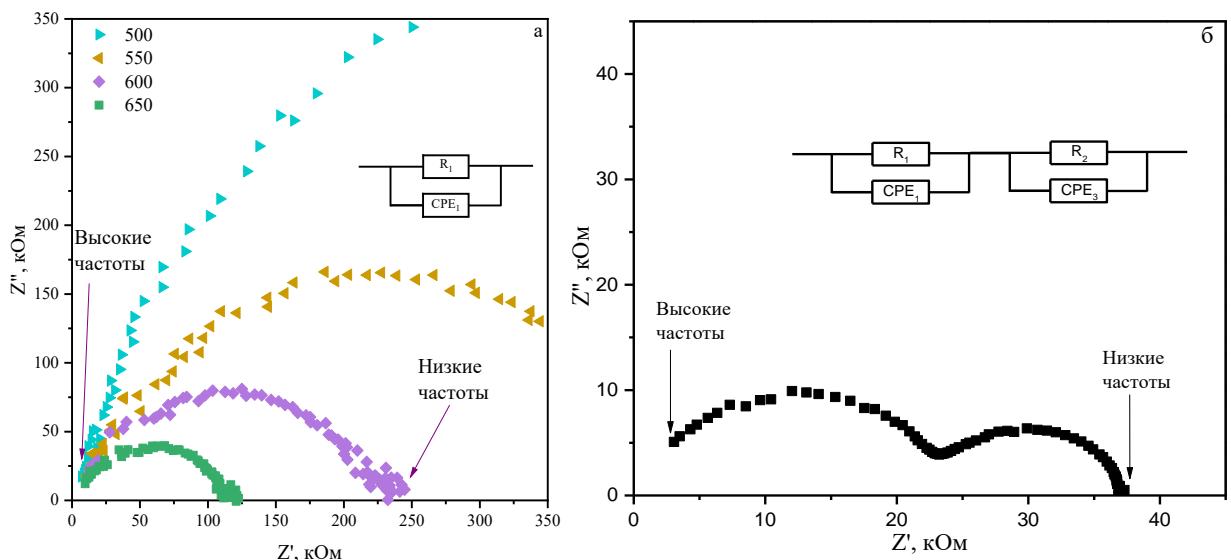


Рис. 4.18. Годографы импеданса в координатах Найквиста для эшинитов $NdTiNbO_6$ (а) и $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Ho_{0.2})TiNbO_6$ при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Ввиду того, что невозможно разделить внутризеренныи и зернограничный вклады, что типично для диэлектрических материалов, была определена только общая проводимость образцов. Спектры бинарных твердых растворов схожи с моно- и мультиредкоземельными соединениями. В целом, все эшиниты характеризуются довольно низкими значениями проводимости (кроме Се-содержащих моно- и мультиредкоземельных образцов), вследствие

чего диапазон измерения спектров технически ограничен для них и заканчивается примерно при 300–350 °С. Представленные эквивалентные схемы удовлетворительно описывают поведение всех полученных гидографов импеданса во всем температурном диапазоне.

4.6.2 Температурные зависимости проводимости

Моноредкоземельные титано-ниобаты со структурой эшинита. На рисунке 4.19а представлены Аррениусовские зависимости проводимости моноредкоземельных образцов. В целом, фиксируются высокие значения сопротивления для всех образцов, кроме CeTiNbO₆; для последнего отмечены высокие проводящие свойства, обусловленные наличием у иона Ce одного несвязанного электрона на f-подуровне, который легко высвобождается и обуславливает формирование пары Ce³⁺–Ce⁴⁺ [Sumi et al., 2010]. Установлено отличие в наклоне температурной зависимости проводимости и значениях электропроводности для соединения NdTiNbO₆, которое, по-видимому, обусловлено влиянием различий в методике синтеза: образец NdTiNbO₆ получен стандартной керамической технологией. Для проверки этой гипотезы были исследованы спектры импеданса соединения NdTiNbO₆, полученного методом пиролиза по методике, описанной в главе 2 (образец NdTiNbO₆_pyr). Обнаружено, что наклон температурной зависимости проводимости NdTiNbO₆_pyr близок к таковым для остальных моноредкоземельных соединений (кроме CeTiNbO₆). Возможная причина заключается в различной дефектности образцов, полученных по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров. Для эшинитов модель кислородно-ионной проводимости четко не описана, однако по аналогии с родственными по составу ниобатами со структурой колумбита [Morkhova et al. 2024] можно предположить модель генерации вакансий кислорода за счет частичного восстановления ниobia или титана (с эмиссией кислорода) по схемам: Nb⁵⁺ → Nb⁴⁺ + O₂↑ + □ и Ti⁴⁺ → Ti³⁺ + O₂↑ + □, где □ – кислородная вакансия. Для керамической технологии свойственны гораздо более длительные высокотемпературные отжиги (80 ч против 24 ч), в результате чего может реализоваться некоторое увеличение концентрации дефектов. При сравнении спектров диффузного светорассеяния образцов NdTiNbO₆, полученных по разной технологии, не выявлено полос поглощения, отвечающих восстановленным состояниям Nb⁴⁺ и Ti³⁺; однако в образце, полученным твердофазным методом, фиксируется смещение максимума полосы поглощения с 327 до 317 нм (см. рисунок А.18 приложения А), что указывает на незначительные изменения строения ниобий/титан-кислородных полизидров. В дальнейшем для адекватного сравнения свойств образцов проводили сопоставление характеристик образцов, полученных по одинаковой технологии.

Бинарные твердые растворы. На рисунке 4.19б и в приложении на рисунке А.19 представлены зависимости проводимости бинарных твердых растворов. Для серий La_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O₆ и Nd_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O₆ фиксируется увеличение проводимости с увеличением

концентрации допанта; для твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Ca, Sr}$) проводимость снижается с ростом концентрации допанта. Для остальных образцов обнаружено, что проводимость от состава варьирует незначительно и имеет максимум при $x=0.05-0.1$. Снижение проводимости для составов с Ce, по-видимому, сопряжено с уменьшением концентрации электрон-генерирующих частиц. Наблюдаются изломы на зависимостях для Nd и La-соединений в области 475–550 °C, по-видимому, связанные с механизмом генерации ионных носителей заряда, в то время как для Ce-соединений данной особенности не установлено, что коррелирует со значительным электронным вкладом в общую электропроводимость данных соединений. По наклонам температурной зависимости проводимости оценены значения энергии активации E_a на разных температурных участках (см. таблицу 4.2): для Ce-соединений значения E_a во всем температурном диапазоне близки; для Nd- и La-серий при пониженных температурах фиксируются пониженные значения E_a .

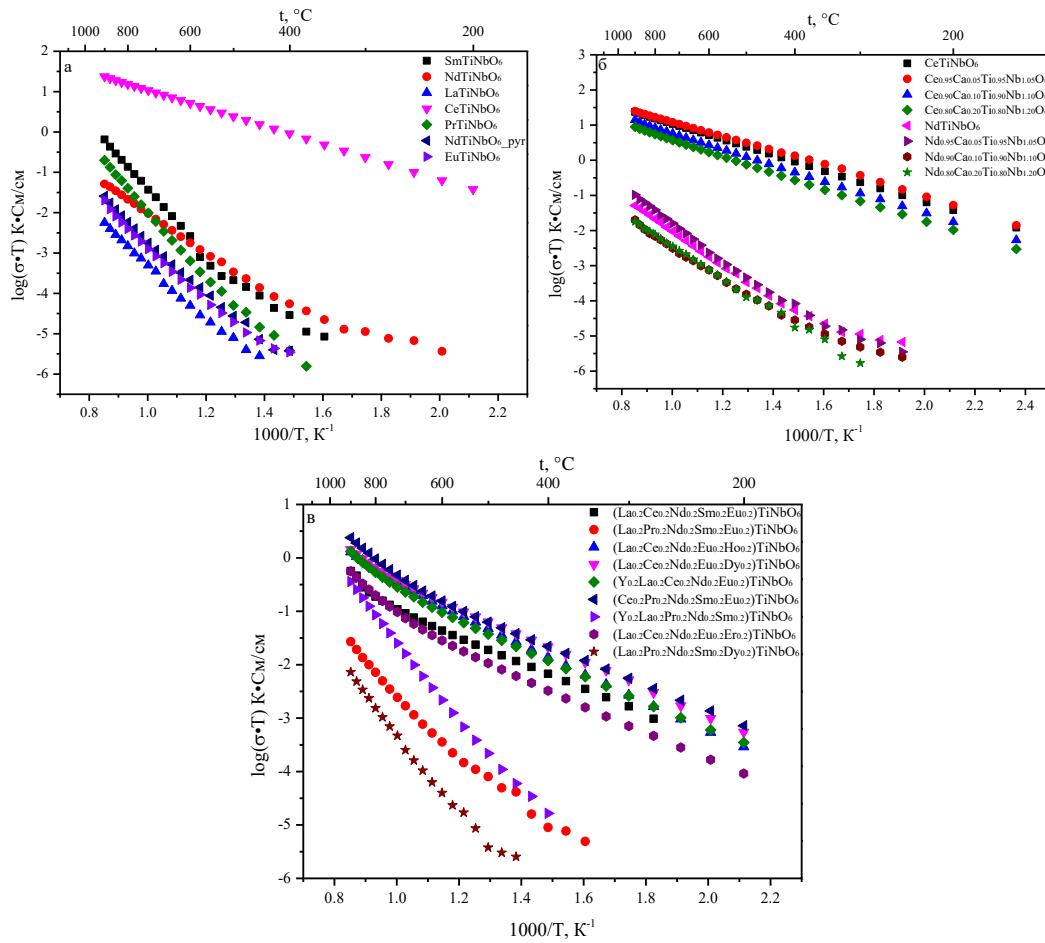


Рис. 4.19. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса для моно- и мультиредкоземельных эшинитов (а, в) и серии твердых растворов (б)

Мультиредкоземельные титано-ниобаты. На рисунке 4.19в представлены температурные зависимости проводимости для мультиредкоземельных титано-ниобатов со структурой эшинита. Как и в случае со щелочноземельносодержащими образцами, отмечается

Таблица 4.2. Значения энергии активации проводимости эшинитов для двух температурных диапазонов.

Образец	E_a (300-500 °C)	E_a (500-900°C)
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	0.47	0.57
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	0.80	1.17
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	0.54	0.64
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	0.50	0.70
(Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	0.49	0.80
(Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	0.47	0.84
(Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆	1.14	1.46
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆	0.51	0.90
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	-	1.45
LaTiNbO ₆	-	1.32
CeTiNbO ₆	0.40	0.44
PrTiNbO ₆	1.21	1.62
NdTiNbO ₆	0.77	1.00
SmTiNbO ₆	0.94	1.61
EuTiNbO ₆	0.77	1.34
Nd _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	0.76	1.04
Nd _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	0.77	1.02
Nd _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	0.77	1.02
Nd _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	0.79	1.01
Nd _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	-	1.55
Nd _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.14	1.87
Nd _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.07	1.68
Nd _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.31	1.91
Ce _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	0.43	0.40
Ce _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	0.44	0.46
Ce _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	0.44	0.43
Ce _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	0.45	0.48
Ce _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	0.41	0.41
Ce _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	0.45	0.45
Ce _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	0.47	0.42
Ce _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	0.47	0.41
La _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	0.54	1.36
La _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	0.69	1.40
La _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	0.67	1.44
La _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	0.75	1.47

высокая проводимость соединений, содержащих Ce; для остальных фиксируются высокие сопротивления даже при высоких температурах, что характерно для диэлектрических материалов. Отмечено, что состав (Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO₆ при высоких температурах обладает высокой проводимостью наравне с Ce-содержащими соединениями, но при низких

температурах его проводимость довольно низкая, что может быть связано с изменением степени окисления Pr в ходе нагрева, в результате чего происходит изменение вкладов ионной и электронной составляющей проводимости. Для Ce-содержащих составов фиксируется излом на зависимости при температурах 650–700 °C, также, по-видимому, связанный с изменением валентного состояния металлов; для остальных излом либо слабо выражен, либо вообще отсутствует. Значения энергии активации E_a на двух температурных участках приведены в таблице 4.2: для Ce-содержащих образцов фиксируются низкие значения E_a , наблюдаются различия в низко- и высокотемпературной областях.

4.6.3 Особенности высокотемпературной проводимости

На примере соединения $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ рассмотрены возможные причины изменения энергии активации проводимости E_a на двух температурных участках, обуславливающие излом температурной зависимости проводимости. Анализ последней позволяет выделить две области линейности: ~300–450 и 500–900 °C (см. рисунок 4.19б). Энергия E_a составляет ~0.8 и ~1 эВ на низко- и высокотемпературном участках; причем она практически не изменяется при вариациях состава (значении x). Энергия активации E_a близка соответствующим расчетным и экспериментальным значениям для кислород-ионных проводников на основе структуры колумбита $(Ca/Mg)Nb_2O_6$ [Morkhova et al., 2022] и заметно превышают таковые для $CeTiNbO_6$ [Sumi et al., 2010], подтверждая разную природу проводимости в соединениях на основе $NdTiNbO_6$ и $CeTiNbO_6$. В колумбитах также наблюдается снижение энергии E_a при понижении температуры; заметим, что ранее эта особенность не обсуждалась. Вероятно, причиной снижения E_a в обоих семействах является смена механизма проводимости с собственной на примесную или образования дефектов, связанных с возможной сменой ориентации металл-кислородных октаэдров при повышении температуры. Данное явление не фиксировалось ранее для эшинит-подобных соединений (данные по высокотемпературным дифракционным исследованиям эшинитов отсутствуют), однако описано для иных сложных оксидов разнообразного состава.

Проводимость, измеренная на переменном токе, хорошо описывается уравнением Йоншера (Jonscher's power law):

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n, \quad (4.3)$$

где σ_{dc} , σ_{ac} – проводимости на постоянном и переменном токе, ω – циклическая частота [Jonscher, 1977]. Экспоненциальный параметр n во всем диапазоне температур не превышает 1 (см. приложение А рисунок А.20); значение n указывает на поступательное движение носителей заряда по прыжковому механизму [Morkhova et al., 2022; Jonscher, 1977].

Для состава $Nd_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$ выполнены измерения электропроводности на переменном токе как на воздухе, так в среде аргона; полученные данные сопоставлены с

таковыми на постоянном токе (см. рисунок 4.20). Кривая, полученная в аргоне при парциальной концентрации кислорода $\sim 10^{-5}$ (аргон), наиболее вероятно соответствует области электролитичности (постоянства электропроводности) для кислородно-ионного проводника; заметим, что для колумбитов область электролитичности простирается по крайней мере до парциальной концентрации кислорода $\sim 10^{-14}$ [Morkhova et al., 2022]. Чтобы оценить вклад проводимости оксид-ионов в общую проводимость образца были проведены потенциостатические измерения хроноамперометрических кривых на постоянном токе при 350, 500 и 650 °C в указанных атмосферах при напряжении 0.5 В (последнее значение ниже напряжения разложения). В атмосфере чистого Ar отсутствуют внешние источники ионов O^{2-} , и проводимость в стационарном состоянии при постоянном напряжении может быть приписана только электронной составляющей; последняя составляет $\sim 2.07 \times 10^{-7}$ См/см (см. врезку на рисунке 4.20). Поскольку общая электропроводность при 650 °C составляет $\sim 1.89 \times 10^{-6}$ См/см, как показано на рисунке 4.20, число переноса электронной проводимости (t_e) может быть рассчитано в соответствии с уравнением:

$$t_i = \sigma_i / \sigma_{total}, \quad (4.4)$$

где i – вид носителей заряда [Geng et al., 2020]. Число переноса по электронным носителям таким образом составляет при 650 °C не более ~ 0.10 ; при температуре 500 и 350 °C число переноса по электронным носителям - 0.07 и 0.05, соответственно. Такое низкое значение согласуется с ожидаемым для материала с преимущественно ионной проводимостью. Таким образом, число переноса по ионным носителям составляет не менее ~ 0.90 –0.95. Соответствующая электронная составляющая проводимости при этом, вероятно обеспечивается генерацией электронов за счет восстановленных форм металлов.

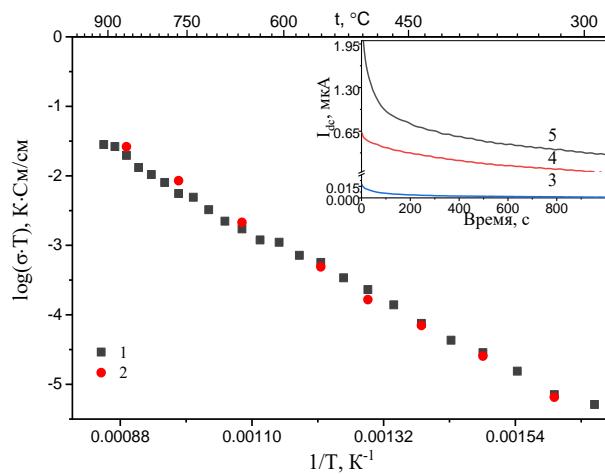


Рис. 4.20. Температурные зависимости электропроводности эшинита $Nd_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Nb_{1.1}O_6$ в Аррениусовых координатах, полученные в атмосфере воздуха (1) и аргона (2). Врезка – зависимость силы тока при напряжении 0.5 В от времени выдержки при 350, 500 и 650 °C (3-5)

4.6.4 Диэлектрические свойства

Выполнен анализ зависимости диэлектрических параметров (диэлектрической константы и диэлектрических потерь) в синтезированных эшинитах от температуры и частоты.

Диэлектрическая константа

Бинарные твердые растворы. На рисунке 4.21а-б представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической константы для соединений NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$; при высоких (100–500 кГц) частотах фиксируются кривые с температурно-стабильной областью вплоть до 700 °C, при низких частотах рост действительной части диэлектрической константы обусловлен повышением временных параметров релаксации, что соответствует теоретическим моделям. В приложении А на рисунке А.21а-б представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической константы; общий вид частотных зависимостей схож для различных составов и незначительно варьирует в разных температурных диапазонах, фиксируется ее снижение с ростом частоты. Ступенчатый характер зависимостей определяется релаксационным процессом заряженных частиц. Сопоставительный анализ действительной части диэлектрических констант для эшинитов различного состава проведен для фиксированной температуры; на рисунке 4.22а-б приведены частотные зависимости для серии проб при 400 °C. Установлено, что диэлектрические константы NdTiNbO_6 и SmTiNbO_6 максимальны в серии моноредкоземельных составов и близки друг к другу. Отметим, что соединение SmTiNbO_6 рассматривалось ранее как перспективная диэлектрическая матрица [Sebastian et al., 1997].

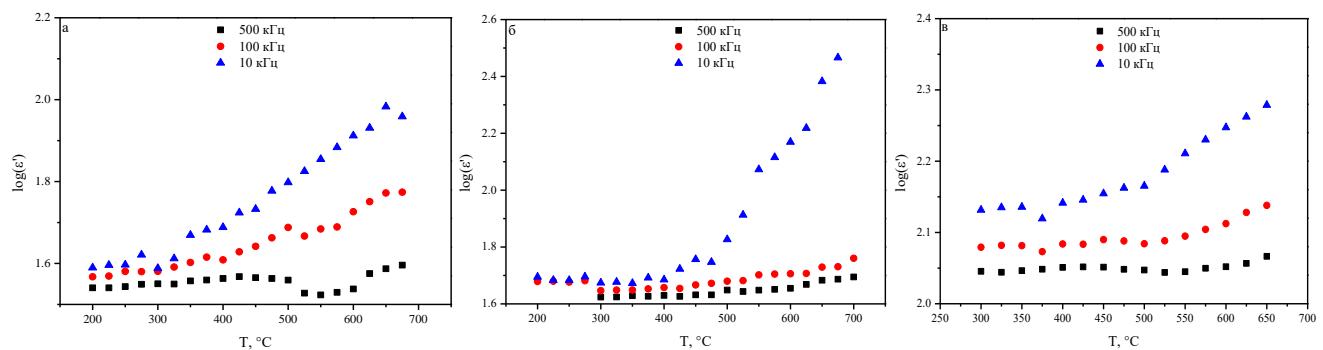


Рис. 4.21. Температурные зависимости диэлектрической константы для образцов NdTiNbO_6 (а), $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ (б) и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (в)

Для двойных твердых растворов установлено, что наименьшими величинами действительной части диэлектрической константы обладают соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$; $\text{Nd}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$; два последние характеризуются наличием моноклинной фазы, которая снижает диэлектрические характеристики соединений [Zhang, Zuo, 2017]. Для состава $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$ из серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ фиксируется наибольшее из серии искажение полизидров $(\text{Nb}/\text{Ti})\text{O}_6$ (см. приложение А рисунок

А.12), сопровождающееся «вытягиванием» октаэдра $(Nb/Ti)O_6$, что может существенно повлиять на величины поляризации. Для $Nd_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ наибольшее значение действительной части диэлектрической константы фиксируется для состава с $x=0.05$; при $0.05 < x \leq 0.20$ она уменьшается. Последнее, аналогично серии $La_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$, вероятно связано с увеличением степени разупорядоченности решетки при введении допанта, а также с образованием моноклинной структуры, которое наблюдалось для серий $Nd_{1-x}Sr_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ и $La_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$.

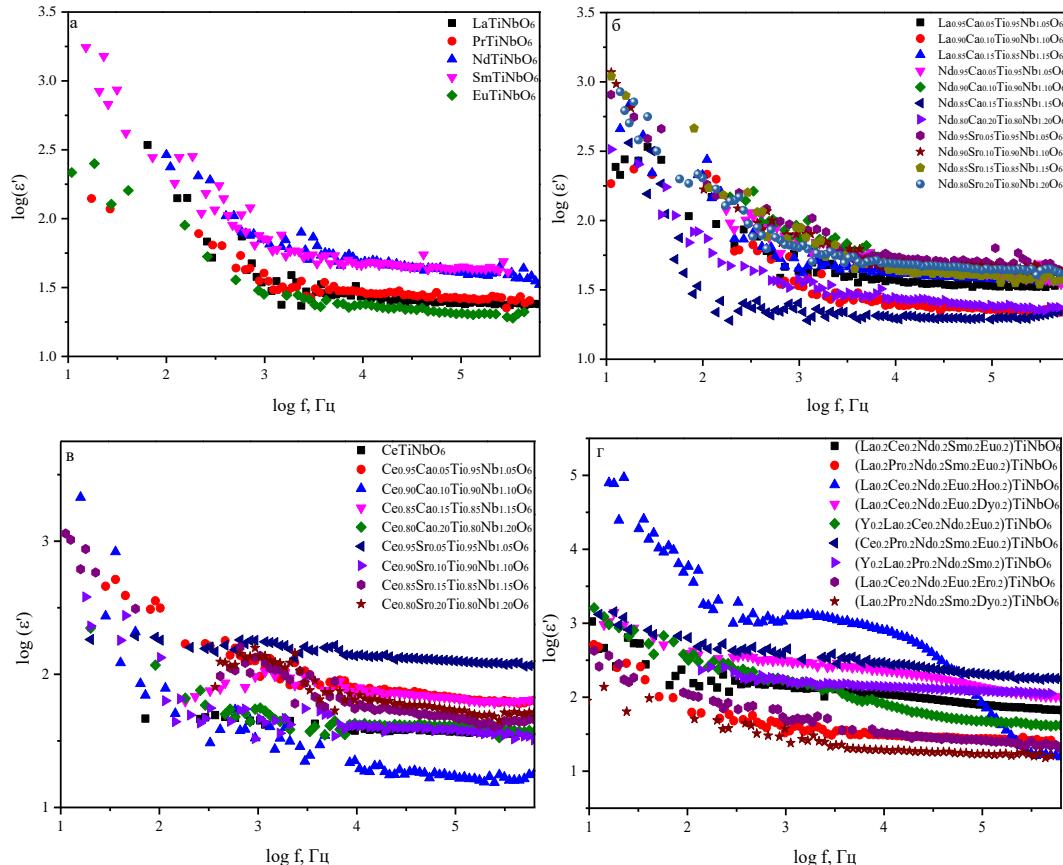


Рис. 4.22. Частотные зависимости диэлектрической константы при 400 °C для моно- и мультиредкоземельных эшинитов (а, г) и серии двойных твердых растворов (б, в); (в - для Ce-эшинитов при 200 °C)

Частотная зависимость действительной части диэлектрической константы при температуре 200 °C для Ce-образцов представлена на рисунке 4.22в. Фиксируются повышенные значения константы по сравнению с описанными выше составами. Несмотря на это, Ce-содержащие образцы характеризуются повышенной электропроводимостью, вследствие чего они будут обладать высокими диэлектрическими потерями (см. ниже). Вследствие этого Ce-содержащие твердые растворы непригодны для использования в качестве диэлектрических материалов (анализ их диэлектрических констант далее не приводится).

Мультиредкоземельные титано-ниобаты. Анализ температурной (и частотной) зависимости действительной части диэлектрической константы на примере $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ иллюстрирует тот факт, что поведение мультиредкоземельных титано-ниобатов со

структурой эшинита аналогично к таковому для моноредкоземельных (см. рисунок 4.21в и приложение А рисунок А.21в).

Для мультиредкоземельных эшинитов фиксируется различное поведение диэлектрической константы (см. рисунок 4.21в). Значение константы при фиксированной частоте варьирует в зависимости от химического состава: для составов $(Ce_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$, $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$ и $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ типичны наибольшие значения константы. Отмечено влияние «тяжелого» РЗЭ – снижение константы при снижении ионного радиуса РЗЭ в соединениях $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}RE_{0.2})TiNbO_6$ с 136 до 78 и 26 при $RE=Dy$, Ho , Er , соответственно. Таким образом введение «тяжелых» РЗЭ, не образующих структуру эшинита для титано-ниобатов, может значимо влиять на диэлектрическую константу, что открывает новые возможности варьирования диэлектрических свойств мультиредкоземельных титано-ниобатов.

Диэлектрические потери

В приложении А на рисунках А.22-23 приведены температурные и частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической константы в эшинитах $NdTiNbO_6$, $Nd_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$ и $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$; с ростом температуры потери увеличиваются во всех соединениях вследствие роста их электропроводности; с ростом частоты потери уменьшаются; наблюдаются перегибы при низких температурах и высокой частоте, которые могут быть обусловлены несколькими причинами, аналогичными соединениям со структурой граната [Reji et al., 2001], в частности, влиянием конечного сопротивления электродов, влиянием паразитных индуктивностей контактов, которое может вызвать L–C–резонанс.

На рисунке 4.23а-б приведены частотные зависимости при температуре 400 °C мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической константы для моноредкоземельных эшинитов и двойных твердых растворов. Фиксируются низкие значения для $NdTiNbO_6$, тогда как для составов $Nd_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$, $Nd_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$ они несколько выше; последнее обусловлено повышенной электропроводностью данных соединений. В целом, для всех рассмотренных составов значения ϵ'' не превышают 9, а тангенс диэлектрических потерь для изученных образцов, кроме Се-содержащих соединений, составляет ~0.05–0.2. Зависимости ϵ'' от частоты для Се-эшинитов, приведённые на рисунке 4.23в, имеют линейный характер, а тангенс диэлектрических потерь достигает значения в десятки, отражая высокую проводимость данных составов во всем частотном диапазоне и высокие диэлектрические потери. Таким образом Се-эшиниты малоперспективны в качестве изоляторов и диэлектрических материалов в этой частотной области. Аналогичные зависимости типичны и для мультиредкоземельных эшинитов (см. рисунок 4.23г).

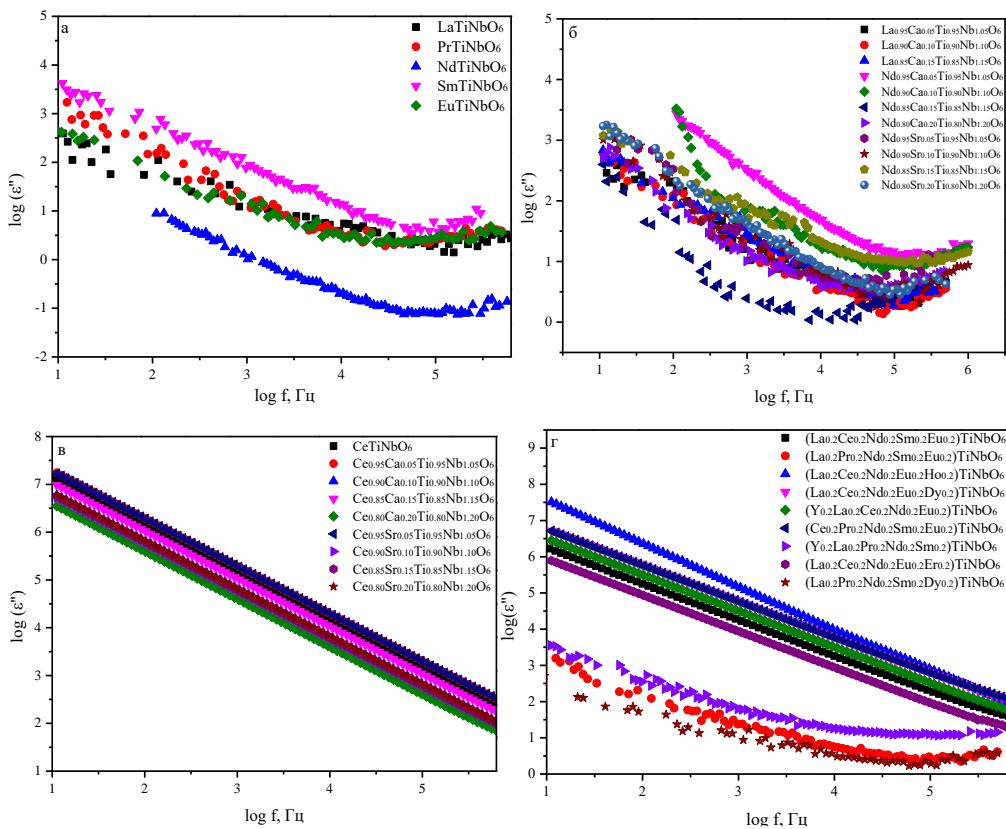


Рис. 4.23. Частотные зависимости диэлектрических потерь при 400 °C для моно- и мультиредкоземельных эшинитов (а, г) и серии двойных твердых растворов (б, в); (в - для Се-эшинитов при 200 °C)

Для количественной оценки диэлектрических параметров в таблице 4.3 приведены соответствующие данные на частоте 100 кГц и температуре 400 °C (для Се-содержащих бинарных твердых растворов со структурой эшинита – при 200 °C). Установлено, что двойные твердые растворы обладают константами, отличными от таковых для моноредкоземельных соединений. Это показывает возможность варьирования диэлектрических характеристик с помощью гетеровалентного замещения в структуре эшинита. Для мультиредкоземельных образцов установлено, что соединение (Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO₆ обладает высокой диэлектрической константой при низких потерях ($\epsilon'=122$ и $\operatorname{tg}\varphi=0.1$ соответственно), что показывает благоприятное воздействие на диэлектрические свойства введения нескольких РЗЭ. Данное обстоятельство подтверждается низким значением параметра искажений полиэдров для этого соединения. Таким образом продемонстрировано влияние химического, фазового состава и структурных особенностей на диэлектрические свойства образцов; состав (Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO₆ является перспективным функциональным материалом для использования в электротехнических устройствах.

Таблица 4.3. Диэлектрические параметры соединений со структурой эшинита на частоте 100 кГц и температуре 400 °C (для Ce-содержащих твердых растворов со структурой эшинита – при 200 °C).

Образец	ϵ'	ϵ''	$\operatorname{tg}\phi$
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	79	198	2.51
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	28	3	0.10
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	78	755	9.69
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	136	613	4.50
(Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	48	320	6.70
(Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	204	605	2.97
(Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆	122	12	0.10
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆	26	89	3.44
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	17	2	0.11
LaTiNbO ₆	17	4	0.23
CeTiNbO ₆	37	1414	38.13
PrTiNbO ₆	26	3	0.10
NdTiNbO ₆	41	8	0.19
SmTiNbO ₆	44	5	0.11
EuTiNbO ₆	21	3	0.14
Nd _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	41	9	0.21
Nd _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	45	4	0.10
Nd _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	22	1	0.06
Nd _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	25	4	0.15
Nd _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	56	3	0.05
Nd _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	47	4	0.08
Nd _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	40	4	0.09
Nd _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	44	3	0.08
Ce _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	66	1959	29.50
Ce _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	17	648	38.28
Ce _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	66	1040	15.83
Ce _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	41	387	9.42
Ce _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	126	1935	15.40
Ce _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	38	582	15.18
Ce _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	47	597	12.67
Ce _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	53	652	12.19
La _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	34	3	0.07
La _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	23	2	0.08
La _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	38	3	0.08

4.7 Выводы

1. При нормальных условиях все синтезированные моно- и мультиредкоземельные эшиниты и бинарные твердые растворы $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($M=Ca, Sr$) характеризуются ромбической структурой. На примере соединения $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ показано, что стерический (геометрический) фактор влияет на полиморфный переход из моноклинной в ромбическую фазу. Для бинарных твердых растворов на концентрационной зависимости объема элементарной ячейки фиксируется излом (перегиб) при $x=0.15$, обусловленный появлением моноклинной модификации. Объем элементарной ячейки мультиредкоземельных эшинитов пропорционален значению среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции, причем его граничное значение, при котором удается получить однофазную структуру эшинитов, составляет 1.096 Å. Уточнение структуры мультиредкоземельных эшинитов по методу Ритвельда свидетельствует о менее значимом искажении полиэдров для составов, содержащих РЗЭ, не образующие эшинитовую структуру в моноредкоземельном соединении. Оценки конфигурационной энтропии мультиредкоземельных эшинитов свидетельствует об ее пониженном значении, т.е. последние не могут быть отнесены к классу высоконеэнтропийных соединений, что обусловлено введением элементов только в одну из его трех подрешеток. Интересным представляется получение и исследование свойств эшинитов с мультиэлементными замещениями и в октаэдрических подрешетках, поскольку замещениями только в додекаэдрической подрешетке не удается добиться качественных изменений свойств соединений.
2. По данным ТГ-ДТА для образцов $NdTiNbO_6$, $La_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$ и $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$ ромбической структуры при нагревании типично наличие в области температур ~ 1230 °C эндотермического пика (при охлаждении – экзотермического в области близких температур); можно предположить, что пик фиксирует обратимый полиморфный переход $O \leftrightarrow M$. Напротив, для $LaTiNbO_6$, также имеющего ромбическую структуру, при нагревании фиксируется эндотермический пик при 1300 °C (при охлаждении – экзотермический при 1034 °C), но после цикла нагревания–охлаждения структура соединения сохраняется моноклинной.
4. Экспериментальные значения параметра элементарной ячейки и расчетные, полученные с использованием полуэмпирических модельных методов, близки; значения межатомных расстояний моно- и мультиредкоземельных соединений находятся в прямой корреляции со значением среднего ионного радиуса \bar{R} элементов в додекадре структуры.
5. В рамановских спектрах фиксируется до 22 колебательных мод из 54 (согласно модельным теоретико-групповым представлениям). Рамановский сдвиг пиков и значение их средневзвешенной ширины, оцененное с помощью статистического параметра Δ_{corr} , указывают

на специфичность свойств бинарных твердых растворов и мультиредкоземельных эшинитов, что отражает различия как массы ионов РЗЭ и силовой постоянной связи RE-O, так и степени разупорядочения додекаэдрических и октаэдрических позиций структуры соединений.

6. На примере NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ исследована динамика изменения рамановских спектров в диапазоне температур 83–773 К. Наиболее температурно-зависимы моды в области до 100 и $640\text{--}700\text{ cm}^{-1}$; они же характеризуются и максимальным уширением; для $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ характерны несколько большие эффекты уширения при увеличении температуры; реализуется преимущественный трехфононный процесс поведения мод при наложении температуры.

7. В спектрах диффузного светорассеяния образцов наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне от 230 до 350 нм, относящаяся к электронному переходу $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Nb}^{5+}(\text{Ti}^{4+})$ в искаженных $\text{RE}(\text{Ti})\text{O}_6$ октаэдрах и ряд узких линий, обусловленных f-f электронными переходами ионов RE. Спектры бинарных твердых растворов незначимо отличаются от моноредкоземельных образцов. Значение E_g зависит от химического состава образцов: для редкоземельных соединений наименьшим значением обладает CeTiNbO_6 , тогда как у остальных E_g повышен; для бинарных твердых растворов отличие от моноредкоземельных соединений минимально и не превышает 0.15 эВ от первоначального значения; Ce-содержащие мультиредкоземельные образцы характеризуются меньшими значениями E_g .

8. Электрофизические и диэлектрические свойства соединений со структурой эшинита определяются химическим и фазовым составом, а также особенностями структуры. Установлен основной ионный вклад в проводимость соединений состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ в противовес соединению CeTiNbO_6 , в котором реализуется преимущественный электронный вклад в проводимость. В связи с этим Ce-содержащие образцы ввиду их высоких диэлектрических потерь малоперспективны как диэлектрические материалы. При увеличении концентрации донора в бинарных твердых растворах варьируется значение констант, что открывает возможности получения состава с нужными диэлектрическими свойствами. Отмечено влияние на диэлектрическую константу «тяжелых» РЗЭ в мультиредкоземельных эшинитах. Образец $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ характеризуется высокой диэлектрической константой и относительно низкими диэлектрическими потерями, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и СВЧ-устройствах.

Глава 5. Особенности электрофизических свойств ряда природных гранатов по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей

В главе 5 рассмотрены вопросы использования импедансной высокотемпературной спектроскопии как метода исследования температурной динамики изменения электрофизических свойств минералов из группы гранатов. Представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные данные изучения фазовых превращений образцов альмандина, андрадита, демантоида, гроссуляра и пиропа при отжиге и их сопоставительный анализ с результатами импедансной высокотемпературной спектроскопии и диффузного светорассеяния.

5.1. Химический и фазовый состав гранатов

Исследован ряд образцов природных гранатов: (1) альмандин (проба Alm_1) темно-коричневой окраски размером $10 \times 8 \times 6$ мм³ из биотитовых гнейсов Верхоловской гранатовой копи (Средний Урал, Россия); (2) альмандин (проба Alm_2) коричневой окраски размером $2 \times 2.5 \times 4$ мм³ из биотитовых сланцев (г. Копаная, район Сысерского озера, Урал); (3) андрадит (Andr_1) коричневой окраски размером $4 \times 3 \times 2$ мм³ из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал); (4) андрадит (Andr_2) черной окраски размером $4 \times 3 \times 2$ мм³ из скарнов (Соколовское месторождение, г. Рудный, Казахстан); (5) демантоид (Dem_1) желто-зеленой окраски размером $2 \times 2 \times 1$ мм³ из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал); (6) демантоид (Dem_2) зеленой окраски размером $1.5 \times 1.5 \times 3$ мм³ (родингит, Урал); (7) гроссуляр (Gros) светло-розовой окраски размером $2.5 \times 3.5 \times 6$ мм³ из родингита (Баженовское месторождение, г. Асбест); (8) пироп (Pyr) темно-красной окраски размером $2 \times 2 \times 4$ мм³ (эклогиты, США, Колорадо). Пробоподготовка заключалась в отборе наиболее гомогенного участка кристалла. Для исследования методом импедансной спектроскопии выделенному фрагменту кристалла придавалась форма параллелепипеда (куба) с плоскокораллельными поверхностями; данные РФА, ТГ-ДТА, рентгенофлуоресцентного анализа и диффузного светорассеяния получены для порошкообразных проб. Данные по составу образцов получены для серии точек кристалла в области 1×1 мм².

Состав гранатов и их экспериментальные формулы представлены в приложении Б в таблице Б.21: Alm_1 – $(\text{Fe}_{2.54}\text{Ca}_{0.21}\text{Mg}_{0.43})_{\Sigma=3.18}\text{Al}_{1.61}\text{Si}_{3.03}\text{O}_{12}$; Dem_1 – $(\text{Ca}_{3.14}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma=3.15}(\text{Fe}_{2.23}\text{Al}_{0.04}\text{Cr}_{0.0034})_{\Sigma=2.27}\text{Si}_{2.68}\text{O}_{12}$; Dem_2 – $(\text{Ca}_{3.01}\text{Mn}_{0.03})_{\Sigma=3.04}(\text{Fe}_{0.26}\text{Al}_{1.72}\text{Cr}_{0.03})_{\Sigma=2.01}(\text{Si}_{3.04}\text{Ti}_{0.06})_{\Sigma=3.1}\text{O}_{12}$; Andr_1 – $(\text{Ca}_{2.82}\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma=3.10}(\text{Fe}_{1.62}\text{Al}_{0.32})_{\Sigma=1.94}(\text{Si}_{2.93}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma=2.98}\text{O}_{12}$; Andr_2 – $(\text{Ca}_{3.22}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma=3.26}(\text{Fe}_{1.65}\text{Al}_{0.47})_{\Sigma=2.12}(\text{Si}_{2.72}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma=2.77}\text{O}_{12}$; Gros – $(\text{Ca}_{2.84}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma=2.86}(\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.08})_{\Sigma=2.04}(\text{Si}_{2.99}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma=3.0}\text{O}_{12.00}$; Pyr – $(\text{Mg}_{1.58}\text{Ca}_{0.58}\text{Mn}_{0.03})_{\Sigma=2.19}(\text{Al}_{1.66}\text{Fe}_{0.84})_{\Sigma=2.50}(\text{Si}_{2.96}\text{Ti}_{0.03})_{\Sigma=2.99}\text{O}_{12}$.

Рентгенодифракционные данные представлены на рисунке 5.1 и в приложении А на рисунке А.24; кроме основной гранатовой фиксируется наличие примесных фаз. В образце Alm_1 наблюдается примесь кварца (до ~25 %), а также слабые рефлексы железоалюминиевого силиката-гидроксогидрата (PDF #00-053-0844) (см. рисунок 5.1 а). Для Alm_2 также наблюдается примесь кварца. Для Andr_1 установлено наличие примеси клинохлора $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}\text{OH}_8$ (до ~20 %), а также незначительное количество ферробустамита $(\text{Ca},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (см. рисунок 5.1 в). Образец Andr_2 помимо основной фазы содержит незначительное (не более ~8%) количество изоструктурной примеси; последняя отличается значениями констант кристаллической решетки и имеет характерный пик при $2\theta \sim 43.89^\circ$, специфичный для водосодержащих гранатов (PDF #00-075-0553), т.е. эта примесь может быть описана как гидроандрадит (см. рисунок 5.1 г). Для демантоида Dem_1 примесных фаз не обнаружено, однако пики гранатовой фазы несколько ассиметричны (расщеплены) (см. рисунок 5.1б), что свидетельствует о наличии двух существующих фаз со структурой граната с несколько различными параметрами решетки, вероятно, вследствие различной заселенности позиций атомов в их структурах. Для Dem_2 подобной аномалии не наблюдается, однако наблюдается небольшое количество примесной фазы, пики которой могут быть приписаны фазе накрита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF # 00-076-1781). Для образцов Ryg и Gros наблюдается примесь кварца, но ее содержание минимально (до ~1-2 %) (см. приложение А рисунок А.24).

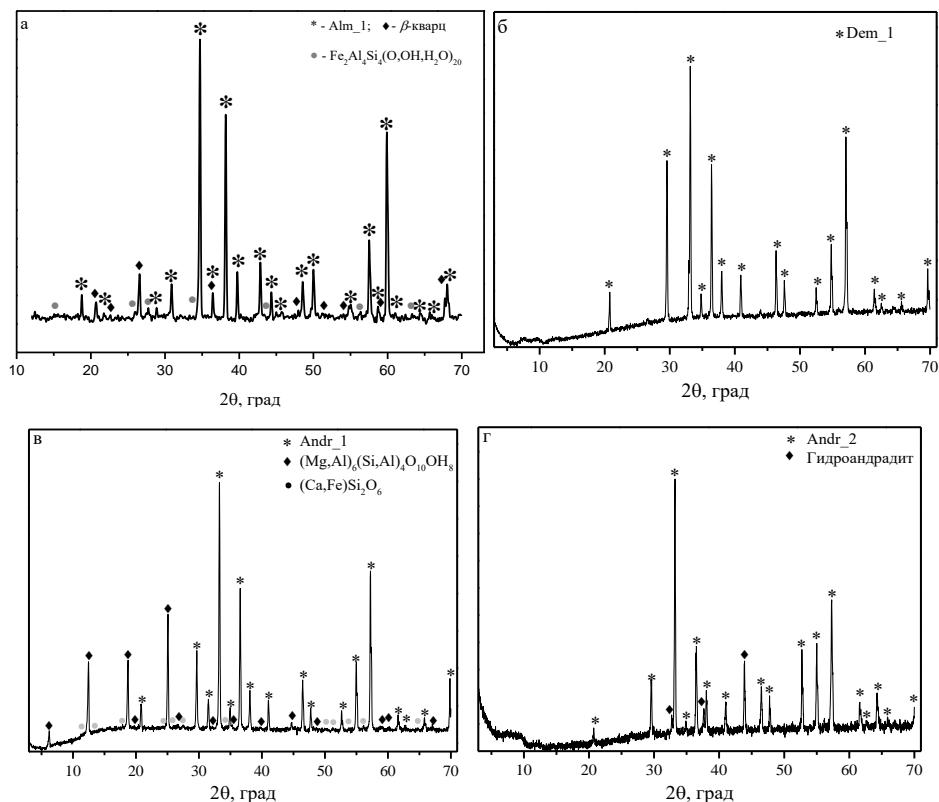


Рис. 5.1. Дифрактограммы гранатов Alm_1 (а), Dem_1 (б), Andr_1 (в) и Andr_2 (г)

Параметры элементарной ячейки a природных образцов представлены в приложении Б таблице Б.21; значения согласуются с литературными данными. Наблюдается снижение a для образца Dem_2 в пределах ± 0.2 Å, вызванное замещением Fe на Al.

5.2. Термическая устойчивость и фазовые превращения гранатов по ТГ-ДТА данным

Температурная устойчивость образцов изучена до температуры 1000 °C (см. рисунок 5.2). Для всех образцов гранатов характерны термические эффекты в диапазоне 30–300 °C, связанные с выделением адсорбционной и кристаллической воды. Дальнейшее термическое поведение образцов Dem_1, Andr_2, Pyr и Gros схоже: при нагреве от 300 до 1000 °C никаких-либо реакций или фазовых превращений не наблюдается, что согласуется с работой [Palke, Rossman, 2017]. Напротив, для образца Andr_1 наблюдается пик при 858 °C, обусловленный, по-видимому, разложением фазы клинохлора. Для образца Dem_2 зафиксирован дополнительный пик при ~450 °C, связанный с высвобождением кристаллической воды, и при 820 °C, вероятно обусловленный структурной перестройкой примеси накрита, обнаруженной по данным РФА, и ее переходом в метастабильную фазу – метакаолин [Brindley et al., 1955].

Для образца Alm_1 измерения проведены в трех (I–III) циклах нагрев–охлаждение. На рисунке 5.3а представлены данные ТГ-ДТА для цикла I нагрева и охлаждения. Общее изменение массы образца не превышает 0.5%. Снижение массы происходит вплоть до температуры ~810 °C, и может быть связано с медленной потерей кристаллической воды и/или разложением фаз с выделением легколетучих компонентов. Затем наблюдается небольшой рост, вероятно, вызванный частичным окислением альмандина в результате его разложения. При охлаждении

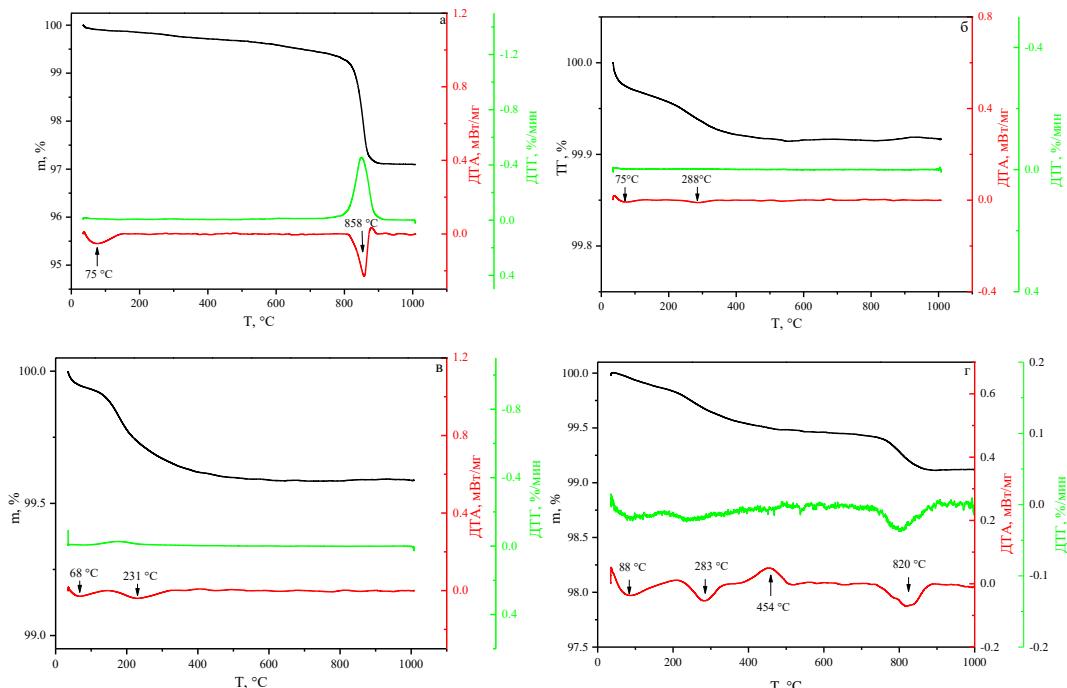


Рис. 5.2. ТГ-ДТА данные гранатов Andr_1 (а), Andr_2 (б), Dem_1 (в) и Dem_1 (г)

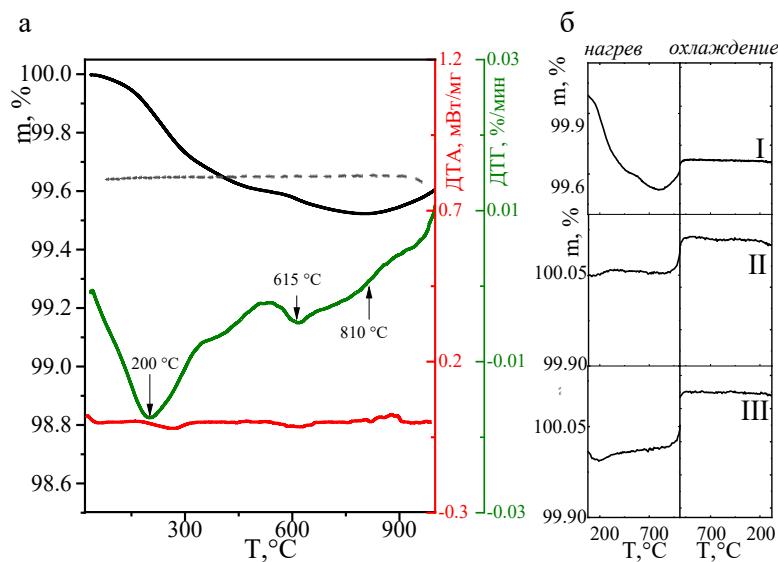


Рис. 5.3. ТГ-ДТА данные для цикла I нагрева-охлаждения граната Alm_1 (а); изменение массы образца в каждом из трех (I-III) циклов (б)

образца не наблюдается каких-либо изменений массы. Эффект роста массы выше 810 °С воспроизводим во всех трех циклах (на рисунке 5.3б представлены данные по изменению массы в каждом из них); данный эффект наблюдается также и для образца Alm_2. В работе [Barcova et al., 2001] по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750 °С. Напротив, по данным ТГ-ДТА, согласно [Иванова и др., 1974] разложение альмандина с выделением оксидов железа наблюдается только при температурах в области 900–920 °С, а отжиг при 750 °С не вызывает значимого увеличения массы образца вследствие его окисления с образованием гематита. Исследование термических эффектов методом ДСК также не зафиксировало каких-либо эффектов, связанных с фазовыми превращениями в температурной области 750 °С [Aparicio et al., 2012]. Малое содержание примесной фазы оксидов железа и незначительный температурный эффект её образования, по-видимому, не позволяют зафиксировать её образование методами ДСК и ДТА.

Для установления фазового состава образцов после разложения легколетучих примесей был проведен отжиг порошков минералов при температуре 900 °С в течение 8 ч; для альмандина был проведен также предварительный отжиг при 750 °С в течение 8 ч (см приложение А рисунки А.25-26). Для Andr_1 установлено, что примесная фаза клинохлора разлагается, причем согласно данным [Han et al., 2024] в два этапа – при 500–650 и 850 °С. Рефлексы продуктов разложения, в числе которых разнообразные алюмосиликаты Mg, практически не выделяются на уровне фона и не могут быть однозначно приписаны конкретным фазам; также в отожжённом андрадите по-прежнему фиксируется незначительное количество фазы ферробустамита. Для Andr_2 после отжига образца пики гидроандрадита не фиксируются, и состав отвечает чистой фазе андрадита, что подтверждает гидроандрадитовую природу примеси в исходном образце (см. рисунок 5.1г).

Для Dem_1 после высокотемпературного отжига асимметричность пиков (их расщепление) исчезает, и все рефлексы на рентгенограмме отвечают гранатовой фазе. Для Dem_2 исчезают примесные пики, и остается основная фаза и дополнительные пики, приписанные фазе кварца. Для образцов Pug и Gros значимых изменений на дифрактограммах не установлено.

После отжига двух образцов альмандина (Alm_1 и Alm_2) при 750 °C наблюдаются достаточно слабые рефлексы, которые могут быть отнесены к фазе Fe_2O_3 . После отжига при 900 °C фиксируется присутствие фаз гематита и алюмосиликатов муллита и силиманита. Заметим, что ранее [Barcova et al., 2001] по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750°C; выделяющийся при этом оксид железа представлял из себя наночастицы различных кристаллических форм, распределенных по поверхности зерен. Представляется, что малый размер зерен и их равномерное распределение по образцу альмандина на начальных стадиях фазовых преобразований затрудняет обнаружение фазы оксида железа методом РФА.

5.3. Динамика изменения оптического поглощения гранатов при отжиге по данным спектроскопии диффузного светорассеяния

На рисунке 5.4 представлены спектры диффузного светорассеяния для образцов Andr_1, Andr_2 и Dem_1 в исходном состоянии и после высокотемпературного отжига. По спектрам рассчитаны функции Кубелки-Мунка [Kubelka, Munk, 1931]. Согласно модели Кубелки-Мунка, простое суммирование спектров отражения/рассеяния отдельных фаз для многофазных образцов не допускается, что не позволяет делать выводы о точном положении максимумов полос поглощения на полученных спектрах отожжённых образцов, содержащих примесные фазы. В тоже время для полуколичественного анализа смесей, включающих разнообразные оксиды железа, эффективно использование производной спектроскопии отражения, основанной на сравнении вторых производных функции Кубелки-Мунка для рассматриваемых смесей [Torrent, Barron, 2002]. При этом полосы поглощения смесей приходятся на локальные минимумы вычисленных вторых производных функции Кубелки-Мунка, а соответствующие функции многофазных смесей удовлетворительно отвечают условиям аддитивности. Положения максимумов обозначены стрелками на рисунке 5.4.

В целом спектры всех образцов согласуются с данными, полученными ранее [Burns, 1993; Izawa et al., 2018; Ahadnejad et al., 2022]. Для андрадита [Izawa et al., 2018] спектр согласуется с более ранними данными для андрадитов с низким содержанием титана: широкая полоса в ближней УФ-области, по-видимому, отвечающая поглощению дефектных силикатных тетраэдров [Qian et al 2024], а также значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} (положение максимумов полос и их природа согласно литературным данным представлена в приложении Б в таблице Б.22).

Значимого изменения спектра после отжига андрадитов не происходит, фиксируется лишь незначительный сдвиг полос поглощения, который можно соотнести с удалением кристаллической воды, разложением примесной фазы клинохлора, изменением кристаллического окружения вследствие обезвоживания образца и/или с частичным окислением ионов Fe^{2+} ; тем не менее четкой полосы поглощения Fe_2O_3 (346 нм) для андрадита не выявлено. Подобное изменение фазового состава отражается и на электропроводящих свойствах образца.

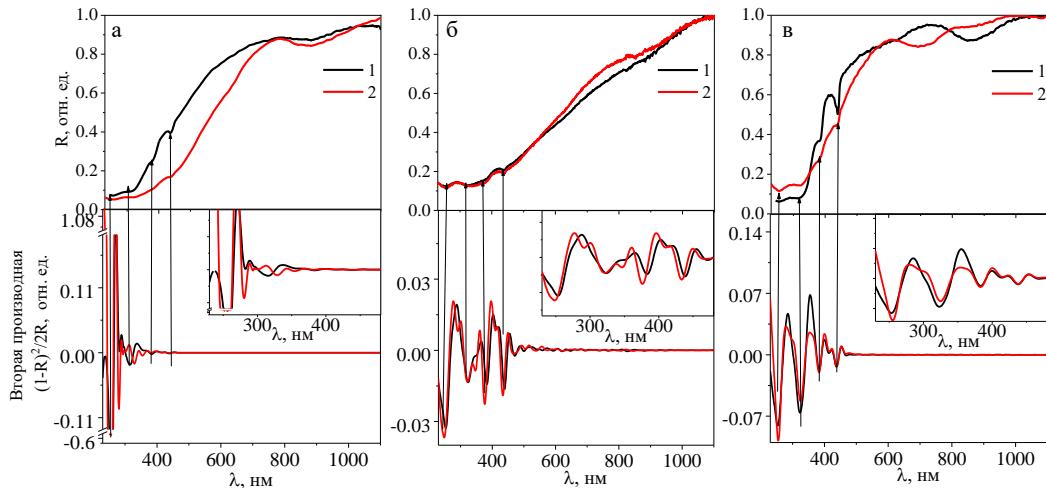


Рис. 5.4. Спектры диффузного отражения гранатов Andr_1, Andr_2 (а-б) и Dem_1 (в) в исходном состоянии (1), после отжига при 750 °C (2) и нормированные вторые производные функции Кубелки-Мунка. Стрелки – полосы поглощения; врезки – фрагменты вторых производных в области 200–500 нм

Для демантоидов фиксируется широкая полоса поглощения при ~860 нм, которая после отжига образца смещается в высокоэнергетическую область до ~700 нм с изменением окраски кристалла. Данная полоса типична для демантоидов желто-зеленой окраски с низким содержанием Cr [Ahadnejad et al., 2022]. Однако вопрос о причинах изменения окраски демантоида при отжиге остается открытым. Известно [Palke, 2017], что после отжига подобных желтых или коричневых образцов окраска трансформируется в зеленую, что используется для увеличения ювелирной ценности кристаллов, в частности, уральских демантоидов. В цитированной работе показано, что данное изменение не связано с изменением степени окисления ионов Fe. В работе [Hassan et al., 2018] было отмечено, что наличие ионов Cr в высшей (+6) или смешанной промежуточной степени окисления приводило бы к наличию более коротковолновых полос поглощения в спектре демантоида. В то же время известно, что ион Cr^{2+} в подрешетке двухзарядного металла в силикатных матрицах даёт характерные широкие полосы при ~850 и 1500 нм, исчезающие при окислении до Cr^{3+} [Scheetz, White, 1972]. При отжиге демантоида может происходить подобное доокисление Cr^{2+} , поэтому в настоящей работе

предположено, что полоса ~ 860 нм в спектре демантоида в исходном состоянии связана с ионами Cr^{2+} (см. приложение Б таблица Б.22).

В приложении А на рисунке А.27 представлены спектры диффузного светорассеяния для образцов пиропа и гроссуляра как в исходном состоянии, так и после высокотемпературного отжига. На спектрах фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области, отвечающая поглощению дефектных силикатных тетраэдров [Qian et al 2024], а также значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} (положение максимумов полос и их природа согласно литературным данным представлена в приложении Б в таблице Б.23). Значимого изменения спектра после отжига данных гранатов не происходит; фиксируется лишь незначительные сдвиги полос поглощения и уширение диффузных полос, которые можно соотнести с изменением кристаллического окружения вследствие обезвоживания образца и/или с частичным окислением ионов Fe^{2+} . Четкой полосы поглощения Fe_2O_3 (346 нм) для отожженных образцов пиропа и гроссуляра не выявлено, однако изменения общего вида спектра могут свидетельствовать об удалении кристаллической воды. Полос поглощения, которых можно было бы однозначно отнести к Cr , не выявлено; полосы поглощения в диапазоне 410–520 нм также невозможно приписать только иону Mn из-за схожих полос поглощения Mn и Fe [Schmetzer 1979, Burns 1993].

На рисунке 5.5а представлены спектры диффузного рассеяния порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750 $^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч и синтетического оксида железа Fe_2O_3 (ч.д.а., «Реахим»); последний – с целью сопоставительного анализа. Исследование влияния отжига при температуре в 750 $^{\circ}\text{C}$ проведено, следуя работе [Barcova et al., 2001], с целью проверки гипотезы, что уже начиная с данной температуры возможно выделение на поверхности зерен альмандина наноразмерных частиц оксидов железа. Отметим, что метод диффузного рассеяния позволяет фиксировать на зернах основной фазы в том числе и наноразмерные покрытия [Morales et al., 2007; Lassoued et al., 2017].

Полученный нами спектр порошка синтетического Fe_2O_3 согласуется с литературными данными [Townsend et al., 2011; Muzino, Yao, 2021]; при этом на спектре присутствуют очень слабые линии, характерные для ионов Fe^{2+} , что может быть связано с исходной чистотой не отожжённого на воздухе реактива. Спектры альмандина до и после отжига также типичны для гранатов группы пиропа-альмандин [Izawa et al., 2018]: на них фиксируется ряд плохо разрешенных полос поглощения, связанных с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . На рисунке 5.5б представлены вторые производные функции Кубелки-Мунка для порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750 $^{\circ}\text{C}$ и синтетического Fe_2O_3 , где стрелками обозначены основные полосы поглощения соединений. Максимумы полос, в целом, согласуются с литературными данными (см. приложение Б таблица Б.24); при этом их однозначное сопоставление с

электронными переходами затруднительно вследствие значимого влияния локальной структуры, в результате чего возможны значительные (до десятков нм) сдвиги положения их максимумов [Torrent, Barron, 2002]. Установлено, что после отжига исследованного альмандина, с одной стороны, происходит общий сдвиг линий поглощения и изменение их интенсивностей, что может быть связано с упомянутыми локальными структурными перестройками, вероятно, происходящими вблизи точки разложения вещества, а также с изменением общего валентного состояния Fe (соотношения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}). С другой стороны, в спектре отожженного образца появляется довольно интенсивная линия поглощения с максимумом в области ~ 346 нм, характерная именно для Fe_2O_3 . Таким образом, спектры диффузного рассеяния свидетельствуют о явном изменении фазового состава на поверхности зерен ниже температуры в 900 $^{\circ}C$, обозначенной в литературе [Иванова и др., 1974], а также ниже температуры в 810 $^{\circ}C$, установленной нами по ТГ-ДТА данным. Фаза, выделяющаяся в малых количествах при 750 $^{\circ}C$ в исследованном нами альмандине, по-видимому, представляет из себя оксид железа.

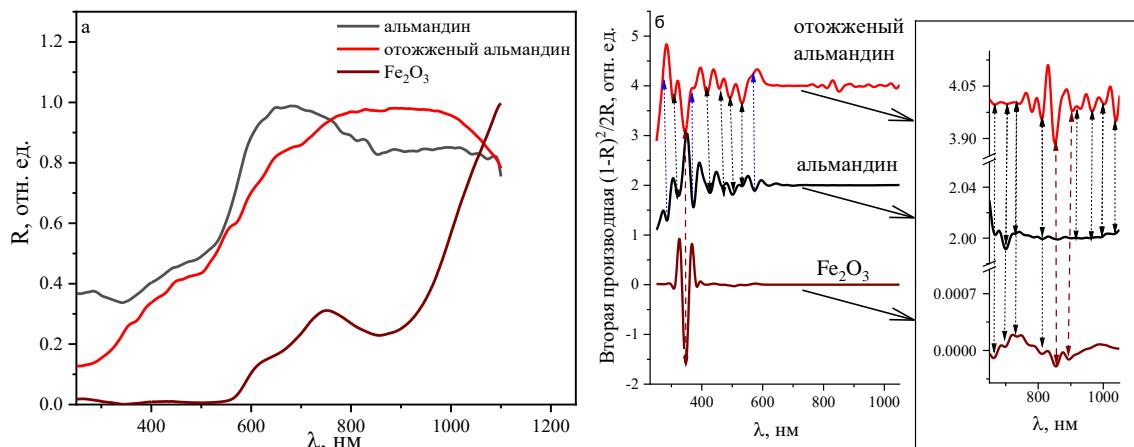


Рис. 5.5. Спектры диффузного отражения граната Alm_1 в исходном состоянии, после отжига при 750 $^{\circ}C$, синтетического оксида железа Fe_2O_3 (а) и вторые производные функции Кубелки-Мунка, нормированные и сдвинутые по оси ОУ, для граната Alm_1 в исходном состоянии, после отжига при 750 $^{\circ}C$ и Fe_2O_3 . Стрелки – полосы поглощения; вставка – увеличенный фрагмент спектра в области 650 – 1050 нм.

5.4. Электрофизические свойства гранатов при высоких температурах по данным импедансной спектроскопии

Получены спектры импеданса образцов гранатов; выполнена их обработка с использованием метода эквивалентных схем; установлено, что они имеют существенно различный вид. На рисунке 5.6 представлены типичные спектры импеданса образцов. Первый характерен для минералов Alm_1, Alm_2, Dem_1, Dem_2, Pyr, Gros; он включает две полуокружности (см. рисунок 5.6а), причем первая из них с емкостью 10^{-12} Ф связана с объемной проводимостью образца; вторая с емкостью 10^{-7} Ф обусловлена межэлектродным вкладом и не

отражает свойства исследуемого минерала [Irvine et al, 1990]. По виду спектра рассчитаны электрические характеристики эквивалентной схемы $R_0-(R_1|CPE_1)-(R_2|CPE_2)$, в которой главным анализируемым сигналом является R_0+R_1 сопротивления (R_0 и R_1 – внутризеренное (объемное) и зернограничное сопротивления образца, соответственно). Описанная эквивалентная схема использовалась нами для расчета электрических характеристик минералов во всем диапазоне температур 200–900 °C. Второй вид спектра импеданса характерен для минерала андрадита; для примера на рисунке 5.6б представлен спектр образца Andr_1. Для расчета электрических параметров использовалась эквивалентная схема $(R_0|CPE_0)-(R_1|CPE_1)-(R_2|CPE_2)$ со следующими значениями емкостных параметров $CPE_0=10^{-11}$, $CPE_1=10^{-9}\text{--}10^{-10}$ и $CPE_2=10^{-6}\text{--}10^{-7}$ Ф (здесь CPE_0 – дополнительный емкостной элемент, шунтирующий объемное сопротивление образца R_0). Таким образом, сопротивлению образца отвечает сумма R_0+R_1 . При этом отдельные компоненты R_0+R_1 не всегда выделяются достоверно: по отдельности компоненты нами не рассматривались в силу ограничений экспериментальной установки при измерении больших сопротивлений.

При относительно низких температурах в диапазоне 200–350 °C значения сопротивления большинства образцов очень высокие, что характерно для силикатных минералов, как типичных диэлектриков [Naif et al., 2021], вследствие чего спектры импеданса образцов Andr_1, Gros, Pyr и Dem_2 удалось получить, только начиная с температур в 350°C. Для образцов Alm_1; Alm_2, Andr_2 и Dem_1 фиксируются относительно высокие значения проводимости, что позволяет исследовать электрофизические свойства в широком диапазоне температур от 200 до 900 °C. По значениям общего сопротивления с учетом геометрических размеров образца были рассчитаны значения удельной электропроводности и построены Аррениусовские зависимости.

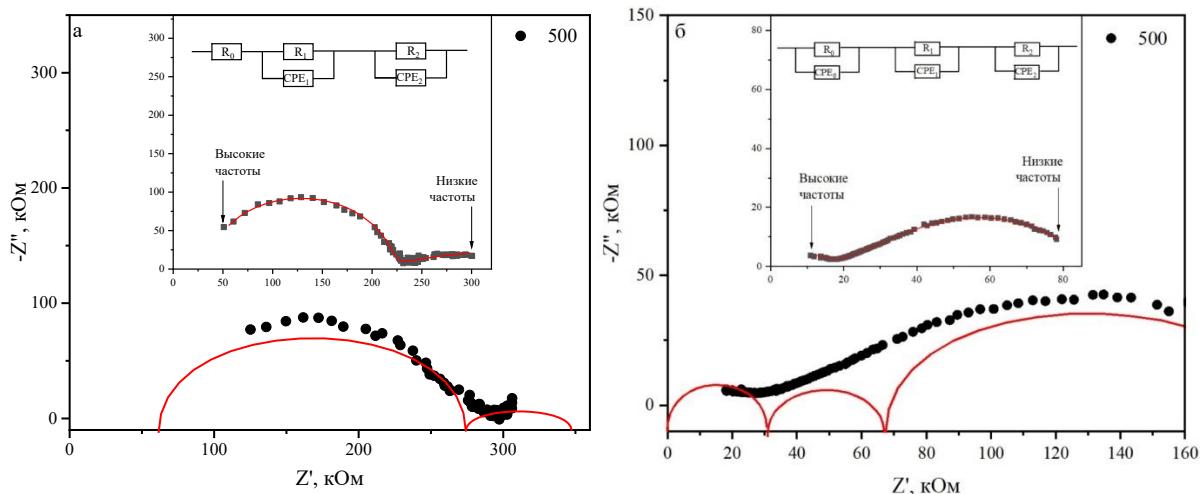


Рис. 5.6. Типичные спектры импеданса в координатах Найквиста гранатов Dem_1 (а) и Andr_1 (б)

5.4.1 Анализ температурных зависимостей проводимости минералов

На рисунке 5.7 и в приложении А на рисунке А.28 представлены типичные Аррениусовские зависимости, полученные в режиме нагрева-охлаждения. Видно, что для образца Andr_1 наблюдается различие соответствующих кривых, полученных в режиме первого цикла нагрева пробы и в режиме ее последующего охлаждения. Представляется, что вследствие наличия в образце фазовых включений клинохлора, содержащего OH-группировки, до температур 550–575 °C проводимость в первом цикле нагрева образца содержит вклад и протонной составляющей [Dai et al., 2020]. Из рисунка 5.7а видно, что при дальнейшем нагреве до 575–600 °C значение сопротивление резко увеличивается, по-видимому, вследствие дегидратации образца. Согласно данным ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа процесс разложения включений клинохлора продолжается вплоть до 800–900 °C, что отражается и на форме температурной зависимости электропроводности; выше указанной температуры зависимость приобретает линейный характер. Таким образом, на кривой Аррениуса в первом цикле нагрева Andr_1 достаточно наглядно отражается изменение его фазового состава. В режиме охлаждения на кривой не фиксируется каких-либо явных аномалий: она имеет практически линейную форму, что позволяет оценить температурный коэффициент проводимости E в 1.53 эВ. Полученное значение типично для систем с ионным или смешанным типом проводимости.

Образец Andr_2 не испытывает отмеченных выше аномальных изменений электропроводности в цикле первого нагрева; фиксируются лишь незначительные отклонения

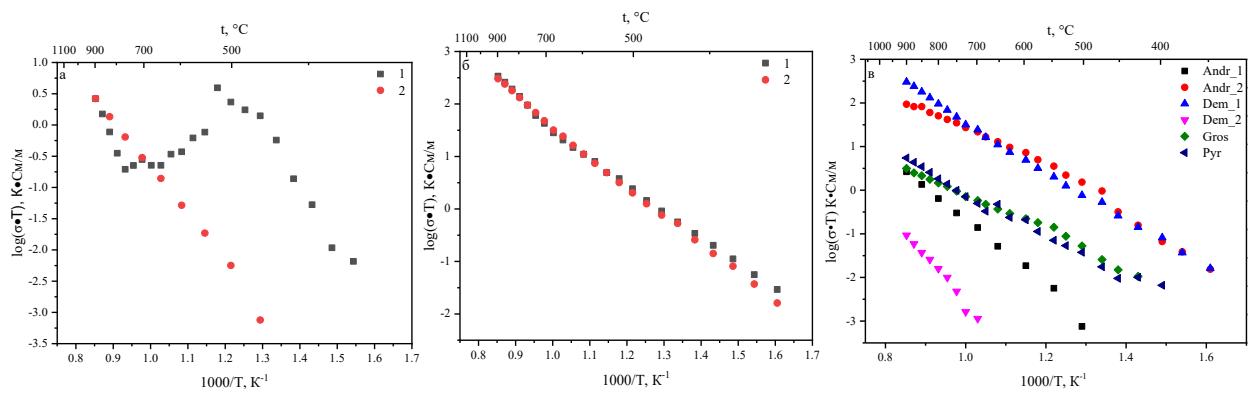


Рис. 5.7. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса гранатов Andr_1, Dem_1 (а-б; 1-2- режимы нагрева и охлаждения) и Andr_1, Andr_2, Dem_1, Dem_2, Gros, Pyr (в; режим охлаждения)

зависимости от линейной, вероятно связанные с потерей физически/химически связанный воды. По этой причине значение электропроводности в области температур 350–475 °C, полученное для режима охлаждения меньше такового для режима нагрева. В области 450–475 °C в режиме охлаждения на зависимости фиксируется излом, сопровождающийся увеличением E от 0.84 до

1.16 эВ (см. таблицу 5.1). Ранее в работе [Пархоменко, 1984] для данной области температур с использованием постояннотоковой методики также были выявлены точки, выпадающие из общей линейной зависимости; однако детального анализа этого явления проведено не было. Вероятно, эта аномалия связана с некоторыми локальными изменениями структуры граната при изменении температуры в данной области. Так в работе [Wang et al., 2019] при рассмотрении системы андрадит-гроссуляр было показано, что частичное замещение ионов Fe на Al приводит к искажению додекаэдрических кластеров кислород-кальциевой подрешетки. В исследованных нами образцах Andr_2 также фиксируется примесь Al, что может приводить к искажению додекаэдрических кластеров $Me^{2+}O_8$, которые при повышении температуры склонны изменять свою геометрию. Такого рода изменения описываются в рамках одной структурной модификации и зачастую сложно фиксируются, но они могут существенно сказываться на генерации ионных носителей заряда [Yue et al., 2022], что и отражается на форме температурной зависимости электропроводности. Отметим, что ранее в работе [Kuganathan et al., 2020] были рассмотрены модельные механизмы ионного транспорта в андрадите с участием ионов Ca^{2+} , однако расчетные энергии активации проводимости такого рода при самых разных вариантах замещения подрешеток Me^{2+} и Me^{3+} в 2-3 раза больше наблюдаемых, вследствие чего ионным вкладом проводимости можно, по-видимому, пренебречь. Полученные нами значения температурного коэффициента проводимости для Andr_2 выше приведенных в работе [Пархоменко, 1984], что отражает различия примесного состава и дефектности изученных образцов.

Таблица 5.1. Значения температурного коэффициента проводимости E (эВ) для природных гранатов в различных температурных областях, полученные для режима нагрева и охлаждения.

№	Гранат	Температурная область	$E^{нагр}$	$E^{охл}$
1	Alm_1	200-600	0.50	0.58
		600-900	-	0.81
2	Alm_2		-	0.84
			-	1.26
3	Andr_1	500-900	-	1.53
4	Andr_2	350-450	0.81	1.16
		475-900	0.96	0.84
5	Dem_1	350-750	0.99	1.08
		775-900	1.42	1.33
6	Dem_2		-	2.20
7	Gros	400-550	-	1.07
		550-900	-	1.55
8	Pyr	500-650	0.97	0.83
		650-900	1.55	1.18

При сопоставлении экспериментальных данных для двух различных образцов андрадита установлено, что образец Andr_1 характеризуется меньшей электропроводностью (см. рисунок 5.7в), что, по-видимому, связано с низкой проводимостью примесных алюмосиликатных фаз, присутствующих в этом образце. Таким образом, абсолютные значение проводимости могут служить индикатором наличия/отсутствия примесных фаз в андрадите в условиях недоступности других методов аттестации минерала.

На температурных зависимостях электропроводности образца Dem_1 каких-либо аномалий, связанных с фазовыми превращениями, не обнаружено (см. рисунок 5.7б), что согласуется как с данными ТГ-ДТА, так и РФА. Температурные кривые при нагреве и охлаждении практически совпадают; на обеих зависимостях фиксируется воспроизводимый излом в области температур 750–775 °С, который, вероятно, связан с изменением типа проводимости с собственной на примесную; при этом значение E изменяется от 1.08 до 1.34 эВ (см. таблицу 5.1). Для образца Dem_2 фиксируются повышенные значения сопротивлений, связанные с изоморфным замещением Fe на Al в октаэдрической позиции. Данное поведение подчеркивает зависимость электропроводящих характеристик от химического состава и в особенности от содержания Fe, что подтверждается различными работами [Пархоменко, 1984, Naif et al., 2021]. Также наблюдается излом зависимости в области 650–700 °С. Вероятно данный переход связан с разложением примеси $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, в результате которого высвобождаются OH^- группировки, и сопровождается снижением общей проводимости образца. Зависимость при охлаждении отражает проводимость минерала демантоида с продуктами разложения примеси и характеризуется значительным повышением сопротивления при снижении температуры.

Образец Gros при нагревании проявляет некоторое отклонение от линейности при температурах 550–600 °С. Результаты ТГ-ДТА не показали каких-либо значимых температурных эффектов. Предполагается, что в ходе повышения температуры продолжается высвобождение воды из образца, что обусловливает нелинейность кривой нагревания. Анализ зависимости, полученной в ходе охлаждения образца, показал, что в области низких температур значение E равно 1.07 эВ, тогда как при высоких температурах оно равно 0.75 эВ. Ранее данный излом наблюдался в работе [Пархоменко, 1984], однако аппроксимация линейного участка зависимости была проведена в области температур 200–1000 °С. Природа излома нашей зависимости связана с изменением типа проводимости с примесной на собственную; по данным РФА было зафиксировано наличие Fe_2O_3 (общ.), что может говорить о вероятном наличии пары Fe^{2+} – Fe^{3+} , обусловливающей электронную компоненту проводимости при низких температурах, тогда как при высоких температурах наблюдается смешанный тип проводимости минерала.

Для образца Руг различие кривых при нагревании и охлаждении не наблюдается, значимых аномалий не обнаружено, что подтверждается данными ТГ-ДТА и РФА.

Представляется, что при пониженных температурах присутствует кристаллизационная вода, которая при повышении температуры высвобождается из образца. Как при нагревании, так и при охлаждении наблюдается излом на зависимостях в области температур 650–675 °С. Значение температурного коэффициента проводимости повышается с ростом температуры, что также подтверждается данными в работе [Пархоменко, 1984]. Данный излом связан со сменой механизма проводимости с примесной на собственную при росте температуры.

Образец Dem_1 обладает относительно большим значением электропроводности в области высоких температур по сравнению с таковыми для образцов андрадита (см. рисунок 5.7в). Несмотря на то, что в андрадите и демантоиде доминируют ионы Fe^{3+} , в этих гранатах также присутствуют ионы Fe^{2+} [Пархоменко, 1984], а для демантоида ионы Cr, которые также могут участвовать в процессе электропереноса. Отмеченные ионы обеспечивают относительно высокую проводимость железосодержащих гранатов. Заметим, что для образца Andr_2 по экспериментальным данным отношение атомного содержания $Me^{2+}/Me^{3+} \sim 1.5$, т.е. близко к теоретическому значению 1.5, в то время как для демантоида это значение (~ 1.38) занижено, что может свидетельствовать о присутствии в нем ионов Fe^{2+} . Наличие ионов Fe^{2+} обеспечивает генерацию электронов по схеме $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ и увеличивает вклад электронной компоненты проводимости, обеспечивая более высокую общую проводимость демантоида по сравнению с андрадитом. Кроме того, видно, что энергия активации проводимости демантоида в области низких температур близка к таковой для образца Andr_2, однако область соответствующего температурного диапазона у демантоида существенно шире, что коррелирует с более высоким содержанием в нем ионов Fe^{2+} . При этом нельзя исключить, что различие значений энергии активации проводимости у Andr_2 и Dem_1 может быть обусловлено и более высоким (практически в 2 раза) содержанием примеси Ti; последняя, как правило, изменяет проводимость железосодержащих минералов [Пархоменко, 1984]. При этом наличие в демантоиде примеси Cr, по-видимому, незначительно сказывается на его электропроводящих свойствах вследствие на порядок меньшей по сравнению с Fe концентрации иона, с одной стороны, и больших значений энергии ионизации Cr при переходе в более высокие степени окисления по сравнению с ионами Fe, с другой. Изменения транспортных характеристик в области 450–475 °С для Dem_1 не фиксируется, что также свидетельствует в пользу влияния локальных структурных искажений, вызванных наличием в образце Al (в Dem_1 его содержание на порядок меньше, чем в образце Andr_2).

Электрические характеристики демантоида ранее не были представлены в литературе; полученные данные для этого минерала с учетом малого содержания в нем примесных фаз могут быть использованы для расчета геоэлектрических моделей фрагментов земной коры с соответствующим минералом. Однако, как было показано на примере двух минералов из разных

месторождений, электрическое поведение может отличаться на несколько порядков ввиду влияния изоморфных замещений. Поэтому данный факт стоит учитывать при построении геоэлектрических моделей. Влияние степени изоморфного замещения для различных природных минералов и горных пород изучалось ранее [Пархоменко, 1984; Romano et al., 2006], однако для гранатов рассматривались либо некоторые твердые растворы (пироп-альмандин), либо конечные соединения изоморфного ряда, а систематического изучения электрических свойств различных изоморфных соединений не представлено.

5.4.2. Импедансная спектроскопия минерала альмандина в режиме нагревания-охлаждения

На рисунке 5.8а представлена Аррениусовская зависимость проводимости образца Alm_1, полученная в режиме охлаждения с Pt электродами. Специфика последних, а также условия эксперимента в режиме охлаждения приводят к тому, что термическая «история» образцов достаточно усложнена: при нанесении Pt электродов образец отжигается при 600 °C, а перед самим измерением электропроводящих характеристик достаточно быстро нагревается от комнатной температуры до начальной точки измерений в 900 °C. Таким образом, измерение с Pt электродами отражает свойства основной фазы – альмандина в присутствии незначительного количества стабильных примесных фаз кварца, гематита и алюмосиликатов – муллита и силиманита. Из рисунка 5.8а видно, что проводимость с ростом температуры увеличивается, причем на зависимости наблюдается излом в области температур 600–625 °C. Наклон кривой позволяет оценить температурные коэффициенты процесса электропроводимости E : для низкотемпературной (200–625 °C) области $E^{200-625} = 0.58$ эВ, а для высокотемпературной (625–900 °C) – $E^{625-900} = 0.81$ эВ. Ранее исследование проводимости альмандин-содержащих гранатов проводились в более узком диапазоне температур [Romano et al., 2006; Dai et al., 2013], вследствие чего зафиксированный нами излом авторами цитированных работ не наблюдался. Причина установленного нами излома на зависимости проводимости альмандина может быть связана со сменой механизма проводимости, в частности, с изменением соотношения вкладов ионной и электронной компонент. Так, при температурах 200–625 °C электронный вклад может быть значим за счет высокой концентрации ионов Fe^{2+} . Согласно работе [Пархоменко, 1984] железо играет важную роль в проводимости гранатов и изменение соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} может существенно влиять на конечное значение сопротивления образца. Кроме того, при понижении температуры для ионного проводника возможна смена механизма образования ионных дефектов с собственной на примесную, что также вызывает повышение температурного коэффициента проводимости E с ростом температуры [Gellings et.al, 2019; Yoshino, 2019].

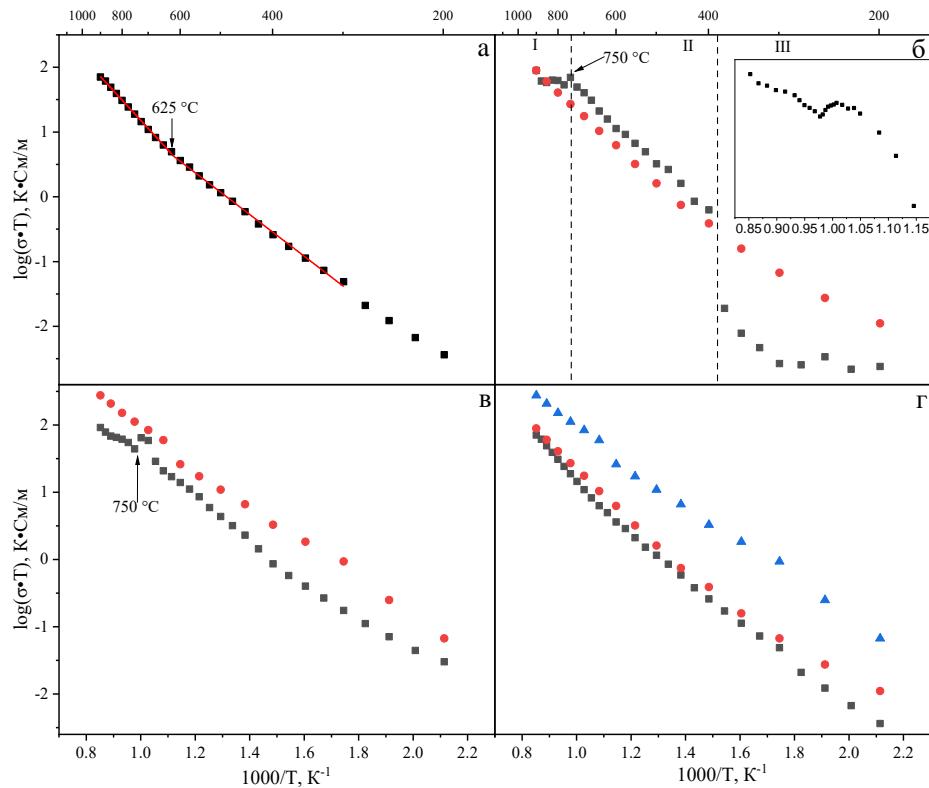


Рис. 5.8. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса граната Alm_1, снятые при различных условиях: а - Pt электроды, режим охлаждения; б - LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 1 (черные и красные точки, соответственно); в - LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 2 (черные и красные точки, соответственно); г - сравнение кривых охлаждения, снятых с Pt электродами (черные точки), с LSC05 электродами в 1 (красные точки) и 2 цикле (синие точки)

На рисунке 5.8б представлена Аррениусовская зависимость проводимости альмандина, снятая в режиме нагрев-охлаждение с LSC05 электродами. Как показано ранее методами ТГ-ДТА, при нагреве образца до температуры порядка 610 °С в нем происходят необратимые процессы дегидратации и разложения нестабильных низкотемпературных фаз. В обычном режиме нагрева, при котором равновесие в каждой точке, как правило, достигается в течение 30–40 мин, на полученной Аррениусовской зависимости не наблюдалось очевидных тенденций к равновесию с увеличением температуры (см. рисунок 5.8б, область III), а при увеличении времени выдержки при некоторой температуре значение электропроводности могло сильно меняться. Учитывая, что в данной области могут происходить кинетически затрудненные процессы и на установление равновесия и стабилизацию фазового состава в данной точке может потребоваться довольно длительное время, эксперимент целесообразно проводить или в динамических условиях, без установления равновесия, что часто практиковалось ранее [Бахтерев, Кузнецов, 2012], или всё-таки пытаться достигнуть равновесия, используя длительные выдержки. Нами предпринята попытка достижения равновесия при температуре 400 °С при

выдержке образца в течение 12 ч. В результате установлено, что происходит изменение значений проводимости примерно на полтора порядка (см. рисунок 5.8б, граница между областями II и III). При дальнейшем нагреве существенных изменений проводимости в зависимости от времени выдержки не выявлено, т.е. при длительной выдержке уже при 400 °С происходит разложение всех нестабильных низкотемпературных фаз и стабилизация фазового состава. Таким образом, до температуры порядка 750 °С образец характеризуется линейной зависимостью с $E=0.79$ эВ (см. рисунок 5.8б, область II). При 750–900 °С наблюдается область плато (см. рисунок 5.8б, область I). При достижении 900 °С нами была выполнена часовая выдержка с последующей съемкой в режиме охлаждения. При этом на Аррениусовой кривой не наблюдалось каких-либо значимых изменений. Температурные зависимости, полученные как с LSC05, так и с Pt электродами в режиме охлаждения, характеризуются наличием двух линейных участков и также претерпевают излом; температурные коэффициенты проводимости $E^{200-450}=0.77$ и $E^{450-900}=0.50$ эВ, полученные в экспериментах с LSC05 электродами, близки к таковым с Pt. Близость значений энергии активации в экспериментах с разными электродами указывает на идентичную природу фиксируемых изменений. Различие температуры смены энергии активации от 450 °С при использовании LSC05 электродов до 600 °С для Pt может быть интерпретировано в рамках неоднородности изученных природных образцов (различиями их химического и фазового состава) и/или различиями соотношения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вследствие разной термической истории образцов.

Наибольший интерес представляет анализ поведение кривой Аррениуса при нагреве в области 750 °С, когда на ней появляется плато. В нескольких циклах измерения плато наблюдалось нами в каждом цикле нагрева, в то время как при охлаждении оно отсутствовало. На рисунке 5.8в для примера приведен второй цикл нагрева-охлаждения. Видно, что в отличие от первого цикла, зависимость при низких температурах монотонна и линейна, что ожидаемо для отожженного образца, не содержащего легкоудаляемые при низких температурах компоненты, но в области высоких температур поведение совершенно аналогично. Ранее на основании данных по диффузному рассеянию нами было предположено, что при 750 °С выделяющаяся в малых количествах фаза представляет из себя наноразмерный оксид железа. Таким образом, разложение альмандина вероятно начинается ранее заявленных в литературе температур, но зафиксировано оно может быть далеко не всеми методами. Тонкое покрытие из полупроводника на основе оксида железа, образующееся на зернах альмандина, может образовывать относительно большой по протяженности (за счет малой толщины) электропроводящий кластер, что в итоге может приводить к существенным изменениям Аррениусовой кривой (в нашем случае – к появлению плато на температурной зависимости). При росте температуры выше 750 °С должно наблюдаться увеличение зерен выделившейся фазы, её рекристаллизация, локализация зерен оксидов железа

(относительно крупные зерна будут детектироваться традиционными методами) и разрушение сплошного электропроводящего кластера железо-кислородной фазы. Необходимо отметить, что образец альмандина имеет минимальные значения площади удельной поверхности, вследствие этого окисление внутренних областей будет лимитировано не только небольшой скоростью диффузии ионов кислорода, но и ограниченной адсорбцией газообразного кислорода, необходимого для реакции окисления. В итоге процесс образования новых зерен железо-кислородной фазы с ростом температуры выше 750 °C может оказаться менее интенсивным, чем процессы рекристаллизации уже имеющихся зерен этой фазы. Такое соотношение скоростей процесса и может привести к разрушению упомянутого электропроводящего кластера. Вследствие этого электропроводность при измерении в режиме охлаждения при малом времени выдержки образца при высоких температурах будет определяться прежде всего фазой альмандина, а не примесных оксидов железа, так как железооксидный электропроводящий кластер будет или ещё не сформирован, или уже разрушен. Таким образом, импедансные измерения в режиме охлаждения, проведенные без длительных выдержек на высоких температурах, будут адекватно описывать свойства фазы альмандина как в случае платиновых, так и сложно-оксидных электродов, что подтверждает близость полученных кривых (см. рисунок 5.8г).

Напротив, при длительной выдержке образца в верхней точке измерений при 900 °C будет происходить уже заметное разложение альмандина. Нами был выполнен эксперимент, когда перед следующим измерением в режиме охлаждения образец был выдержан при 900 °C в течение 12 ч; при этом установлено, что наблюдается сдвиг Аррениусовой кривой на 0.5-1 порядка вверх во всем рассматриваемом температурном диапазоне и снижение энергии активации (см. рисунок 5.8г). Данная кривая отвечает электропроводящим характеристикам композита из менее проводящей фазы альмандина и более проводящей фазы гематита, и не может быть использована для характеристики фазы граната.

Подобное поведение актуально и для образца Alm_2, подтверждая начало разложения альмандина при более низких температурах (см. приложение А рисунок А.29). Стоит отметить, что для данного образца не было выполнено выдержки при 400 °C, вследствие чего наблюдается влияние кристаллизационной воды и наблюдаемое плато при 725 °C менее выражено. Тем не менее, описанные наблюдения позволяют сделать выводы о том, что импедансная спектроскопия может быть более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям вещества по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом. Импедансный метод изучения фазовых превращений эффективен для определения температур начала фазовых изменений в случае, когда тепловой эффект реакции незначителен или количество продукта мало. Такой подход к изучению температурных воздействий на образец был реализован в ряде работ последних лет

[Сорокин, 2009; Макарова и др., 2013; Ксенофонтов и др., 2018; Новикова и др., 2018], и представляет собой доступную, несложную в приборном обеспечении альтернативу иным высокотехнологичным методикам. В то же время показано, что методика измерений импеданса природных образцов не может быть унифицирована для разных классов объектов и требует «индивидуального подхода» и оптимизации условий измерения для различных семейств минералов.

5.5 Выводы

1. Для изученных гранатов (альмандина пробы Alm_1 и Alm_2; андрадита Andr_1 и Andr_2; демантоида Dem_1 и Dem_2; гроссуляра Gros; пиропа Pyr) характерна связь вида температурных зависимостей проводимости не только с химическим и фазовым составом, но и с термической историей проб (предварительным лабораторным отжигом, а также использованным режимом эксперимента - нагреванием или охлаждением): при наличии легколетучих фазовых примесей и абсорбированной воды зависимость при нагревании (или отожженного образца) может значительно отличаться от зависимости при охлаждении. Возможны вариации зависимостей по нескольким циклам нагревания–охлаждения, в частности, температурное поведение электрических свойств проб Andr_1 и Andr_2 различны: для Andr_1 фиксируется гистерезис кривых при нагреве и охлаждении, связанный с разложением примесной фазы клинохлора, что подтверждено рентгеноструктурными и термогравиметрическими данными; для Andr_2 значимого влияния термической истории не обнаружено, что отражает фазовую и химическую термостабильность образца. Для пробы Pyr гистерезиса кривых также не наблюдается, тогда как для пробы Gros наблюдается нелинейность температурной зависимости проводимости в координатах Аррениуса выше 550 °C, связанная с влиянием абсорбированной воды. Для пробы Dem_1 значимых различий температурных зависимостей проводимости при нагревании–охлаждении не установлено, и влияние примеси ионов Cr на проводимость минимально. Напротив, для Dem_2 установлен гистерезис свойств при нагревании–охлаждении; также отмечено высокое абсолютное значение сопротивления пробы даже при высоких температурах; последнее, видимо, связано с замещением ионов Fe в октаэдрической позиции на Al, который значительно снижает проводимость образца. Отжиг пробы Dem_1 при 750 °C приводит к изменению ее окраски с желтой до зеленую. На спектрах диффузного светорассеяния отжиг вызывает смещение полосы с максимумом при ~860 нм, связанной с примесными ионами Cr²⁺, в коротковолновую область до ~700 нм вследствие окисления этих ионов.

2. Температурные зависимости проводимости проб Alm_1 и Alm_2 существенно отличны от других изученных природных гранатов. Для Alm_1 на температурной зависимости проводимости в Аррениусовских координатах, полученных в режиме охлаждения независимо от типа электродов, наблюдался излом в области 450–600 °C, связанный с изменением типа

проводимости и/или изменением равновесного баланса ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Температурный коэффициент проводимости E для низкотемпературной и высокотемпературной области составляет 0.52–0.58 и 0.77–0.8 эВ, соответственно. При этом в режиме нагревания с кобальтитовыми электродами наблюдается нелинейное поведение сигнала в области до температуры 400 °C, связанное с выделением легколетучих примесей и абсорбированной воды. Длительный отжиг при 400 °C приводит к установлению равновесного сигнала и дальнейшей линеаризации температурной зависимости. При 750 °C и выше электропроводность минерала не меняется (фиксируется некоторое плато); при 850 °C проводимость начинает расти. В режиме охлаждения аномалий не установлено: зависимость характеризуется линейным характером с изломом. Установленная аномалия при 750 °C в режиме нагревания наблюдается и для образца Alm_2; она воспроизводима во всех циклах измерения нагревания-охлаждения и может служить эффективным инструментом для фиксации фазового разложения.

3. Анализ спектров диффузного светорассеяния альмандина Alm_1 с использованием техники «производной спектроскопии» свидетельствует о появлении частиц оксида железа в альмандине, отожжённом при 750 °C. По данным рентгенофазового анализа достаточно слабые рефлексы от фазы Fe_2O_3 фиксируются в образцах после отжига при 750 °C, тогда как после отжига при 900 °C фиксируются значительное содержание фаз гематита и алюмосиликатов. По данным ТГ-ДТА зафиксированы потери массы образца в области температур до 615 °C, связанные с высвобождением связанной воды и разложением легколетучих примесей; при повышении Т до 810 °C наблюдается рост массы. Таким образом можно утверждать, что импедансная спектроскопия является более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям альмандина по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом: начальная стадия фазового разложения альмандина данными методами достоверно не фиксируется. Зафиксированное методом импедансной спектроскопии разложение фаз подтверждается ранее полученными мессбауэровскими данными [Barkova et al., 2001], согласно которым разложение альмандина на оксид железа, который представляет из себя наночастицы различных кристаллических форм, распределенных по поверхности зерен, происходит после длительного отжига при температуре 750 °C.

Заключение

В настоящей работе представлены новые данные об электрофизических характеристиках бинарных твердых растворов,mono- и мультиредкоземельных синтетических соединений, а также минералов со структурой граната и эшинита при высоких температурах; определена связь «состав – структура – свойства» новых синтетических соединений; установлен характер влияния особенностей кристаллохимии этих веществ на их оптические, колебательные и электрофизические характеристики. В качестве основного экспериментального метода использована высокотемпературная импедансная спектроскопия в широком температурном (200 - 900 °C) и частотном (1 – 10⁶ Гц) диапазонах, имеющая высокую чувствительность к структуре и составу материала; в качестве дополнительных методов использованы рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый и термический микроанализ, оптическая, ⁵⁷Fe-мессбауэровская и рТ-зависимая рамановская *in situ* спектроскопия, моделирование структуры и свойств соединений с использованием полуэмпирических методов и первопринципных методов расчета электронной структуры и колебательных спектров.

Получен ряд новых научных и практических результатов.

Отработаны схемы синтеза методами пиролиза и соосаждения mono- и мультиредкоземельных соединений со структурой граната, в том числе подкрепленные патентами для составов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})_3Fe_5O_{12}$ ($RE_{1-5}=Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Получены систематические выборки образцов граната (всего 19 составов - 9 mono- и 10 мультиредкоземельных). Выполнена аттестация их фазового и химического состава, плотности, КТР, морфологии и элементной зональности образцов.

Выполнено комплексное исследование особенностей структуры, состава, колебательных, оптических, термических свойств и состояния ионов Fe по данным мессбауэровской спектроскопии в синтезированных мультиредкоземельных соединениях. Проанализировано влияние среднего ионного радиуса \bar{R} РЗЭ в додекаэдрической подрешетке на возможность формирования соединений со структурой граната; продемонстрировано искажение октаэдрического полиэдра Fe и снижение его заселенности. Показано, что полученные мультиредкоземельные соединения стабильны в широком диапазоне температур. Установлено, что значение энергии запрещенной зоны близко во всех синтезированных соединениях. Проанализировано поведение основных рамановских мод в мультиредкоземельных гранатах; выполнена интерпретация данных с точки зрения химических и структурных особенностей; данные рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии для соединений $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ при $T=-190 - +500$ °C и давлении до 13 ГПа продемонстрировали устойчивость их структур; анализ полученных данных свидетельствует о преимущественно

трехфононном процессе поведения мод; параметры Грюнайзена изученных составов близки, что свидетельствует о близости параметров тетраэдрических полиэдров Fe.

Выполнено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и свойств гранатов; проведены DFT расчеты электронной структуры и колебательных свойств. Установлена связь между модельной структурой и экспериментальными физико-химическими свойствами. Показано, что расчетные структурные параметры коррелируют со значением среднего ионного радиуса \bar{R} РЗЭ в додекаэдрической позиции; проанализировано влияние мультиредкоземельной модификации граната на значение энтропии, свободной энергии Гельмгольца, модуля упругости и сдвига соединений. Установлено, что синтезированные составы не могут быть отнесены к классу высокоэнтропийных соединений. По данным моделирования электронной и колебательной структуры гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Eu_3Fe_5O_{12}$ с использованием первопринципных методов показано, что в области спектра до 250 см^{-1} наблюдается вклад преимущественно колебаний полиэдров YO_8 (EuO_8) и FeO_4 ; в области $250-750 \text{ см}^{-1}$ - FeO_4 .

Выполнено исследование электрофизических и диэлектрических свойств синтезированных гранатов методом импедансной спектроскопии. Показана связь электропроводимости и химического состава исследуемых образцов. Получены основные температурные зависимости проводимости, представлены данные по динамике изменения диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур и частот; установлено влияние иона РЗЭ на диэлектрические свойства мультиредкоземельных соединений. Обоснованы установленные корреляции «состав, тип синтеза – структура – свойства соединений». Соединения $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ - перспективные матрицы для использования в качестве диэлектрического материала в микроэлектронике и СВЧ-технике.

Отработаны схемы синтеза методами пиролиза и твердофазной реакции титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита; получены систематические выборки титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита (всего 39 составов - 20 бинарных твердых растворов, 6mono- и 9 мультиредкоземельных). Выполнена аттестация их фазового и химического состава, плотности, морфологии и элементной зональности образцов.

Выполнено комплексное исследование особенностей структуры, состава, колебательных, оптических, термических свойств синтезированных соединений. Продемонстрировано влияние концентрации допанта на объем элементарной ячейки серии твердых растворов $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($RE=La, Ce, Nd; M=Ca, Sr; 0 \leq x \leq 0.20$). Для серии $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ установлено, что при $x \leq 0.10$ формируется только ромбическая модификация, тогда как при $x=0.15, 0.20$ фиксируется наличие моноклинной фазы. Для мультиредкоземельных

соединений установлено влияние среднего ионного радиуса \bar{R} РЗЭ в додекаэдрической позиции на возможность формирования соединений со структурой эшинита. Для изученных соединений продемонстрировано влияние химического и фазового состава на структурные особенности, в том числе на искажения додекаэдрического и октаэдрических полиэдров. Соединения температурно-стабильны в широком диапазоне температур; зафиксирован обратимый полиморфный переход для большинства соединений при 1230 °С, тогда как для образца LaTiNbO_6 он является необратимым и сопровождается стабилизацией моноклинной модификации. Продемонстрировано влияние химического состава синтезированных соединений на значение энергии запрещенной зоны. Проанализировано поведение основных рамановских мод в бинарных твердых растворах и мультиредкоземельных эшинитах; интерпретировано их поведение с точки зрения химических и структурных особенностей; на примере NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ исследована динамика термического изменения спектров при -190 - +500 °С; наиболее температурно-зависимы моды расположены в области до 100 и 640-700 cm^{-1} ; они же характеризуются и максимальным уширением; для $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ характерны несколько большие эффекты уширения при увеличении температуры; реализуется преимущественный трехфононный процесс поведения мод при наложении температуры.

Выполнено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и свойств мультиредкоземельных эшинитов; установлена связь между модельной структурой и экспериментальными физико-химическими свойствами. Получены данные по вариациям объема элементарной ячейки соединений; показано, что они близки к экспериментальным значениям; расчетные структурные параметры коррелируют со средним ионным радиусом \bar{R} элементов в додекаэдрической позиции; проанализировано влияние мультиредкоземельной модификации эшинита на значение энтропии, свободной энергии Гельмгольца, модуля упругости и сдвига соединений. Структура эшинита перспективна для получения мультиредкоземельных высокоэнтропийных соединений, однако синтезированные составы не могут быть отнесены к данному классу.

Выполнено исследование электрофизических и диэлектрических свойств синтезированных эшинитов методом импедансной спектроскопии. Показана связь электропроводности, химического состава и структурных особенностей исследуемых образцов. Получены основные температурные зависимости проводимости; установлено, что проводимость серии $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ имеет преимущественно ионный характер; напротив проводимость CeTiNbO_6 носит преимущественно электронный характер. Представлены данные по динамике изменения диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур и частот; установлено влияние на диэлектрические свойства концентрации и типа донанта в бинарных твердых растворах и состава РЗЭ в мультиредкоземельных соединениях. Обоснованы

установленные корреляции «состав, тип синтеза – структура – свойства соединений». Соединение $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ – перспективная матрица для использования в качестве диэлектрического материала в микроэлектронике и СВЧ-технике

Выполнен комплексный анализ особенностей химического и фазового состава, термогравиметрических, оптических и электрофизических свойств ряда природных гранатов; проведен анализ связи «состав – термическая история – свойства»; продемонстрировано влияние состава и термической истории на спектры импеданса и температурное поведение электропроводности. Показано, что наблюдается гистерезис температурной зависимости проводимости при нагревании и охлаждении для образцов, содержащих легколетучие фазовые примеси. Приведены значения температурного коэффициента проводимости. На примере природного минерала альмандина показано, что воспроизведенная аномалия на его температурной зависимости проводимости при нагревании связана с выделением наноразмерных оксидов железа, что подтверждено данными спектроскопии диффузного светорассеяния образцов в исходном состоянии и после отжига; температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для идентификации начальных стадий их фазового разложения.

Список принятых сокращений

\bar{R} – средний ионный радиус в додекаэдрической позиции, Å.
 BSE – обратно-рассеянные (отражённые) электроны;
 DFT – расчеты с использованием теории функционала плотности;
 DOS – плотность состояний;
 E – температурный коэффициент проводимости природных образцов;
 E_a – энергия активации процесса проводимости для синтетических образцов;
 E_g – энергия запрещенной зоны;
 ϵ_r – диэлектрическая константа;
 FWHM – ширина максимума спектральной линии на половине высоты;
 H – сверхтонкое поле, кЭ;
 IS – изомерный сдвиг, мм/с;
^{IV}Fe – железо в тетраэдрическом полиэдре;
 JDOS – парциальная плотность фононных состояний;
 k_0 – объемный коэффициент сжимаемости;
 Ln – лантаноид;
 LSC05 – электрод состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$;
 M - и O -фазы – моноклинная и ромбическая модификации соединений со структурой эшинита;
 QS – квадрупольное смещение, мм/с;
 RE – редкоземельный ион;
 R_i – длина индивидуальной связи, Å;
 $S_{\text{конф}}$ – конфигурационная энтропия, Дж/(моль•К);
 $\tan\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;
 t_i – число переноса i -го иона;
^{VI}Fe – железо в октаэдрическом полиэдре;
 Z_{RE} – заряд атома RE;
 Δ_{ph} и Δ_0 – ангармонические вклады;
 ϵ' – действительная часть диэлектрической константы;
 ϵ'' – мнимая часть диэлектрической константы;
 η – вклад объемного расширения;
 ξ – объемный коэффициент теплового расширения;
 ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
 ИК – инфракрасная спектроскопия;
 КТР – коэффициент термического расширения;
 пр. гр. – пространственная группа;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФлА – рентгенофлюоресцентный анализ;

СВЧ – сверхвысокие частоты;

См/с – сименс на сантиметр;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГ-ДТА -термогравиметрия и дифференциально-термический анализ.

Список литературных источников

1. Бахтерев В. В. Дуниты и клинопироксениты из Кытлымского гипербазитового массива. Результаты исследования высокотемпературной электропроводности // Уральский геофизический вестник. – 2021. – № 1. – С. 21-26.
2. Бахтерев В. В. Оценка формационной принадлежности гипербазитов Урала по параметрам их высокотемпературной электропроводности // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 398. – № 3. – С. 371-373.
3. Бахтерев В. В., Кузнецов А. Ж. Высокотемпературная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения) // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 270-276.
4. Бетехтин А. Г. Курс минералогии : учебное пособие. М.:КДУ, 2007. – 721 с.
5. Еремин Н. Н. Атомистическое компьютерное моделирование кристаллической структуры и свойств минералов, их дефектов и твердых растворов // Дисс. док. хим. наук. Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова – 2009. – 352 с.
6. Еремин Н. Н., Марченко Е. И., Еремина Т. А. Современные методы кристаллохимического прогноза. М., 2024.
7. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов. Л.: Недра, 1974. – 399 с.
8. Комков А. И. Полиморфные соотношения в соединениях типа TRNbTiO_6 и TRTaTiO_6 // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. – 1972. – Т. 206. – № 6. – С. 1353-1354.
9. Ксенофонтов Д. А., Гребенев В.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Пущаровский Д.Ю., Артамонова А.А. Поведение катаплита при нагревании и кристаллическая структура продукта его высокотемпературной трансформации – новой фазы $\text{Na}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ с девятичленными кольцами кремнекислородных тетраэдров // Записки Российского минералогического общества. – 2018. – Т. 147. – № 3. – С. 94-108.
10. Макарова И. П. и др. Исследование изменений структуры моноокристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 380-380.
11. Новикова Н.Е. Дудка А.П., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Верин И.А., Гребенев В.В., Стефанович С.Ю., Базарова Ж.Г. Структура и фазовые переходы в моноокристаллах $\text{Th}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ в интервале температур 85–800 К. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием "III Байкальский материаловедческий форум". – 2018. – с. 87–88.
12. Пархоменко Э. И. Электрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах // Дисс. док. физ.-мат. наук. Москва: Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта – 1984. – 420 с.
13. Пархоменко Э.И. Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 1965. – 164 с.

14. Соломатов В. О. Синтез, структура и свойства кальций- и висмутзамещенных титанониобатов со структурой эшинита: дипломная работа – Екатеринбург: УрФУ, 2025. – 65 с.
15. Сорокин Н. И. Ионная проводимость натриевых силикатов со структурой типа ловозерита // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – №. 8. – С. 1011-1013.
16. Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Замятин Д. А., Червяковская М. В., Панкрушина Е. А. Минералы-концентраторы d-и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения: монография. Новосибирск: ФГУП "Издательство СО РАН", 2020. – 424 с.
17. Aakansha, Deka B., Ravi S. Magnetic and Dielectric Properties of $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$ ($x=0.0$ to 3.0) // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – V. 31. – № 7. – pp. 2121-2129.
18. Aakansha, Deka B., Ravi S., Pamu D. Impedance spectroscopy and ac conductivity mechanism in Sm doped Yttrium Iron Garnet // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – № 13. – pp. 10468-10477.
19. Aakansha, Ravi S. Study of impedance, dielectric and magnetic properties in $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ ($x=0-0.2$) // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – V. 30. – № 8. – pp. 7815-7823.
20. Abdulvakhidov, K., Soldatov A., Dmitrenko I., Li Z., Kallaev S., Omarov, Z. The influence of the structural defects on the physical properties of $Er_3Fe_5O_{12}$ ferrite-garnet // Results in Physics. – 2021. – V. 22. – p. 103905.
21. Adamo I., Bocchio R., Diella V., Pavese A., Vignola P., Prosperi L., Palanza V. Demantoid from Val Malenco, Italy: review and update // Gems & Gemology. – 2009. – V. 45. – № 4. – pp. 280-287.
22. Agarwal P., Khanduri H., Link J., Stern R., Khan S. A., Garg V., Dimri M. C. Structural, microstructural, and magnetic studies of $Y_3Fe_{5-x}Ni_xO_{12}$ garnet nanoparticles // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – № 13. – pp. 21039-21045.
23. Ahadnejad V., Krzemnicki M. S., Hirt A. M. Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A mineralogical and gemmological overview // Journal of Gemmology. – 2022. – V. 38. – № 4. – pp. 329-347.
24. Ahn Y. S., Han M. H., Kim C. O. Synthesis of yttrium iron garnet precursor particles by homogeneous precipitation // Journal of Materials Science. – 1996. – V. 31. – № 16. – pp. 4233-4240.
25. Akhtar M. N., Khan M. A., Ahmad M., Murtaza G., Raza R., Shaukat S. F., Asif M. H., Nasir N., Abbas G., Nazir M. S., Raza M. R. $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticulate garnet ferrites: comprehensive study on the synthesis and characterization fabricated by various routes // Journal of Magnetism and Magnetic materials. – 2014. – V. 368. – pp. 393-400.
26. Alam T., Das A. Investigation of low-temperature synthesis strategy for a cubic phase $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Crystal Research and Technology. – 2024. – V. 59. – № 5. – p. 2300130.
27. Aleksandrov D., Novikov P., Popovich A., Wang Q. Superionic Solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ synthesis and thermodynamics for application in all-solid-state lithium-ion batteries // Materials. – 2021. – V. 15. – № 1. – p. 281.

28. Andrut M., Wildner M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy // American Mineralogist. – 2001. – V. 86. – № 10. – pp. 1219-1230.
29. Aparicio C., Filip J., Skogby H., Marusak Z., Mashlan M., Zboril R. Thermal behavior of almandine at temperatures up to 1,200 °C in hydrogen // Physics and Chemistry of Minerals. – 2012. – V. 39. – № 4. – pp. 311-318.
30. Aydin H. The effect of graphene oxide on the structural and electrical properties of yttrium ferrite based nanopowders // European Journal of Technique (EJT). – 2019. – V. 9. – № 1. – pp. 84-98.
31. Azadi Motlagh Z., Mozaffari M., Amighian J., Lehlooh A. F., Awawdeh M., Mahmood S. Mössbauer studies of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ nanopowders prepared by mechanochemical method // Hyperfine Interactions. – 2010. – V. 198. – № 1. – pp. 295-302.
32. Balkanski M., Wallis R. F., Haro E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – № 4. – p. 1928.
33. Barcova K., Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study // Czechoslovak Journal of Physics. – 2001. – V. 51. – № 7. – pp. 749-754.
34. Barron-Lopez J. F., Bolarin-Miro A., De-Jesus F. S., Alvarez G., Gomez-Vidal V., Montiel H. Magnetization Dynamics Behavior in $Y_3Fe_5O_{12}$ Particles // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2021. – V. 34. – № 2. – pp. 551-559.
35. Bertaut F., Forrat F. Sur les deformations dans les perovskites à base de terres rares et d'éléments de transition trivalents // Journal de Physique et le Radium. – 1956. – V. 17. – № 2. – pp. 129-131.
36. Bhargavi M., Shailesh S., Kaarthik J., Kaushiga C., Vanitha P., Reddy S. G., Venkateswarlu A. Effect of vacuum heat treatment on structural, optical, and magneto-electric properties in Bi-doped $Y_3Fe_5O_{12}$ ceramics // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – V. 575. – p. 170669.
37. Bhosale D. R., Patil S. I. Conduction pathways and mixed ionic-electronic conductivity below 500 °C in $Ca_xY_{3-x}Fe_{5-\delta}O_{12-\delta}$ materials // Physical Review Materials. – 2019. – V. 3. – № 9. – p. 095007.
38. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – № 24. – P. 17953.
39. Bouguerra A., Fillion G., Hlil E. K., Wolfers P. $Y_3Fe_5O_{12}$ yttrium iron garnet and lost magnetic moment (computing of spin density) // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 442. – № 1-2. – pp. 231-234.
40. Boukamp B. A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances // Solid state ionics. – 2004. – V. 169. – № 1-4. – pp. 65-73.
41. Brindley G. W., Hunter K. The thermal reactions of nacrite and the formation of metakaolin, γ -alumina, and mullite // Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society. – 1955. – V. 30. – № 228. – pp. 574-584.
42. Bsoul I., Olayaan R., Lataifeh M., Mohaidat Q. I., Mahmood S. H. Structural and magnetic properties of $Er_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ garnets // Materials Research Express. – 2019. – V. 6. – № 7. – p. 076114.

43. Burns R. G. *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge university press, 1993.
44. Burns R. G. *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge university press, 1993. – p. 224.
45. Cao Y., Duan N., Yan D., Chi B., Pu J., Jian L. Enhanced electrical conductivity of LaNbO_4 by A-site substitution // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 45. – pp. 20633-20639.
46. Cerdeira F., Melo F. E. A., Lemos V. Raman study of anharmonic effects in $\alpha\text{-LiIO}_3$ // *Physical Review B*. – 1983. – V. 27. – № 12. – pp. 7716-7729.
47. Chen D., Yang Y., Chen C., Meng Y., Zhang Y., Zhang C. Structure and magnetism of novel high-entropy rare-earth iron garnet ceramics // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – № 6. – pp. 9862-9867.
48. Chen D., Yang Y., Zhang Y., Chen C., Li H., Meng Y., Zhang, Z. Effects of different light and heavy rare-earth compositions on structure and magnetic properties of high-entropy garnet ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2024. – V. 35. – № 11. – p. 799.
49. Chen L. C., Cao Z. Y., Yu H., Jiang B. B., Su L., Shi X., Chen L. D., Chen X. J. Phonon anharmonicity in thermoelectric palladium sulfide by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2018. – V. 113. – № 2. – p. 022105.
50. Chen R., Zhou J., Zheng L., Zheng H., Zheng P., Ying Z., Deng J. Two-step sintering behavior of sol-gel derived dense and submicron-grained YIG ceramics // *Journal of Electronic Materials*. – 2018. – V. 47. – № 4. – pp. 2411-2416.
51. Chen X., Lou H., Zeng Z., Cheng B., Zhang X., Liu Y., Xu D., Yang K., Zeng Q. Structural transitions of 4:1 methanol-ethanol mixture and silicone oil under high pressure // *Matter and Radiation at Extremes*. – 2021. – V. 6. – № 3. – p. 038402.
52. Chen Y. F., Wu K. T., Yao Y. D., Peng C. H., You K. L., Tse W. S. The influence of Fe concentration on $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ garnets // *Microelectronic engineering*. – 2005. – V. 81. – № 2-4. – pp. 329-335.
53. Cho Y. S., Burdick V. L., Amaral V. R. W. Hydrothermal preparation and morphology characteristics of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – № 6. – pp. 1605-1608.
54. Chukalkin Y. G., Shtirz V. R., Goshchitskii B. N. The structure and magnetism of amorphous $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Physica Status Solidi A* – 1989. – V. 112. – № 1. – pp. 161-174.
55. Clark Jr S. P. Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1957. – V. 42. – № 11-12. – pp. 732-742.
56. Cottrell T. L. *The strengths of chemical bonds* // Butterworth, London, 1958.
57. Cunningham Jr J. R., Anderson E. E. Samarium substitutions in yttrium iron garnet // *Journal of Applied Physics*. – 1960. – V. 31. – № 5. – pp. S45-S46.
58. Dabrowa J., Cieslak J., Zajusz M., Mozdzierz M., Berent K., Mikula A., Stepien A., Swierczek K. Structure and transport properties of the novel $(\text{Dy},\text{Er},\text{Gd},\text{Ho},\text{Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Dy},\text{Gd},\text{Ho},\text{Sm},\text{Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ high entropy garnets // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – № 6. – pp. 3844-3849.

59. Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone // Materials. – 2020. – V. 13. – № 2. – p. 408.
60. Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Hui K., Shan S. Electrical conductivity of Alm82Py15Grs3 almandine-rich garnet determined by impedance spectroscopy at high temperatures and high pressures // Tectonophysics. – 2013. – V. 608. – pp. 1086-1093.
61. Dhilip M., Kumar K. S., Kumar R. R., Anbarasu V. Intrinsic magnetic and ferroelectric behaviour of non-magnetic Al^{3+} ion substituted dysprosium iron garnet compounds // Journal of Electronic Materials. – 2019. – V. 48. – № 12. – pp. 8243-8253.
62. Dhwajam D. B., Thomas J. K., Joy K., Solomon S. Optical and dielectric properties of lanthanide titanium tantalate and niobate ceramic composites // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2011. – V. 22. – № 4. – pp. 384-388.
63. Diniz E. M. Simulações atomísticas em trifluoretos (REF_3) e óxidos metálicos mistos ($\text{Re}(\text{TiTa})\text{O}_6$) de terras-raras. – 2006.
64. Dippo O. F., Vecchio K. S. A universal configurational entropy metric for high-entropy materials // Scripta Materialia. – 2021. – V. 201. – p. 113974.
65. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Civalleri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2018. – V. 8. – № 4. – p. e1360.
66. Dukhovskaya E. L., Saksonov Yu. G., Titova A. G. Oxygen parameters of certain compounds with the garnet structure // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy. – 1973. – № 9. – pp. 809-813.
67. Eibschütz M., Lines M. E. Observation of second-order quadrupole shift in Mössbauer spectrum of amorphous YIG (yttrium iron garnet) // Physical review B. – 1982. – V. 25. – № 6. – p. 4256.
68. Espinosa G. P. Crystal chemical study of the rare-earth iron garnets // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 37. – № 10. – pp. 2344-2347.
69. Euler F., Bruce J. A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure // Acta Crystallographica. – 1965. – V. 19. – № 6. – pp. 971-978.
70. Fechine P. B. A., Moretzsohn R. S. T., Costa R. C. S., Derov J., Stewart J. W., Drehman A. J., Junqueira C., Sombra A. S. B. Magneto-dielectric properties of the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dielectric ferrite resonator antennas // Microwave and Optical Technology Letters. – 2008. – V. 50. – № 11. – pp. 2852-2857.
71. Fechine P. B. A., Silva E. N., De Menezes A. S., Derov J., Stewart J. W., Drehman A. J., Vasconcelos I. F., Ayala A. P., Cardoso L. P., Sombra A. S. B. Synthesis, structure and vibrational properties of $\text{GdIG}_x:\text{YIG}_{1-x}$ ferrimagnetic ceramic composite // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – № 1. – pp. 202-209.

72. Fernandez-Garcia L., Suarez M., Menendez J. L. Optical and magneto-optical activity on partially sintered $Y_3Fe_5O_{12}$ materials // Functional Materials Letters. – 2010. – V. 3. – № 04. – pp. 237-240.
73. Ferrero M., Rerat M., Kirtman B., Dovesi R. Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one-to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – V. 129. – №. 24. – p. 244110.
74. Fopase R., Saxena V., Seal P., Borah J. P., Pandey L. M. Yttrium iron garnet for hyperthermia applications: synthesis, characterization and in-vitro analysis // Materials Science and Engineering: C. – 2020. – V. 116. – p. 111163.
75. Fullea J. On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle // Surveys in Geophysics. – 2017. – V. 38. – № 5. – pp. 963-1004.
76. Gale J. D., Rohl A. L. The general utility lattice program (GULP) // Molecular Simulation. – 2003. – V. 29. – № 5. – pp. 291-341.
77. Gavriluk A. G. E., Struzhkin V. V., Lyubutin I. S. E., Eremets M. I., Trojan I. A., Artemov V. V. Equation of state and high-pressure irreversible amorphization in $Y_3Fe_5O_{12}$ // JETP letters. – 2006. – V. 83. – № 1. – pp. 37-41.
78. Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1967. – V. 125. – № 1-6. – pp. 1-47.
79. Geller S., Gilleo M. A. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – V. 3. – № 1-2. – pp. 30-36.
80. Gellings P. J., Bouwmeester H. J. Handbook of solid state electrochemistry. CRC press, 2019.
81. Geng S., Fernandez-Carrion A. J., Xu J., Yi H., Lv Y., Kuang X. Electrical properties and oxide ion conducting mechanism in Na-doped $LaPO_4$ // Scripta Materialia. – 2020. – V. 178. – pp. 527-532.
82. Geusic J. E., Marcos H. M., Van Uitert L. G. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // Applied Physics Letters. – 1964. – V. 4. – № 10. – pp. 182-184.
83. Glover P. W. J. Geophysical properties of the near surface earth: electrical properties // Treatise geophys. – 2015. – V. 11. – pp. 89-137.
84. Goldwin J., Aravinthan K., Raj S. G., Kumar G. R. Synthesis and characterization of nanocrystalline yttrium iron garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) for magnetoelectric applications // Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures. – 2019. – V. 14. – № 3. – pp. 721-725.
85. Golobic A., Skapin S. D., Suvorov D., Meden A. Solving structural problems of ceramic materials // Croatica Chemica Acta. – 2004. – V. 77. – №. 3. – pp. 435-446.
86. Grunberg P., Koningstein J. A., Van Uitert L. G. Optical phonons in iron garnets // Journal of the Optical Society of America. – 1971. – V. 61. – № 12. – pp. 1613-1617.

87. Guo L., Huang K., Chen Y., Li G., Yuan L., Peng W., Yuan H., Feng S. Mild hydrothermal synthesis and ferrimagnetism of $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – № 5. – pp. 1048-1053.
88. Han K., Yi L., Wang D. Thermal decomposition kinetics of clinochlore at high temperature and its implications // The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology. – 2024. – V. 62. – № 1. – pp. 107-116.
89. Hart T. R., Aggarwal R. L., Lax B. Temperature dependence of Raman scattering in silicon // Physical Review B. – 1970. – V. 1. – № 2. – pp. 638-642.
90. Hassan M. A., Ahmad F., Abd El-Fattah Z. M. Novel identification of ultraviolet/visible $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ optical transitions in borate glasses // Journal of alloys and compounds. – 2018. – V. 750. – pp. 320-327.
91. Hirano M., Kondo S., Sato S. Mild hydrothermal formation and comparative coprecipitation route for EuTiNbO_6 fine phosphor // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – № 7. – pp. 8240-8246.
92. Hirano M., Oda A., Takagi Y. Effect of processing conditions on crystallinity and luminescent characteristics of aeschynite-type complex oxide crystals doped with Dy^{3+} and Eu^{3+} // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2019. – V. 127. – № 8. – pp. 570-580.
93. Hirazawa H., Yoshikawa S., Aono H., Naohara T., Maehara T., Watanabe Y. The heat generation behavior for $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ferrite powder with addition of lanthanum in an AC magnetic field // Chemistry Letters. – 2015. – V. 44. – № 10. – pp. 1298-1299.
94. Hock R., Fuess H., Vogt T., Bonnet M. Crystallographic distortion and magnetic structure of terbium iron garnet at low temperatures // Journal of Solid State Chemistry. – 1990. – V. 84. – № 1. – pp. 39-51.
95. Hock R., Fuess H., Vogt T., Bonnet M. Low temperature magnetic structure of erbium iron garnet // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1991. – V. 82. – № 2. – pp. 283-294.
96. Hossain M. N., Rhaman M. M., Ali M. A., Jahan N., Momin A. A., Rahman M. M., Hakim M. A. Novel Gadolinium (Gd) and Chromium (Cr) Co-Doped Yttrium Iron Garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) Nanoparticles // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2024. – V. 49. – № 7. – pp. 9967-9982.
97. Hsu W. H., Shen K., Fujii Y., Koreeda A., Satoh T. Observation of terahertz magnon of Kaplan-Kittel exchange resonance in yttrium-iron garnet by Raman spectroscopy // Physical Review B. – 2020. – V. 102. – № 17. – p. 174432.
98. Huang S., Su K. P., Wang H. O., Yuan S. L., Huo D. X. High temperature dielectric response in $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R}=\text{Eu, Gd}$) ceramics // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 197. – pp. 11-16.
99. Huebner J. S., Dillenburg R. G. Impedance spectra of hot, dry silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra // American Mineralogist. – 1995. – V. 80. – № 1-2. – pp. 46-64.
100. Irvine J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // Advanced materials. – 1990. – V. 2. – № 3. – pp. 132-138.

101. Izawa M. R. M., Cloutis E. A., Rhind T., Mertzman S. A., Poitras J., Applin D. M., Mann P. Spectral reflectance (0.35–2.5 μm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization // *Icarus*. – 2018. – V. 300. – pp. 392-410.
102. Jacob K. T., Rajitha G. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of YFeO_3 , YFe_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 224. – pp. 32-40.
103. Jacob L., Kumar H. P., Gopchandran K. G., Thomas J. K., Solomon S. Photoluminescence and dielectric properties of LnTiTaO_6 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Sm}$) polycrystals // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2007. – V. 18. – № 8. – pp. 831-835.
104. John F., John A., Thomas J. K., Solomon S. Electrical and optical properties of nanocrystalline $\text{RE}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{O}_6$ ($\text{RE} = \text{Ce, Pr, Nd}$ and Sm) electronic material // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – № 8. – pp. 5997-6007.
105. John F., Solomon S. $\text{A}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{TiNbO}_6$ ($\text{A} = \text{Ce, Pr, Nd, and Sm}$) functional ceramics // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2022. – V. 58. – № 1. – pp. 29-38.
106. Jones R. L., Thrall M., Henderson C. M. B. Complex impedance spectroscopy and ionic transport properties of natural leucite, $\text{K}_{0.90}\text{Na}_{0.08}[\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{2.02}]\text{O}_6$, as a function of temperature and pressure // *Mineralogical Magazine*. – 2010. – V. 74. – № 3. – pp. 507-519.
107. Jonscher A. K. The ‘universal’ dielectric response // *Nature*. – 1977. – V. 267. – № 5613. – pp. 673-679.
108. Joseph S., Joseph J. T., John A., Thomas J. K., Solomon S. Synthesis, structural analysis and microwave dielectric properties of $\text{LnTiSb}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr}$) ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2011. – V. 22. – № 7. – pp. 741-744.
109. Karato S. I., Wang D. Electrical conductivity of minerals and rocks // *Physics and chemistry of the deep Earth*. – 2013. – pp. 145-182.
110. Keppler H., McCammon C. A. Crystal field and charge transfer spectrum of $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ majorite // *Physics and chemistry of minerals*. – 1996. – V. 23. – № 2. – pp. 94-98.
111. Khanduri H., Dimri M. C., Kumar P., Tawale J. S., Pant R. P. Low temperature garnet phase formation in Mn-substituted $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ nanoparticles via citrate combustion synthesis // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – № 18. – pp. 32591-32602.
112. Kidkhunthod P., Phumying S., Maensiri S. X-ray absorption spectroscopy study on yttrium iron garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline powders synthesized using egg white-based sol-gel route // *Microelectronic Engineering*. – 2014. – V. 126. – pp. 148-152.
113. Kimura S., Shindo I. Single crystal growth of YIG by the floating zone method // *Journal of Crystal Growth*. – 1977. – V. 41. – № 2. – pp. 192-198.
114. Kiseleva T. Y., Rusakov V. S., Abbas R., Lazareva E. V., Tyapkin P. Y., Martinson K. D., Komlev A. S., Perov N. S., Popkov V. I. Thermostimulated Evolution of the Crystal and Magnetic Structure of Yttrium Ferrite Garnet Nanoparticles // *Crystallography Reports*. – 2023. – V. 68. – № 3. – pp. 478-486.

115. Kiseleva T., Abbas R., Martinson K., Komlev A., Lazareva E., Tyapkin P., Solodov E., Rusakov V., Pyatakov A., Tishin A., Perov N., Uyanga E., Sangaa D., Popkov V. Size-dependent structural, magnetic and magnetothermal properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ fine particles obtained by SCS // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – № 16. – p. 2733.
116. Kitayama K., Sakaguchi M., Takahara Y., Endo H., Ueki H. Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100 °C // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – № 6. – pp. 1933-1938.
117. Klemens P. G. Anharmonic decay of optical phonons // Physical Review. – 1966. – V. 148. – № 2. – pp. 845-848.
118. Kolesov B. A. How the vibrational frequency varies with temperature // Journal of Raman Spectroscopy. – 2017. – V. 48. – № 2. – pp. 323-326.
119. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. – 1996. – V. 6. – № 1. – pp. 15-50.
120. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous–semiconductor transition in germanium // Physical Review B. – 1994. – V. 49. – № 20. – p. 14251.
121. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – № 3. – p. 1758.
122. Krinchik G. S., Chetkin M. V. Transparent ferromagnets // Soviet Physics Uspekhi. – 1969. – V. 12. – № 3. – p. 307.
123. Kubelka P., Munk F. An article on optics of paint layers // Zeitschrift für Technische Physik – 1931. – V. 12. – № 593-601. – pp. 259-274.
124. Kuganathan N., Ganeshalingam S., Chroneos A. Defect, transport, and dopant properties of andradite garnet $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ // AIP Advances. – 2020. – V. 10. – № 7. – p. 075004
125. Kuila M., REddy V. R. In-field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of polycrystalline rare-earth iron garnet ($R_3Fe_5O_{12}$; R= Y, Gd, Ho, Tm, & Yb) compounds // Hyperfine Interactions. – 2021. – V. 242. – № 1. – p. 36.
126. Lal H. B., Verma B. K., Ram Yadav V. Electrical transport in heavy rare-earth iron garnets // Journal of Materials Science. – 1982. – V. 17. – № 11. – pp. 3317-3326.
127. Larsen P. K., Metselaar R. Defects and the electronic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 1975. – V. 12. – № 3-4. – pp. 253-258.
128. Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. Control of the shape and size of iron oxide (α - Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method // Results in Physics. – 2017. – V. 7. – pp. 3007-3015.
129. Lastovickova M. Temperature-time dependence of the electrical conductivity of garnets // Studia Geophysica et Geodaetica. – 1982. – V. 26. – pp. 405-412.
130. Lataifeh M. S., Lehlooh A. F. D. Mossbauer spectroscopy study of substituted yttrium iron garnets // Solid state communications. – 1996. – V. 97. – № 9. – pp. 805-807.

131. Lataifeh M. S., Lehlooh A. F. D., Mahmood S. Mössbauer spectroscopy of Al substituted Fe in holmium iron garnet // *Hyperfine Interactions*. – 1999. – V. 122. – № 3. – pp. 253-258.
132. Lataifeh M., Mohaidat Q. I., Mahmood S. H., Bsoul I., Awawdeh M., Abu-Aljarayesh I., Altheeba M. A. Structural, Mössbauer spectroscopy, magnetic properties, and thermal measurements of $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ // *Chinese Physics B*. – 2018. – V. 27. – № 10. – p. 107501.
133. Laudise R. A., Kolb E. D. Hydrothermal crystallization of yttrium-iron garnet on a seed // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1962. – V. 45. – № 2. – pp. 51-53.
134. Li H. Investigation of the structural, magnetic, impedance properties in samarium-doped yttrium iron garnet // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 10. – pp. 15408-15416.
135. Li W. K., Guo G. Y. First-principles study on magneto-optical effects in the ferromagnetic semiconductors $Y_3Fe_5O_{12}$ and $Bi_3Fe_5O_{12}$ // *Physical Review B*. – 2021. – V. 103. – № 1. – pp. 014439.
136. Li Y., Bachus S., Tokiwa Y., Tsirlin A. A., Gegenwart P. Gapped ground state in the zigzag pseudospin-1/2 quantum antiferromagnetic chain compound $PrTiNbO_6$ // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – № 18. – p. 184434.
137. Lindsay L., Broido D. A. Three-phonon phase space and lattice thermal conductivity in semiconductors // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. – № 16. – p. 165209.
138. Liu H., Bao A., Zhang J., Gu Y., Zhang X., Qi X. Dielectric properties of $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})_3(Al_xFe_{1-x})_5O_{12}$ high-entropy garnet ceramics // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – № 5. – pp. 7208-7213.
139. Long G. J., Grandjean F., Guo X., Navrotsky A., Kukkadapu R. K. Mossbauer spectral properties of yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$, and its isovalent and nonisovalent yttrium-substituted solid solutions // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – № 7. – pp. 3413-3418.
140. Lucazeau G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2003. – V. 34. – № 7-8. – pp. 478-496.
141. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S. G., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2009. – V. 180. – № 1. – pp. 61-89.
142. Lyubutin I. S. E., Gavriluk A. G. E., Trojan I. A., Sadykov R. A. Magnetic collapse in yttrium iron garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ at high pressure // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2005. – V. 82. – № 11. – pp. 702-707.
143. Ma Q., Lu M., Yang P., Zhang A., Cao Y. Photoluminescence properties of aeschynite-type $LaNbTiO_6$: RE^{3+} ($RE = Tb, Dy, Ho$) down-converting phosphors // *Luminescence*. – 2014. – V. 29. – № 4. – pp. 386-392.
144. Ma Q., Zhang A., Lue M., Zhou Y., Qiu Z., Zhou G. Novel class of aeschynite structure $LaNbTiO_6$ -based orange-REd phosphors via a modified combustion approach // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 44. – pp. 12693-12699.
145. Mallmann E. J. J., Sombra A. S. B., Goes J. C., Fechine P. B. A. Yttrium iron garnet: properties and applications REview // *Solid State Phenomena*. – 2013. – V. 202. – pp. 65-96.

146. Manning P. G. The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1 {}^4\text{E}(\text{G})$ transition in octahedrally bonded Fe^{3+} // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1967. – V. 4. – № 6. – pp. 1039-1047.
147. Menzer G. XX. Die kristallstruktur der granate // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1929. – V. 69. – № 1-6. – pp. 300-396.
148. Mezin N. I., Starostyuk N. Y., Yampolskii S. V. Growth and properties of yttrium-iron garnet films with a higher iron content // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 442. – pp. 189-195.
149. Mishra S., Yanda P., Orlandi F., Manuel P., Koo H. J., Whangbo M. H., SundaREsan A. Contrasting magnetic and magnetoelectric properties of Lu MWO 6 (M= Fe and Cr): Role of spin frustration and noncollinear magnetic structuRE // Physical Review B. – 2023. – V. 108. – № 1. – p. 014435.
150. Mizuno S., Yao H. On the electronic transitions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 517. – p. 167389.
151. Modi K. B., Sharma P. U., Lakhani V. K., Vasoya N. H., Saija K. G., Pathak T. K., Zankat K. B. Structure-substitution limit correlation study on Cr^{3+} substituted polycrystalline yttrium iron garnet // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – V. 1728. – № 1. – p. 020440.
152. Mohaidat Q. I., Lataifeh M., Mahmood S. H., Bsoul I., Awawdeh M. Structural, Mössbauer effect, magnetic, and thermal properties of gadolinium erbium iron garnet system $\text{Gd}_{3-x}\text{Er}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – V. 30. – № 8. – pp. 2135-2141.
153. Mondry A., Starynowicz P. Crystal structure and absorption spectroscopy of a neodymium (III) complex with triethylenetetraaminehexaacetic acid, $\text{Na}_3[\text{Nd}(\text{TTHA})]\bullet 2.5\text{NaClO}_4\bullet 7.617\text{H}_2\text{O}$ // Inorganic Chemistry. – 1997. – V. 36. – № 6. – pp. 1176-1180.
154. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. – 1976. – V. 13. – № 12. – p. 5188.
155. Morales A. E., Mora E. S., Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures // Revista Mexicana de Física. – 2007. – V. 53. – № 5. – pp. 18-22.
156. Moreira R. L., Viegas J. I., Dias A. Raman and infrared spectroscopic studies of LaTaTiO_6 polymorphs // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 710. – pp. 608-615.
157. Morkhova Y. A., Koroleva M. S., Egorova A. V., Krasnov A. G., Starostina I. A., Kabanov A. A. Exhaustive study of electrical conductivity in the $\text{MNb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-0.5x}$ (M= Mg, Ca, Zn; x= 0, 0.1, 0.2) columbites // ECS Advances. – 2024. – V. 3. – № 2. – p. 024504.
158. Morkhova Y. A., Koroleva M. S., Egorova A. V., Pimenov A. A., Krasnov A. G., Makeev B. A., Blatov V. A., Kabanov A. A. Magnocolumbites $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ (x= 0, 0.1, and 0.2; M= Li and Cu) as new oxygen ion conductors: theoretical assessment and experiment // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 127. – № 1. – pp. 52-58.

159. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Angewandte Chemie-International Edition in English-. – 2007. – V. 46. – № 41. – pp. 7778.
160. Naif S., Selway K., Murphy B. S., Egbert G., Pommier A. Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2021. – V. 313. – p. 106661.
161. Nakamoto R., Xu B., Xu C., Xu H., Bellaiche L. Properties of rare-earth iron garnets from first principles // Physical Review B. – 2017. – V. 95. – № 2. – p. 024434.
162. Nakatsuka A., Yoshiasa A., Takeno S. Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure // Structural Science. – 1995. – V. 51. – № 5. – pp. 737-745.
163. Oishi T., Ogawa H., Kan A., Ohsato H. Synthesis and microwave dielectric properties of $(\text{Ce}_{1-y}\text{Dy}_y)(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{TiO}_6$ ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – № 12. – pp. 2889-2895.
164. Opuchovic O., Beganskiene A., Kareiva A. Sol-gel derived $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets: Synthesis, phase purity, micro-structure and improved design of morphology // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 647. – pp. 189-197.
165. Packer R. J., Skinner S. J., Yaremchenko A. A., Tsipis E. V., Kharton V. V., Patrakeev M. V., Bakhteeva Y. A. Lanthanum substituted $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ scheelites: mixed conductivity and structure at elevated temperatures // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V. 16. – № 34. – pp. 3503-3511.
166. Palke A., Rossman G. R. Heat treatment of GEM quality andradite (Var. Demantoid): is intervalence charge transfer necessary for brown coloration in andradite? // Geological Society of America Abstracts. – 2017. – V. 49. – p. 294617.
167. Pankrushina E. A., Kobuzov A. S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Analysis of temperature-dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – V. 51. – № 9. – pp. 1549-1562.
168. Paschoal C. W. A., Moreira R. L., Fantini C., Pimenta M. A., Surendran K. P., Sebastian M. T. Raman scattering study of RETiTaO_6 dielectric ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – № 14. – pp. 2661-2666.
169. Pedone A., Malavasi G., Menziani M. C., Cormack A. N., Segre U. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – № 24. – pp. 11780-11795.
170. Peintinger M. F., Oliveira D. V., Bredow T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // Journal of Computational Chemistry. – 2013. – V. 34. – № 6. – pp. 451-459.
171. Pena-Garcia R., Guerra Y., Buitrago D. M., Leal L. R. F., Santos F. E. P., Padron-Hernandez E. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 10. – pp. 11314-11319.

172. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – № 18. – p. 3865.
173. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // Physical Review Letters. – 2008. – V. 100. – № 13. – p. 136406.
174. Pianassola M., Loveday M., Chakoumakos B. C., Koschan M., Melcher C. L., Zhuravleva M. Crystal growth and elemental homogeneity of the multicomponent rare-earth garnet $(\text{Lu}_{1/6}\text{Y}_{1/6}\text{Ho}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Gd}_{1/6})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // Crystal Growth & Design. – 2020. – V. 20. – № 10. – pp. 6769-6776.
175. Plucinski K. J., Brik M. G. Photoinduced features of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanocrystalline films // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2011. – V. 44. – № 2. – pp. 435-439.
176. Popma T. J. A., Van Diepen A. M. Magnetization and Mossbauer spectra of non-crystalline $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9. – № 9. – pp. 1119-1128.
177. Praveena K., Sadhana K., Srinath S., Murthy S. R. Effect of pH on structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by aqueous co-precipitation method // Materials Research Innovations. – 2014. – V. 18. – № 1. – pp. 69-75.
178. Puspitasari P., Ariffandy W., Budi L. S., Shaharun M. S. Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet $(\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{12})$ nanopowders synthesized by self-combustion method // Materials Research. – 2022. – V. 25. – p. e20210269.
179. Qi X., Gallagher H. G., Han T. P. J., Henderson B. Modified Czochralski growth and characterization of RETiNbO_6 crystals // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V. 180. – № 1. – pp. 73-80.
180. Qi X., Illingworth R., Gallagher H. G., Han T. P. J., Henderson B. Potential laser gain media with the stoichiometric formula RETiNbO_6 // Journal of Crystal Growth. – 1996. – V. 160. – № 1-2. – pp. 111-118.
181. Qian Y., Shen Y., Sun F., Chen J., Tang M., Chen F., Chen Y., Sun Y., Shen H. Improving the UV transmittance of synthetic quartz through defect repair methods // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2024. – V. 635. – p. 123019.
182. Raja A., Gazzali P. M. M., Chandrasekaran G. Enhanced electrical and ferrimagnetic properties of bismuth substituted yttrium iron garnets // Physica B: Condensed Matter. – 2021. – V. 613. – p. 412988.
183. Redies M., Michalicek G., Bouaziz J., Terboven C., Müller M. S., Blügel S., Wortmann D. Fast all-electron hybrid functionals and their application to rare-earth iron garnets // Frontiers in Materials. – 2022. – V. 9. – p. 851458.
184. Ristic M. Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S. Influence of synthesis procedure on the YIG formation // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – № 16-17. – pp. 2584-2590.
185. Roberts J. J., Tyburczy J. A. Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport // Physics and chemistry of minerals. – 1993. – V. 20. – № 1. – pp. 19-26.
186. Rodic D., Mitric M., Tellgren R., Rundlof H. The cation distribution and magnetic structure of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 232. – № 1-2. – pp. 1-8.

187. Rodic D., Mitric M., Tellgren R., Rundlof H., Kremenovic A. True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ and magnetic moments of iron ions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. – V. 191. – № 1-2. – pp. 137-145.
188. Romano C., Poe B. T., Kreidie N., McCammon C. A. Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700 °C // *American Mineralogist.* – 2006. – V. 91. – № 8-9. – pp. 1371-1377.
189. Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E. C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J. P. Entropy-stabilized oxides // *Nature Communications.* – 2015. – V. 6. – № 1. – p. 8485.
190. Salje E. K. H., Carpenter M. A., Malcherek T., Ballaran T. B. Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals // *European Journal of Mineralogy.* – 2000. – V. 12. – № 3. – pp. 503-519.
191. Salke N. P., Gupta M. K., Rao R., Mittal R., Deng J., Xing X. Raman and ab initio investigation of negative thermal expansion material $TaVO_5$: Insights into phase stability and anharmonicity // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 117. – № 23. – p. 235902.
192. Samara G. A., Peercy P. S. Pressure and temperature dependence of the static dielectric constants and raman spectra of TiO_2 (Rutile) // *Physical Review B.* – 1973. – V. 7. – № 3. – pp. 1131-1148.
193. Sanchez-De Jesus F., Cortes C. A., Valenzuela R., Ammar S., Bolarin-Miro A. M. Synthesis of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) assisted by high-energy ball milling // *Ceramics International.* – 2012. – V. 38. – № 6. – pp. 5257-5263.
194. Sanson A., Giarola M., Mariotto G., Hu L., Chen J., Xing, X. Lattice dynamics and anharmonicity of $CaZrF_6$ from Raman spectroscopy and ab initio calculations // *Materials Chemistry and Physics.* – 2016. – V. 180. – pp. 213-218.
195. Scheetz B. E., White W. B. Synthesis and optical absorption spectra of Cr^{2+} -containing orthosilicates // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 1972. – V. 37. – № 3. – pp. 221-227.
196. Schlechter E., Stalder R., Behrens H. Electrical conductivity of H-bearing orthopyroxene single crystals measured with impedance spectroscopy // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2012. – V. 39. – № 7. – pp. 531-541.
197. Schmetzer K., Ottemann J. Kristallchemie und Farbe vanadium-haltiger Granate // *Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen.* – 1979. – V. 136. - № 2. – pp. 146-168.
198. Scott G. B., Page J. L. The absorption spectra of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $Y_3Ga_5O_{12}:Fe^{3+}$ to 5.5 eV // *Phys. Stat. Sol. (B).* – 1977. – V. 79. – pp. 203-213.
199. Sebastian M. T., Ratheesh R., Sreemoolanadhan H., Solomon S., Mohanan P. Samarium titanium niobate ($SmTiNbO_6$): A new microwave dielectric ceramic // *Materials Research Bulletin.* – 1997. – V. 32. – № 9. – pp. 1279-1284.
200. Sebastian M. T., Solomon S., Ratheesh R., George J., Mohanan P. Preparation, characterization, and microwave properties of $RETiNbO_6$ ($RE=$ Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, and Yb) dielectric ceramics // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2001. – V. 84. – № 7. – pp. 1487-1489.

201. Serier-Brault H., Thibault L., Legrain M., Deniard P., Rocquefelte X., Leone P., Perillon J.-L., Bris S. L., Waku J., Jobic S. Thermochromism in yttrium iron garnet compounds // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – № 23. – pp. 12378-12383.
202. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Foundations of Crystallography*. – 1976. – V. 32. – № 5. – pp. 751-767.
203. Sharma V., Kuanr B. K. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 748. – pp. 591-600.
204. Sharma, V., Saha J., Patnaik S., Kuanr B. K. YIG based broad band microwave absorber: A perspective on synthesis methods // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 439. – pp. 277-286.
205. Shkerin S. N., Tolkacheva A. S., Naumov S. V., Gyrdasova O. I., Stepanov A. E. $(Y_{0.82}La_{0.18})_3Fe_5O_{12-x}$: structure and transport properties // *Electrochemical Materials and Technologies*. – 2024. – V. 3. – № 4. – p. 20243046.
206. Siao Y. J., Qi X. Dielectric responses in polycrystalline rare-earth iron garnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 691. – pp. 672-682.
207. Sodhiya A., Singh A. K., Kumar R. Effect of various synthesis techniques on the electrical transport properties of garnet-structured solid electrolyte materials // *Bulletin of Materials Science*. – 2021. – V. 44. – № 3. – p. 217.
208. Solomon S., Joseph J. T., Kumar H. P., Thomas J. K. Effect of ZnO doping on the microwave dielectric properties of $LnTiNbO_6$ (Ln = Sm or Dy) ceramics // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 23. – pp. 2814-2818.
209. Solomon S., Kumar M., Surendran K. P., Sebastian M. T., Mohanan P. Synthesis, characterization and properties of $[RE_{1-x}RE'_x]TiNbO_6$ dielectric ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – V. 67. – № 1-3. – pp. 291-293.
210. Song J. J., Klein P. B., Wadsack R. L., Selders M., Mroczkowski S., Chang R. K. Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets // *Journal of the Optical Society of America*. – 1973. – V. 63. – № 9. – pp. 1135-1140.
211. Stan C. V., Wang J., Zouboulis I. S., Prakapenka V., Duffy T. S. High-pressure phase transition in $Y_3Fe_5O_{12}$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – № 40. – p. 405401.
212. Stockton C. M., Manson D. V. Gem andradite garnets // *Gems & Gemology*. – 1983. – V. 19. – № 4. – pp. 202-208.
213. Su J., Lu X., Zhang C., Zhang J., Sun H., Ju C., Wang Z., Min K., Huang F., Zhu J. Study on dielectric and magnetic properties of $Ho_3Fe_5O_{12}$ ceramics // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407. – № 3. – pp. 485-488.
214. Suchomski C., Reitz C., Sousa C. T., Araujo J. P., Brezesinski T. Room temperature magnetic rare-earth iron garnet thin films with ordered mesoporous structure // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25. – № 12. – pp. 2527-2537.

215. Sumi S., Rao P. P., Deepa M., Koshy P. Electrical conductivity and impedance spectroscopy studies of cerium based aeschynite type semiconducting oxides: CeTiMO₆ (M= Nb or Ta) // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – № 6. – p. 063718.
216. Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: a special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures // High Temperatures. High Pressures. – 2019. – V. 48. – pp. 455-467.
217. Surendran K. P., Varma M. R., Mohanan P., Sebastian M. T. Microwave dielectric properties of RE_{1-x}RE'_xTiNbO₆ [RE = Pr, Nd, Sm; RE' = Gd, Dy, Y] ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – № 10. – pp. 1695-1699.
218. Susneha T., Someshwar P., Prasad N. V. Electrical, magnetic, and Raman spectroscopic studies on Bi-modified YIG ceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – V. 35. – № 14. – p. 968.
219. Tahir M., Imran M., Shah Z. H., Riaz M. B., Riaz S., Naseem S. Phase formation and dielectric properties of MgFe₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal technique // Heliyon. – 2024. – V. 10. – № 8. – p. e29553.
220. Tao J., Zou S., He D., Zeng X., Qiu P., Ling L., He X. Fabrication and characteristics of Ce-doped Y₃Fe₅O₁₂ ceramics by hot-press sintering with oxygen/nitrogen atmosphere // Journal of the American Ceramic Society. – 2023. – V. 106. – № 1. – pp. 381-388.
221. Taran M. N., Dyar M. D., Matsyuk S. S. Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence Fe²⁺ + Fe³⁺ → Fe³⁺ + Fe²⁺ charge-transfer transition // American Mineralogist. – 2007. – V. 92. – № 5-6. – pp. 753-760.
222. Thomas R., Varadan V. K., Komarneni S., Dube D. C. Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – № 3. – pp. 1480-1488.
223. Togo A., Chaput L., Tadano T., Tanaka I. Implementation strategies in phonopy and phono3py // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2023. – V. 35. – № 35. – p. 353001.
224. Torrent J., Barron V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides // Encyclopedia of surface and Colloid Science. – 2002. – V. 1. – pp. 1438-1446.
225. Tovstopyat S., Nickolsky M. S., Eremin N. Mixing Properties of Rare Earth Gallates, Ferrites, and Aluminates with a Garnet Structure – 2023.
226. Townsend T. K., Sabio E.M., Browning N.D., Osterloh F.E. Photocatalytic water oxidation with suspended alpha-Fe₂O₃ particles-effects of nanoscaling // Energy & Environmental Science. – 2011. – V. 4. – № 10. – pp. 4270-4275.
227. Van Hook H. J. Phase relations in the ternary system Fe₂O₃—FeO—YFeO₃ // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – V. 45. – № 4. – pp. 162-165.

228. Vandormael D., Grandjean F., Hautot D., Long G. J. Mössbauer spectral evidence for rhombohedral symmetry in $R_3Fe_5O_{12}$ garnets with R= Y, Eu and Dy // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – № 8. – p. 1759.
229. Varouti E., Devlin E., Sanakis Y., Pissas M., Christides C., Tomara G. N., Karahaliou P. K., Georga S. N., Krontiras C. A. A systematic Mössbauer spectroscopy study of $Y_3Fe_5O_{12}$ samples displaying different magnetic ac-susceptibility and electric permittivity spectra // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 495. – p. 165881.
230. Verma S., Ravi S. Structural, magnetic and impedance dynamics of multiferroic high entropy garnet ceramics // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 19. – pp. 35449-35456.
231. Von Hauff E., Klotz D. Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: characterisation, analysis, and diagnosis // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – V. 10. – № 2. – pp. 742-761.
232. Vu T. H. H., Dao T. T. N., Nguyen P. D. Effect of Substituted Concentration on Structure and Magnetic Properties of $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ // VNU Journal of Science: Mathematics-Physics. – 2018. – V. 34. – № 4. – pp. 28-34.
233. Wan Ali W. F. F., Kamarudin M., Abdullah N. S., Ahmad Z. A. Investigation of YIG's Active Site Using Density Functional Theory // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – V. 888. – pp. 76-80.
234. Wang F. F. Y., Gravel R. L. Magnetic and electrical properties of NdB_4 and GdB_4 // Physica Status Solidi (B). – 1965. – V. 12. – № 2. – pp. 609-612.
235. Wang L. W., Xie L. S., Xu P. X., Xia K. First-principles study of magnon-phonon interactions in gadolinium iron garnet // Physical Review B. – 2020. – V. 101. – № 16. – p. 165137.
236. Wang S., Li G., Guo E., Zhao Y., Wang J., Zou L., Yan H., Cai J., Zhang Z., Wang M., Tian Y., Zheng X., Sun J., Jin K. Tuning the diffusion of magnon in $Y_3Fe_5O_{12}$ by light excitation // Physical Review Materials – 2018. – V. 2. – p. 051401.
237. Wang X., Santos-Carballal D., de Leeuw N. H. Oxygen diffusion in the orthorhombic $FeNbO_4$ material: a computational study // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – V. 25. – № 9. – pp. 6797-6807.
238. Wang Y., Sun Q., Duan D., Bao X., Liu X. The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution // Minerals. – 2019. – V. 9. – № 11. – p. 691.
239. Weidenborner J. E. Least squares refinement of the structure of gadolinium-iron garnet $Gd_3Fe_2Fe_3O_{12}$ // Acta Crystallographica. – 1961. – V. 14. – № 10. – pp. 1051-1056.
240. Weinstein B., Zallen R., Light scattering in solids. Vol 4, ed M. Cardona and G. Güntherodt, 1984.
241. Widatallah H. M., Al-Barwani M. S., Moore E. A., Elzain M. E. Atomistic and ab initio DFT modelling of the defect structures in Al^{3+}/Cr^{3+} -doped and co-doped $Y_3Fe_5O_{12}$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 119. – pp. 100-106.
242. Widatallah H. M., Johnson C., Al-Harthi S. H., Gismelseed A. M., Al-Rawas A. D., Stewart S. J., Elzain M. E., Al-Omari I. A., Yousif A. A. A structural and Mössbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering // Hyperfine Interactions. – 2008. – V. 183. – № 1. – pp. 87-92.

243. Wilkins M. C. D., Stennett M. C., McCloy J. S., Corkhill C. L. Solid solubility in the CeTi_2O_6 – CeTiNbO_6 system: A multi-element X-ray spectroscopic study // *MRS Advances*. – 2023. – V. 8. – № 6. – pp. 267-273.
244. Wojciechowski K., Lach R., Stan M., Lancucki L., Gajewska M., Zientara D. Comparison of precursor preparation routes on final density of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets prepared via reactive sintering // *Materials*. – 2021. – V. 14. – № 23. – p. 7316.
245. Wriedt H. A. The Fe-O (iron-oxygen) system // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – V. 12. – № 2. – pp. 170-200.
246. Wu H. Huang F., Xu T., Ti R., Lu X., Kan Y., Lv X., Zhu W., Zhu J. Magnetic and magnetodielectric properties of $\text{Y}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – № 14. – p. 144101.
247. Wu H., Huang F., Ti R., Lu X., Zhang C., Yuan L., Xu Y., Zhang L. Effect of Ca dopant on magnetic and magnetodielectric properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 861. – p. 157996.
248. Wu X., Wang X., Liu Y., Cai W., Peng S., Huang F., Lu X., Yan F., Zhu J. Study on dielectric and magnetodielectric properties of $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics // *Applied physics letters*. – 2009. – V. 95. – p. 182903.
249. Yahya N., Kozioł K., Bin Mansor M. K. Synthesis and characterization of single crystals $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ prepared via sol gel technique // *Defect and Diffusion Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2009. – V. 283. – pp. 406-412.
250. Yanda P., Sundaresan A. Magnetism, magnetocaloric and magnetodielectric properties of DyVWO_6 : a new aeschynite-type polar antiferromagnet // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 6. – № 12. – p. 124007.
251. Yang X. Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review // *Surveys in Geophysics*. – 2011. – V. 32. – № 6. – pp. 875-903.
252. Yang Y., Li X., Liu Z., Hu D., Liu X., Chen P., Tian F., Zhu D., Zhang L., Li J. Pressureless sintering of YIG ceramics from coprecipitated nanopowders // *Magnetochemistry*. – 2021. – V. 7. – № 5. – p. 56.
253. Yarici I., Erol M., Celik E., Ozturk Y. Effect of pH and annealing temperature on the structural and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet powders produced by the sol-gel method // *Materials Science-Poland*. – 2016. – V. 34. – № 2. – pp. 362-367.
254. Yoshino T. Electrical properties of rocks // *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*. – Cham: Springer, 2019. – pp. 1–7.
255. Yue Y., Dziegielewska A., Hull S., Krok F., Whiteley R.M., Toms H., Malys M., Zhang M., Abrahams H.Y. Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – V. 10. – № 7. – pp. 3793-3807.
256. Zhang B., Yang K., Li Z., Jian S., Ren B., Meng Z., Tang Y., Miao Y. Magnetic and dielectric properties of bismuth-containing high-entropy garnet ferrites // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2025. – V. 22. – № 3. – p. e15054.
257. Zhang J., Zuo R. A novel self-composite property-tunable LaTiNbO_6 microwave dielectric ceramic // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V. 83. – pp. 568-572.

258. Zhang J., Zuo R. Octahedral distortion, phase structural stability, and microwave dielectric properties in equivalently substituted LaTiNbO_6 ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – № 11. – pp. 5249-5258.
259. Zhang J., Zuo R. Phase structural transition and microwave dielectric properties in isovalently substituted $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TiNbO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Ce, Sm}$) ceramics // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – № 9. – pp. 7065-7072.
260. Zhang J., Zuo R. Raman scattering and infrared reflectivity study of orthorhombic/monoclinic LaTiNbO_6 microwave dielectric ceramics by A/B-site substitution // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 14. – pp. 16191-16198.
261. Zhang J., Zuo R. Sintering behavior, structural phase transition, and microwave dielectric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiNbO}_{6-x/2}$ ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – № 9. – pp. 4362-4368.
262. Zhang L. A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent // Surveys in Geophysics. – 2017. – V. 38. – № 5. – pp. 1043-1096.
263. Zhang S., Teng Z., Wu L., Tan Y., Chen C., Zhou, X. Chemical stability and leaching mechanism of YIG and HEG at different pH conditions // Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – V. 107. – № 11. – pp. 7352-7363.
264. Zhang S., Wang L., Xu B., Liu J., Luo S., Ji S., Ding Y., Zhang L., Ma J., Duan T. Rapid synthesis of Nd-doped $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet waste forms by microwave sintering // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – № 15. – pp. 21924-21933.
265. Zhang S., Xu B., Cheng J., Luo S., Ding Y., Ji S., Duan T., Ma J., Jiang, C. Phase evolution and chemical stability of Nd-doped $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ waste forms synthesized in molten salt at a low temperature // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – V. 105. – № 2. – pp. 1459-1471.
266. Zhang W., Guo C., Ji R., Fang C., Zeng Y. Low-temperature synthesis and microstructure-property study of single-phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – V. 125. – № 3. – pp. 646-651.
267. Zhang X. M., Li W. J., Irfan M., Parajuli S., Wei J. W., Yan Z. R., Wang X., Ahmad N., Feng J. F., Yu G. Q., Han, X. F. Fabrication and characterization of YIG nanotubes // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 482. – pp. 358-363.
268. Zhengyou L., Abdulkakhidov K., Nazarenko A., Soldatov A., Plyaka P., Rusalev Y., Manukyan A., Dmitrenko I., Sirota M. Influence of structural defects and crystallite size on physical properties of $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // Applied Physics A. – 2022. – V. 128. – № 4. – p. 343.
269. Zhou W., Ye J., Zhuo S., Yu D., Fang P., Peng R., Liu Y., Chen W. Synthesis and characterization of novel yellow-green Al-doped $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nano-pigments with high NIR reflectance // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 896. – p. 162883.

270. Zhu M., Xie H., Guo J., Bai W., Xu Z. Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature // *Science in China Series D: Earth Sciences*. – 2001. – V. 44. – № 4. – pp. 336-345.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

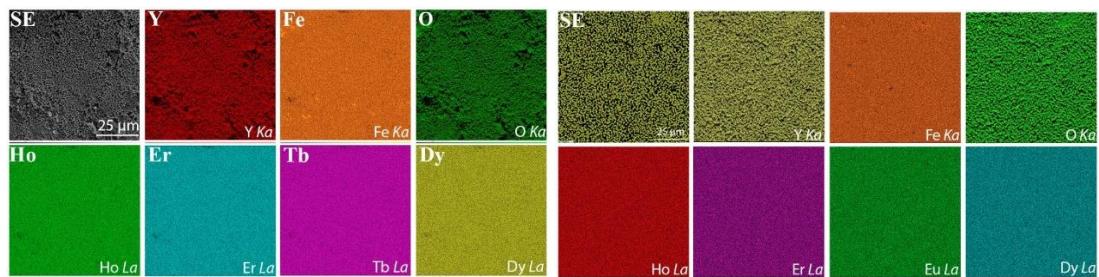


Рис. А.1. SE-изображение и карты распределения элементов в керамиках $(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ (слева) и $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$. Зона картирования – 100x100 мкм.

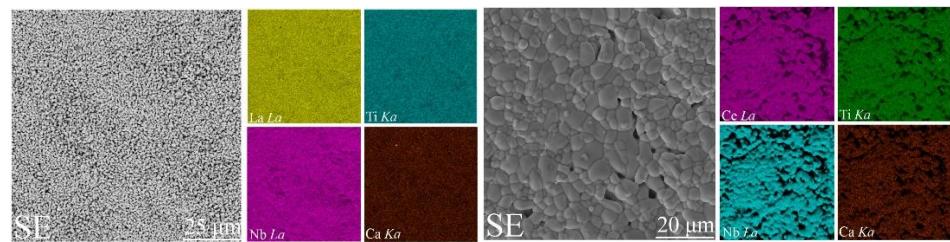


Рис. А.2. SE-изображение и карты распределения элементов в керамиках $La_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$ и $Ce_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$

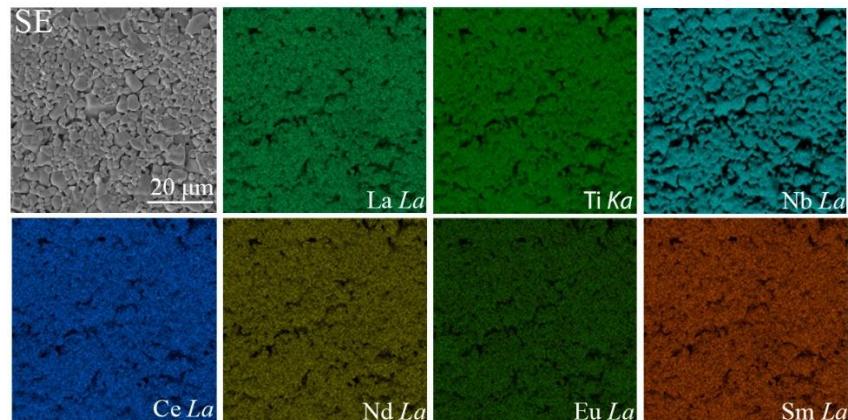


Рис. А.3. SE-изображение и карты распределения элементов в керамике $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$

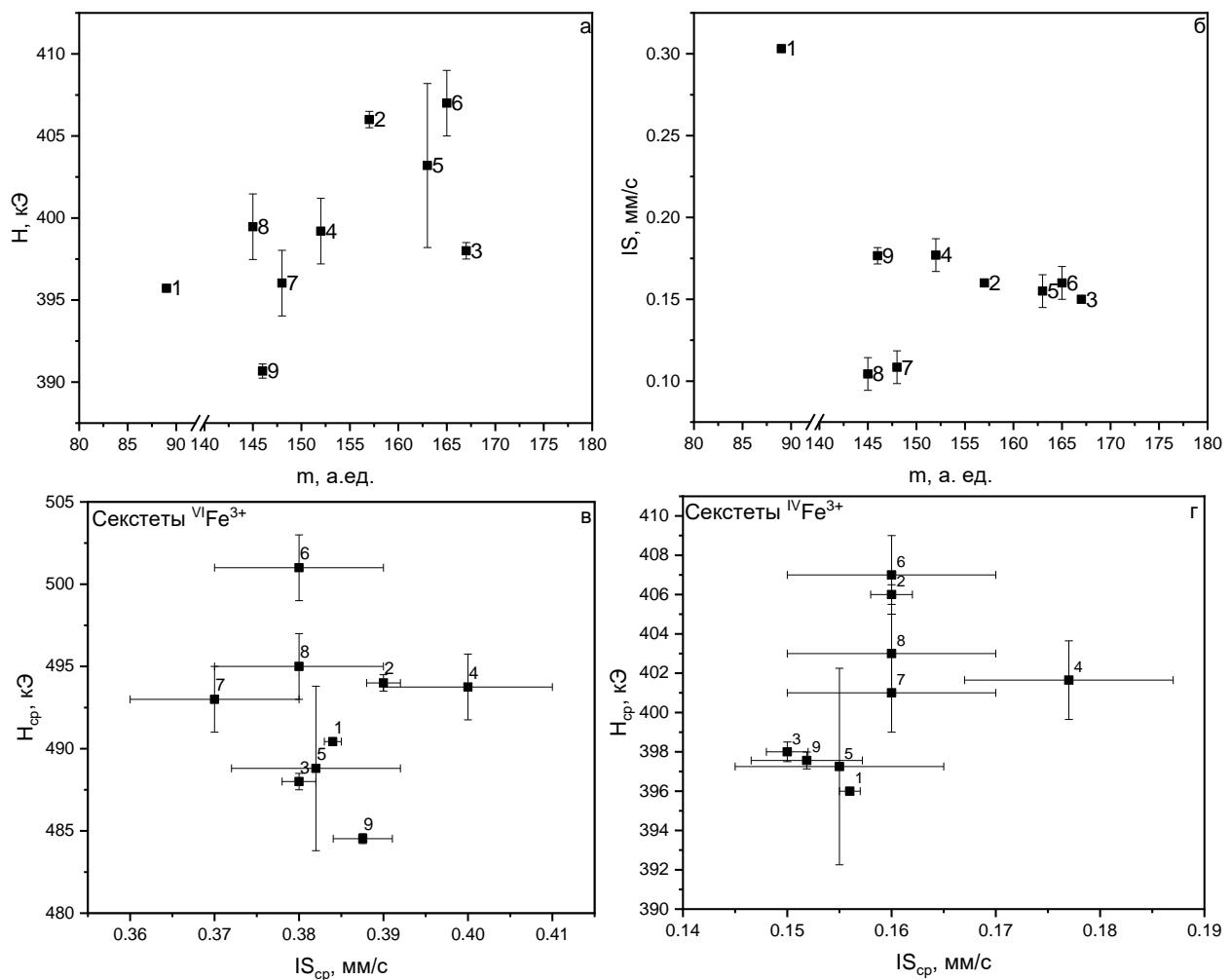


Рис. А.4. Вариации сверхтонкого магнитного поля H (а) и изомерного сдвига IS (б) низкополевого секстета от ионов $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ в зависимости от массы RE; соотношение средних значений H и IS секстетов от ионов $^{VI}\text{Fe}^{3+}$ (с) и $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ (д) для различных гранатов $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где $\text{RE}=\text{Y}$ (1), Gd (2), Er (3), Eu (4), Dy (5), Ho (6)) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (7), $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (8), $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (9) согласно авторских (9) и литературных данных (1-8) [Long et al., 2016; Mohaidat et al., 2017; Vandomrmael et al., 2001; Lataifeh et al., 1999; Dabrowa et al., 2021]

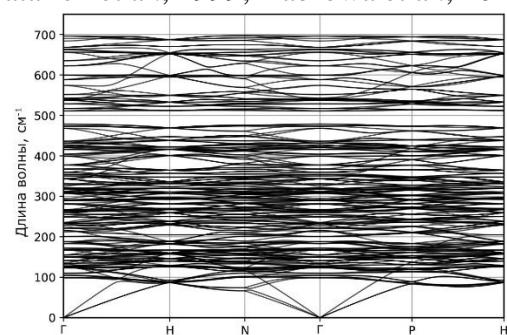


Рис. А.5. Дисперсия фононных ветвей в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, построенных по всей зоне Бриллюэна

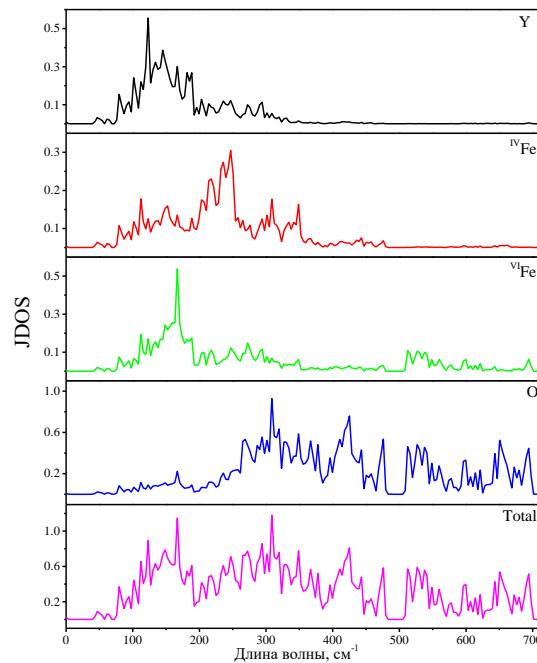


Рис. А.6 Парциальные и полные плотности фононных состояний атомных состояний в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, построенных по всей зоне Бриллюэна

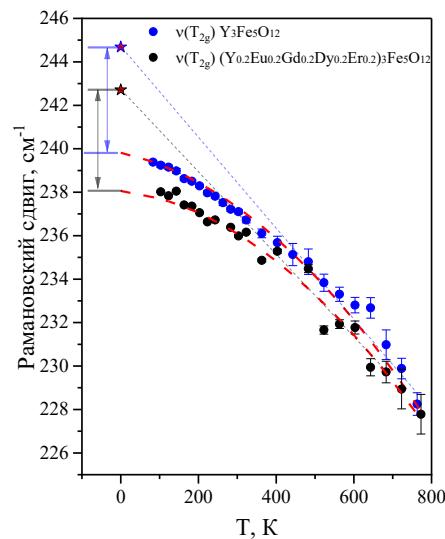


Рис. А.7. Температурные зависимости рамановского сдвига линий 235 и 237 см^{-1} (мода T_{2g}) в гранатах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

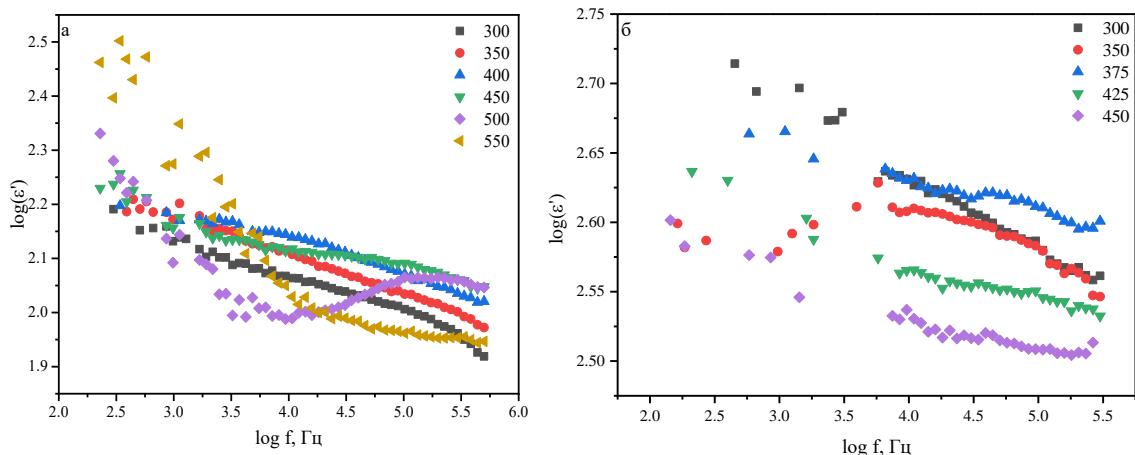


Рис. А.8. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической константы при различных температурах для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б)

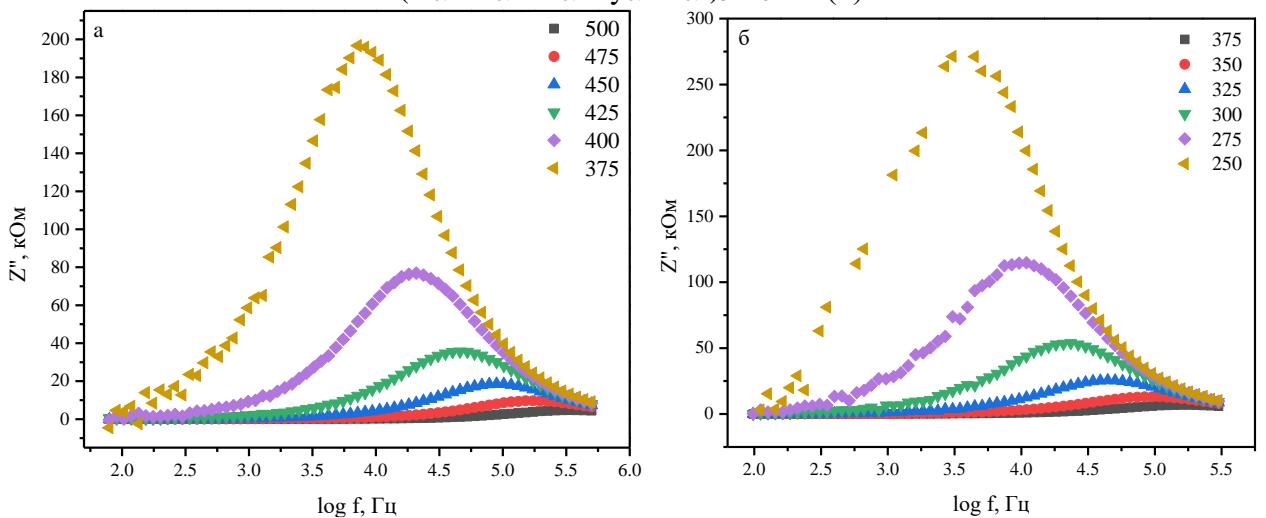


Рис. А.9. Частотные зависимости реактивной составляющей импеданса при различных температурах для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б)

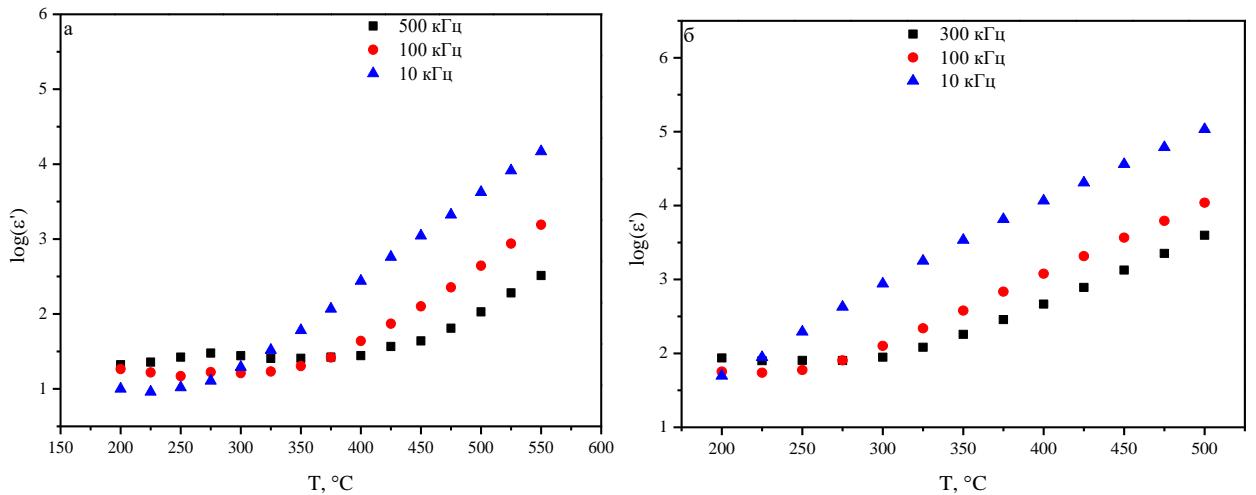


Рис. А.10. Температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической константы при различных частотах для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б)

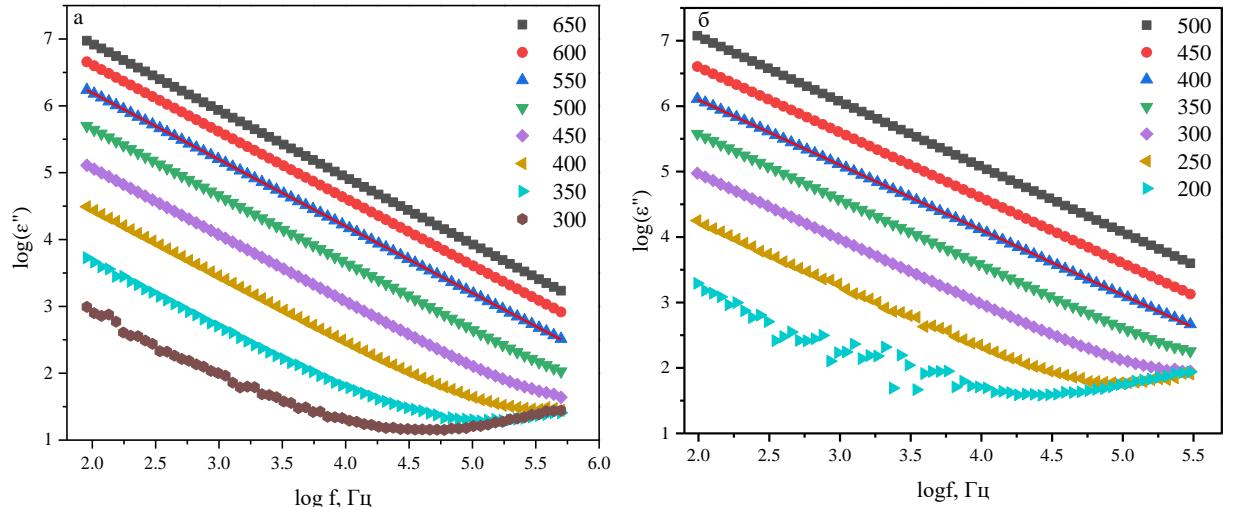


Рис. А.11. Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической константы при различных температурах для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б)

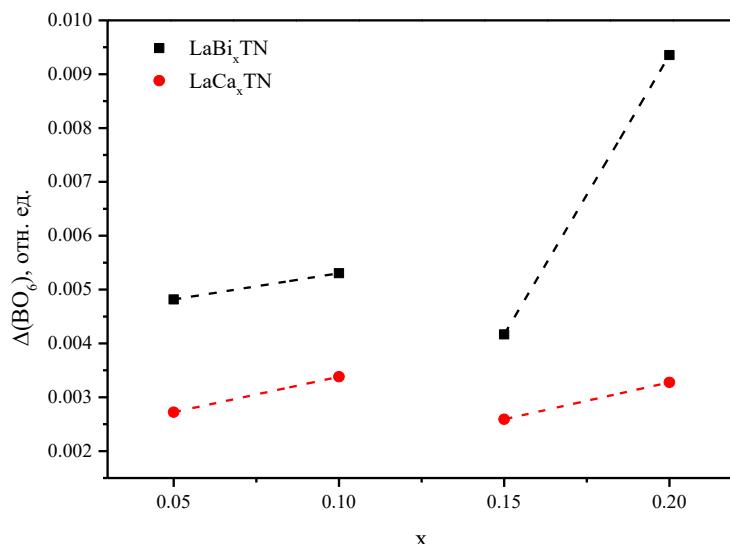


Рис. А.12. Искажение полиэдров VO_6 в эшинитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiNbO}_6$ согласно [Соломатов, 2025]

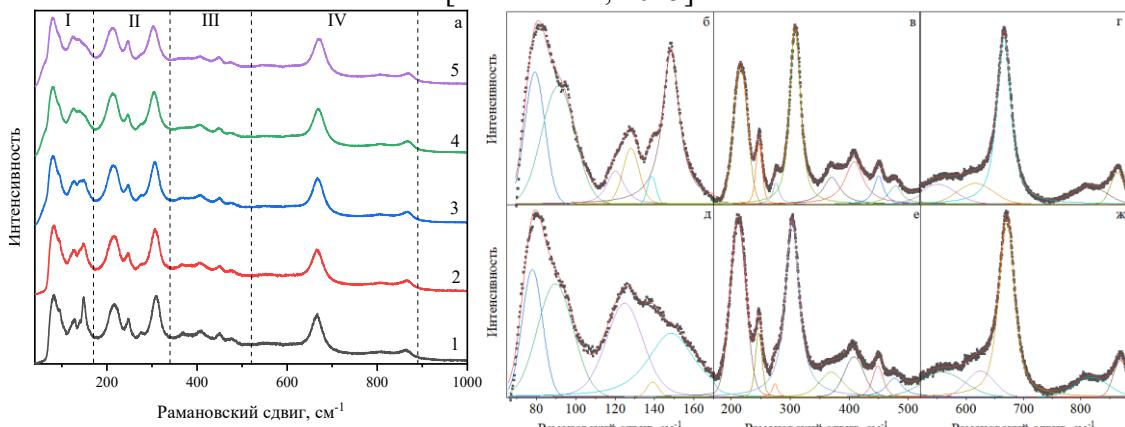


Рис. А.13. Рамановские спектры эшинитов NdTiNbO_6 , $\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{1.05}\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$ (1-5) (а) и фрагменты спектра NdTiNbO_6 (б-г) и $\text{Nd}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$ (д-ж) с разложением на элементарные составляющие гауссово-лоренцовой формы. Чёрные точки - эксперимент; красные линии – модельный спектр; возбуждение линией 633 нм.

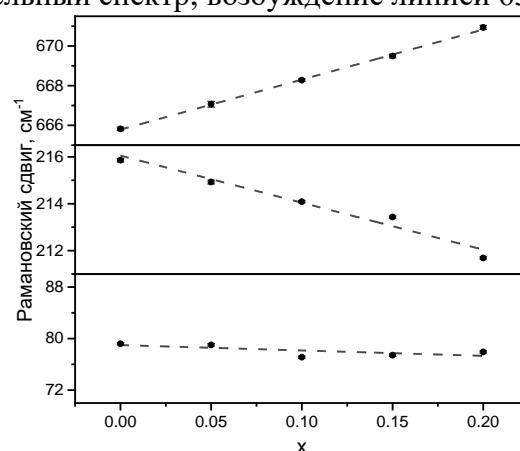


Рис. А.14. Зависимость рамановского сдвига линий от содержания донанта x в твердом растворе $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$

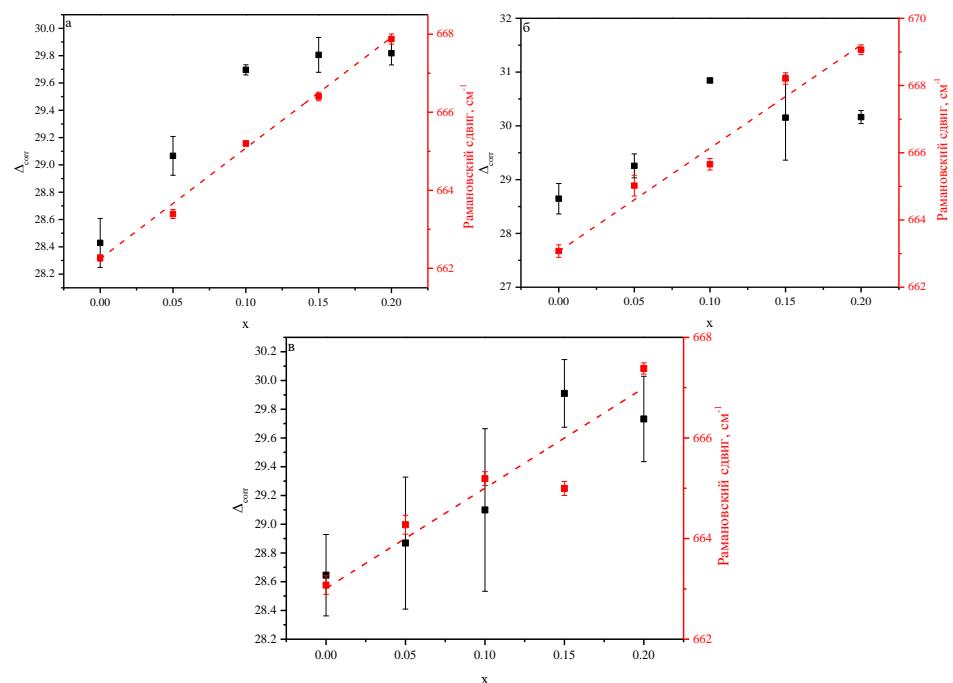


Рис. А.15. Зависимости положения характеристической моды ($\sim 668 \text{ см}^{-1}$) и параметра Δ_{corr} , рассчитанного для диапазона спектра $60\text{--}170 \text{ см}^{-1}$, от содержания допанта x в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (а), $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (б) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (в)

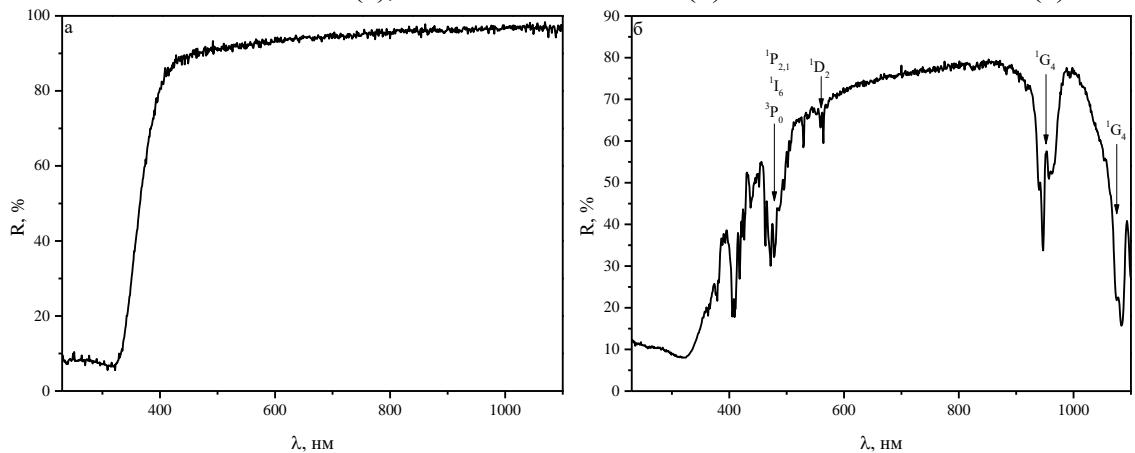


Рис. А.16. Спектры диффузного отражения эшинитов LaTiNbO_6 (а) и PrTiNbO_6 (б)

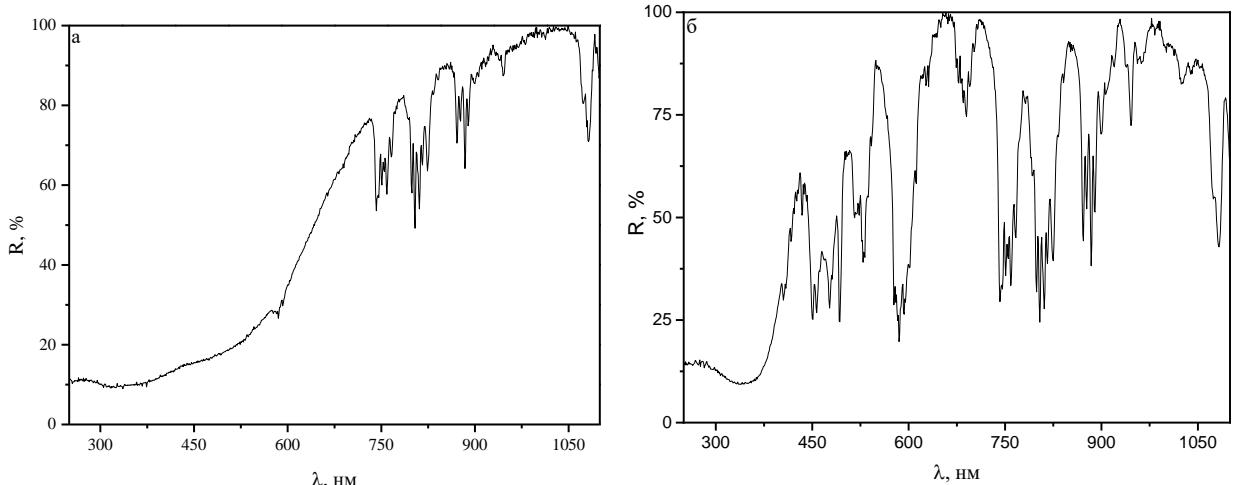


Рис. А.17. Спектры диффузного отражения эшинитов $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (а) и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (б)

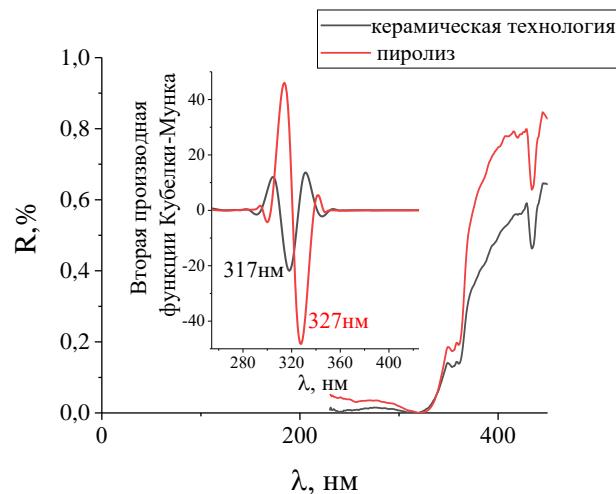


Рис. А.18. Фрагменты спектров диффузного рассеяния и вторая производная функции Кубелки-Мунка (на вставке) образцов NdTiNbO_6 , полученных методом пиролиза и керамической технологией

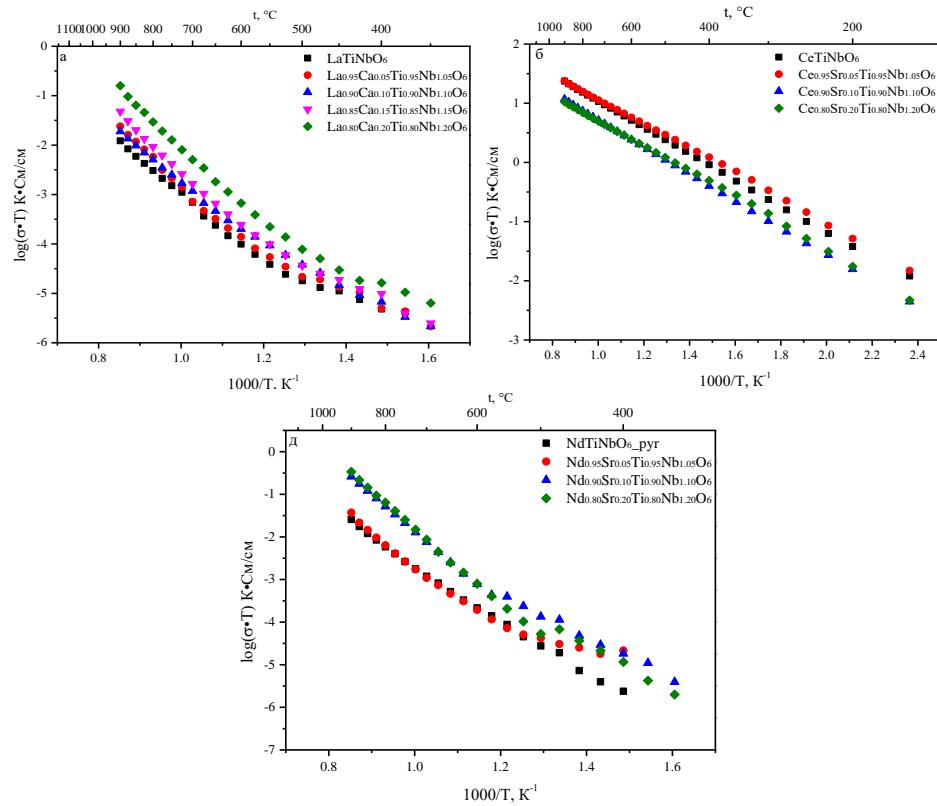


Рис. А.19. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса в эшинитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (а), $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (б), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ (в)

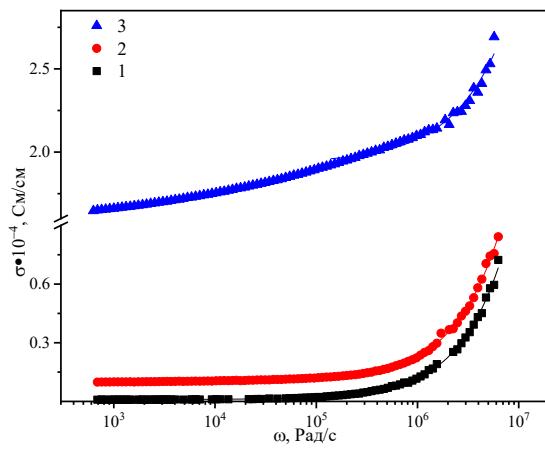


Рис. A.20. Частотные зависимости проводимости в эшините NdTiNbO_6 при 450 (1), 600 (2) и 850 $^{\circ}\text{C}$ (3)

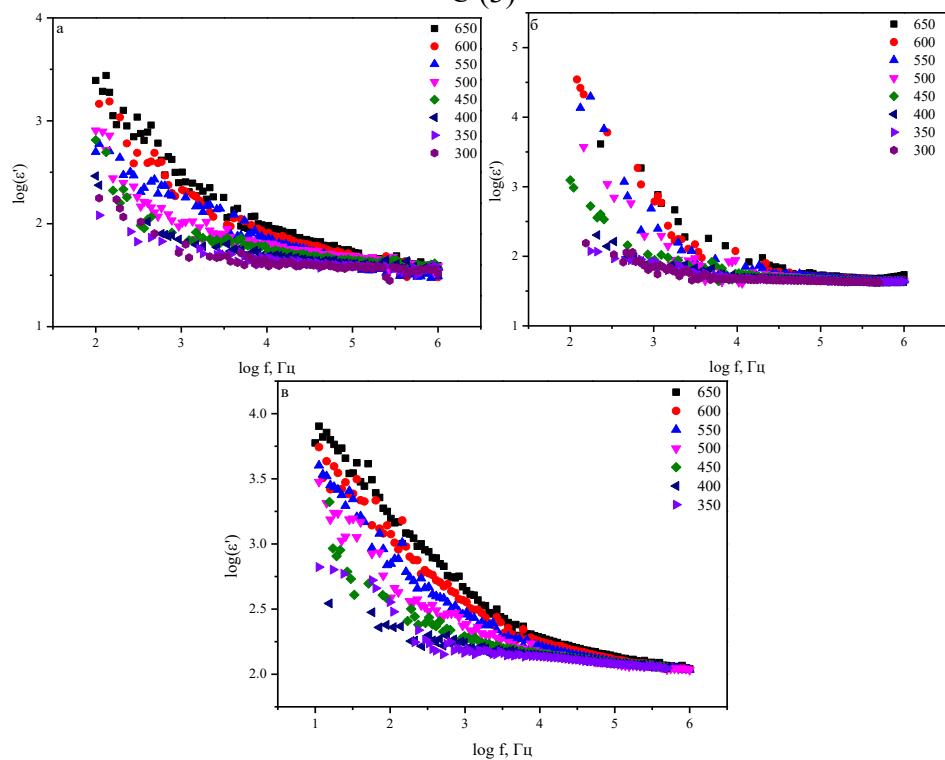


Рис. A.21. Частотные зависимости диэлектрической константы при различных температурах в эшинитах NdTiNbO_6 (а), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ (б) и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (в)

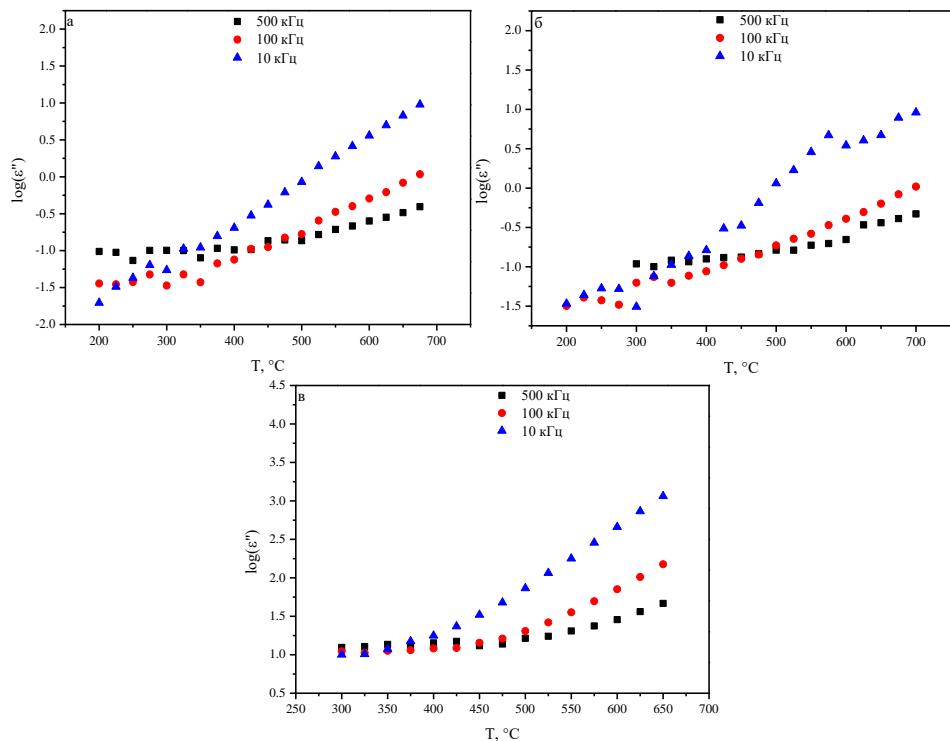


Рис. А.22. Температурные зависимости диэлектрических потерь в эшинитах NdTiNbO_6 (а), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ (б) и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (в)

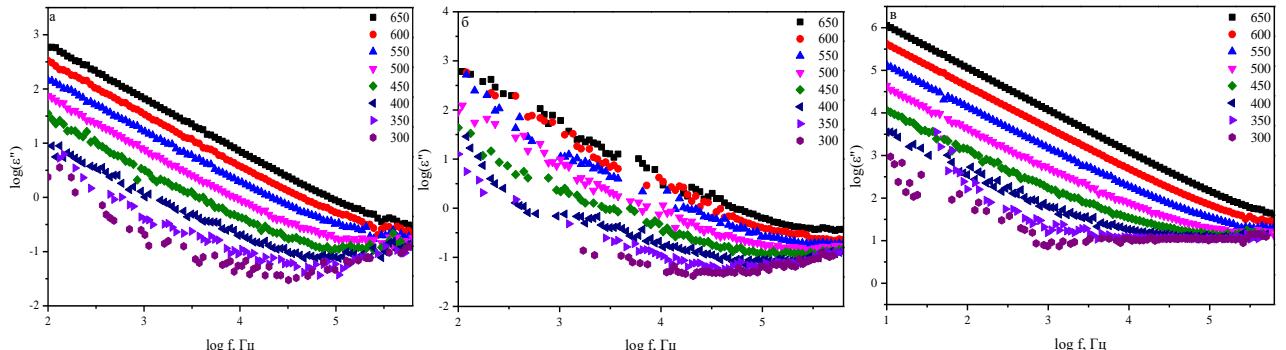


Рис. А.23. Частотные зависимости диэлектрических потерь при различных температурах в эшинитах NdTiNbO_6 (а), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$ (б) и $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ (в)

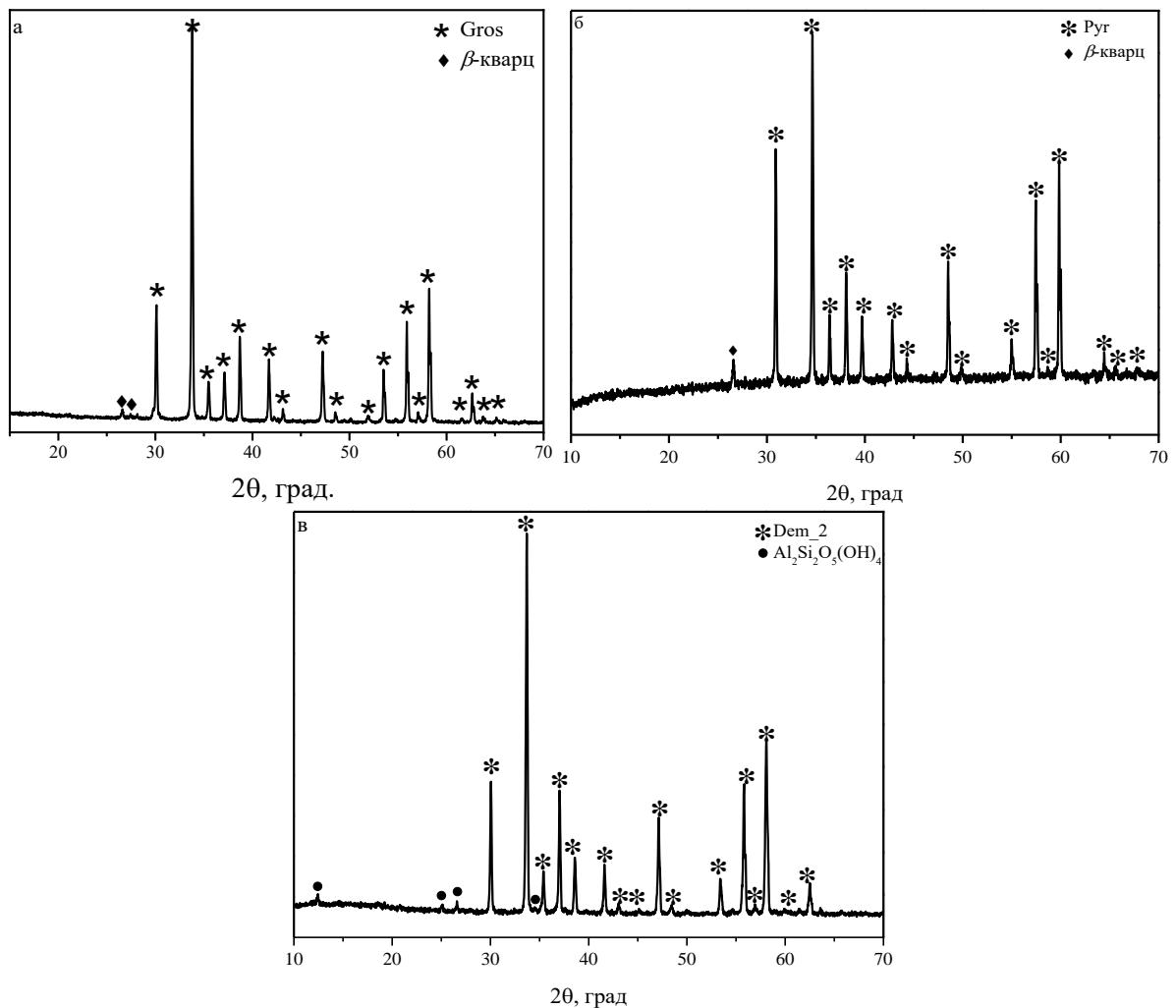


Рис. А.24. Дифрактограммы гранатов Gros (а), Pyr (б) и Dem_2 (в)

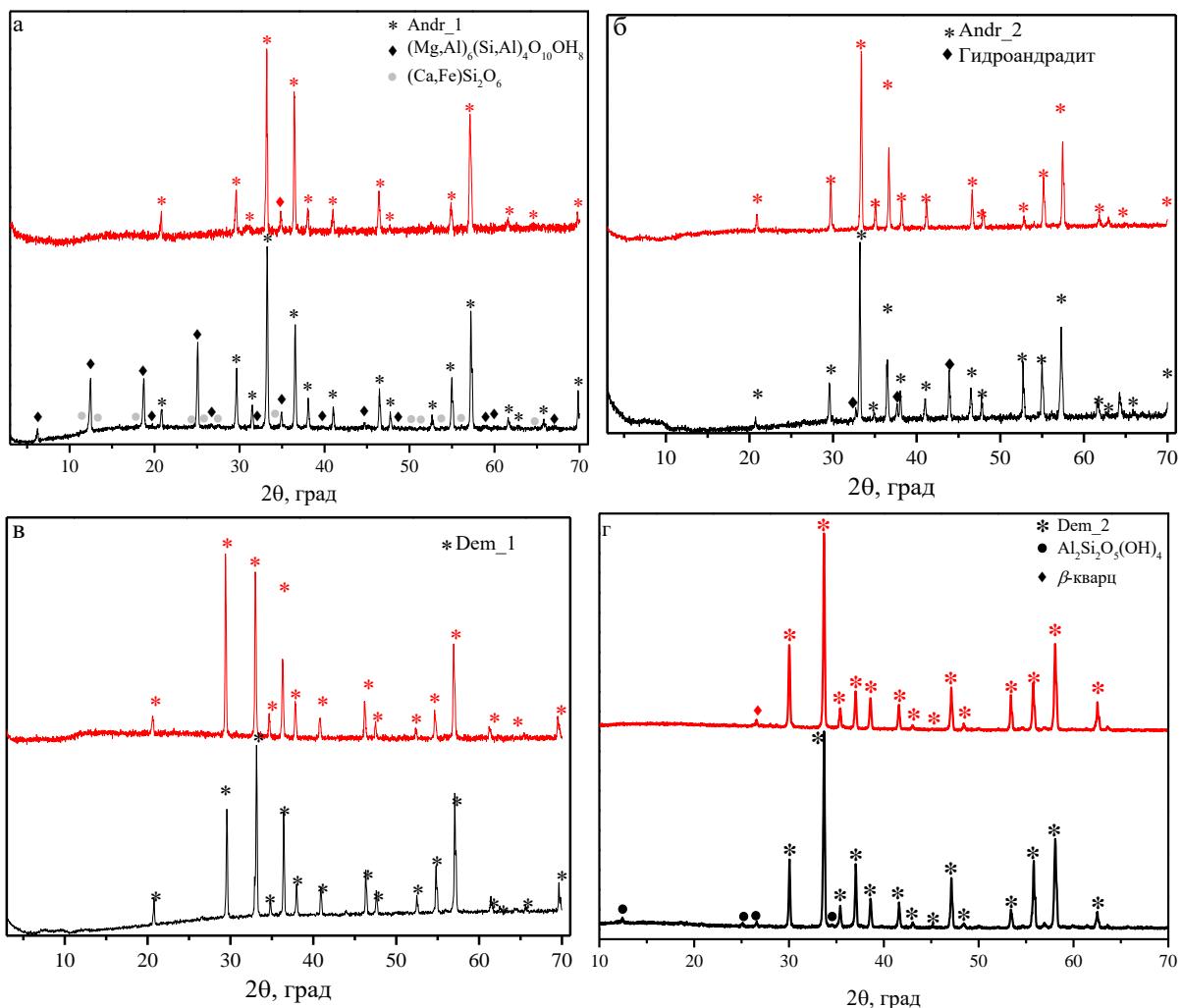


Рис. A.25. Дифрактограммы гранатов Andr_1-2 (а-б) и Dem_1-2 (в-г) в исходном состоянии и после отжига при 900 °C (черные и красные линии, соответственно). Брезка – фрагмент дифрактограмм в области $2\theta=32-38^\circ$.

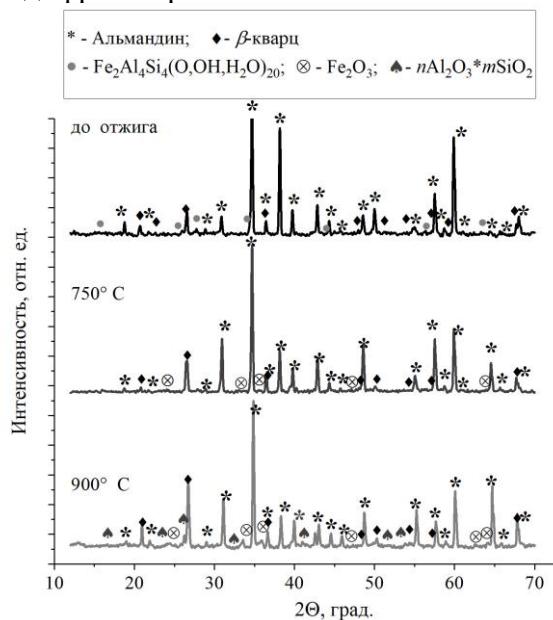


Рис. A.26. Дифрактограммы граната Alm_1 в исходном состоянии и после отжига при 750 и 900 °C

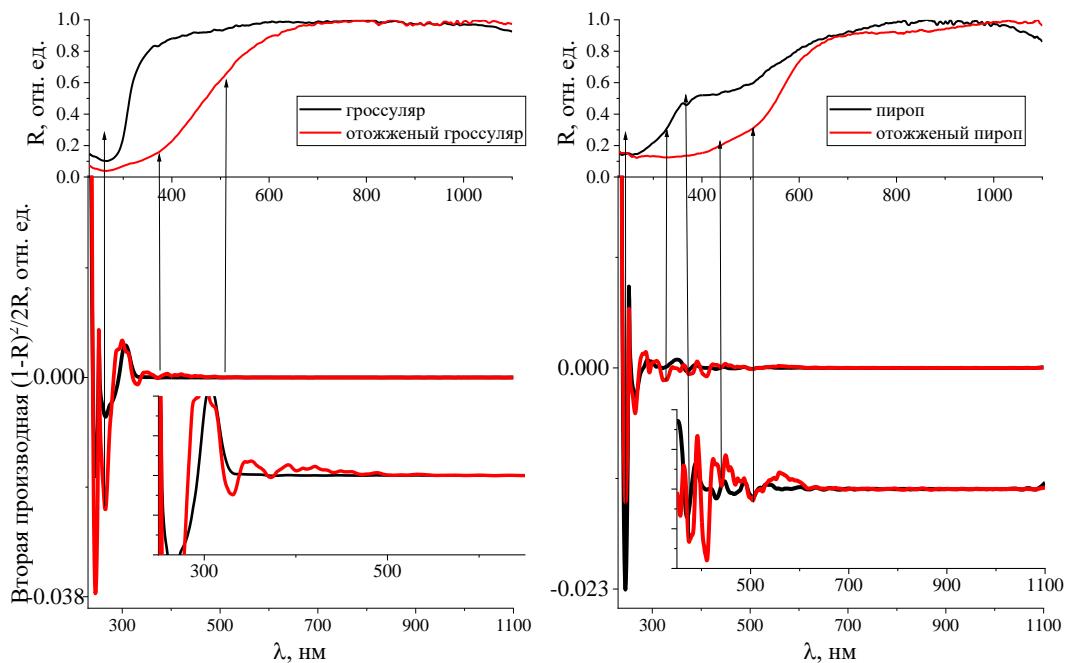


Рис. А.27. Спектры диффузного отражения порошков гроссуляра и пиропа и вторые производные функции Кубелки-Мунка (отнормированы, сдвинуты вдоль ординаты) для порошков гроссуляра и пиропа. Стрелки – полосы поглощения.

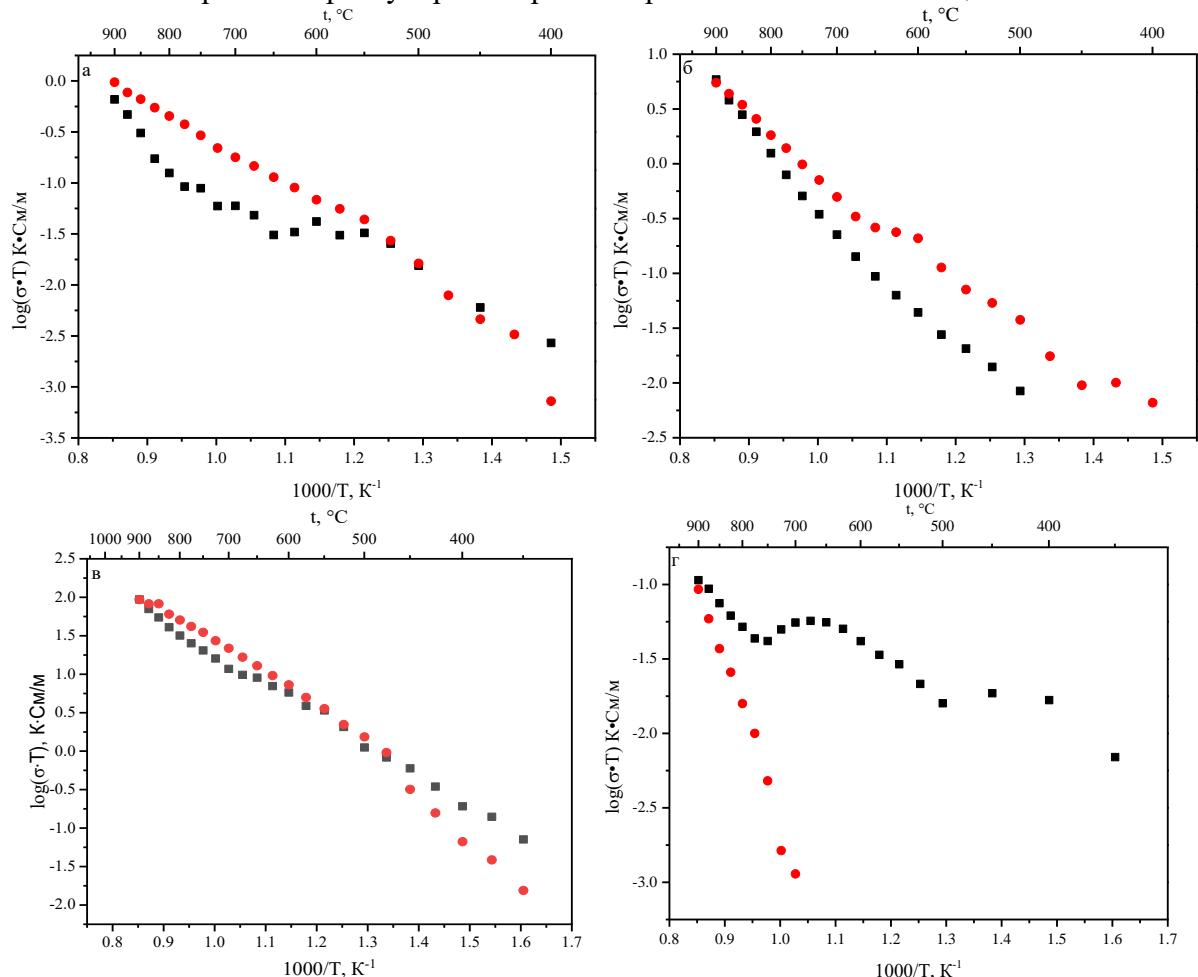


Рис. А.28. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса гранатов Gros (а), Pyr (б), Andr_2 (в) и Dem_2 (г). Чёрные и красные точки – режимы нагрева и охлаждения.

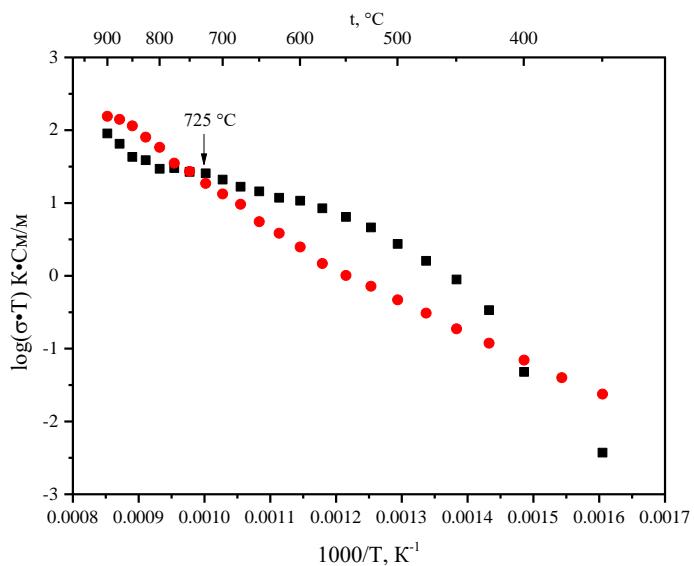


Рис. А.29. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса граната Alm_2, снятые с LSC05 электродами в режиме нагрев–охлаждения (черные и красные точки, соответственно)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

Таблица Б.1. Характеристика использованных реагентов.

Реактив	Производитель, чистота (%)	T _{прокал} , °C
Y ₂ O ₃	Lanhit, 99.99	800
La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Pr ₆ O ₁₁ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇ , Dy ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	-«-	1000
Fe ₂ O ₃	Реахим, 99	1000
Fe(NO ₃) ₃ •nH ₂ O, FeC ₂ O ₄	Vecton, 98	600
TiO ₂	Реахим, 99	1000
C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich, 98.7	-
CaCO ₃ , SrCO ₃	Vecton, 99.95	600

Таблица Б.2. Фазовый состав синтезированных образцов со структурой граната.

Образец	Фазовый состав
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Ho ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Er ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Yb ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Tb _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Tb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Pr _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Gd _{0.2} Ho _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат RE ₃ Fe ₅ O ₁₂
(Y _{0.2} La _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Y _{0.2} Ce _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Tb _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат RE ₃ Fe ₅ O ₁₂ + ортоферрит REFeO ₃ + оксид железа Fe ₂ O ₃
La ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Pr ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂	Ортоферрит + оксид железа

Таблица Б.3. Фазовый состав синтезированных образцов со структурой эшинита.

Образец	Фазовый состав
LaTiNbO ₆ CeTiNbO ₆ , PrTiNbO ₆ , NdTiNbO ₆ , SmTiNbO ₆ , EuTiNbO ₆ , La _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆ , La _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆ , La _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆ , La _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆ , Nd _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆ , Nd _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆ , Nd _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆ , Nd _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆ , Nd _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆ , Nd _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆ , Nd _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆ , Nd _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆ , Ce _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆ , Ce _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆ , Ce _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆ , Ce _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆ , Ce _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆ , Ce _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆ , Ce _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆ , Ce _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆ , (La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆ , (La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆ , (La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆ , (La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆ , (Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆ , (Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆ , (Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆ , (La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆ , (La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	Эшинит (O-фаза)
GdTiNbO ₆	Эвксенит
La _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	Эшинит (M+O-фазы)
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Yb _{0.2})TiNbO ₆ , (Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	Эшинит (O-фаза) + эвксенит

Таблица Б.4. Параметр и объем элементарной ячейки образцов со структурой граната.

Образец	Параметр a , Å		\bar{R} , Å	Объем, Å ³	Плотность, г/см ³		
	Эксп.	[Espinosa et. al., 1962]			$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	$\Delta, \%$
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.375(3)	12.376	1.019	1895.115	5.11	5.17	98.83
Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.533(9)	12.529	1.079	1969.106	6.09	6.22	97.94
Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.497(9)	12.498	1.066	1952.188	6.27	6.31	99.37
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.470(5)	12.471	1.053	1939.563	6.42	6.46	99.38
Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.452(3)	12.436	1.04	1930.711	6.41	6.52	98.34
Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.403(4)	12.405	1.027	1908.008	6.66	6.67	99.85
Ho ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.395(4)	12.375	1.015	1904.319	6.65	6.74	98.62
Er ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.347(6)	12.347	1.004	1882.738	6.85	6.87	99.71
Yb ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.308(3)	12.302	0.985	1864.5	7.01	7.06	99.30
(Y _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.418(7)	-	1.034	1915.402	6.15	6.30	97.62
(Y _{0.2} Tb _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.397(9)	-	1.021	1905.702	6.27	6.36	98.51
(Y _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.420(7)	-	1.026	1916.327	6.21	6.36	97.77
(Y _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.397(9)	-	1.03	1905.702	6.41	6.42	99.85
(Y _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.370(7)	-	1.01	1893.278	6.25	6.49	96.26
(Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.458(3)	-	1.046	1933.504	6.34	6.49	97.62
(Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.462(8)	-	1.045	1935.833	6.04	6.18	97.78
(Y _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Tb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.458(6)	-	1.051	1933.969	5.99	6.15	96.69
(Y _{0.2} Pr _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.460(2)	-	1.049	1934.435	6.13	6.17	99.38
(Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Gd _{0.2} Ho _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.480(5)	-	1.055	1943.765	6.10	6.11	99.70

Примечание: *для моноредкоземельных гранатов – ионный радиус РЭ в додекаэдрической позиции структуры согласно [Shannon, 1976]; для мультиредкоземельных – среднее значение.

Таблица Б.5. Координаты атомов $Fe2$ и O в полиэдре FeO_6 мультикомпонентных гранатов по данным полнопрофильного анализа порошковых дифракторамм.

Атом	Координаты	Образец									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe	x	- 0.017(3)**	0.013(8)	0.002(0)	0.007(0)	0.008(1)	0.009(9)	0.012(8)	0.003(4)	- 0.002(5)	0.013(7)
	y	-0.002(9)	0.003(2)	0.001(9)	0.009(3)	0.008(6)	0.008(7)	0.008(0)	0.003(4)	0.003(8)	0.003(4)
	z	-0.010(8)	0.005(8)	0.002(7)	0.009(0)	0.007(8)	0.007(5)	0.006(5)	0.025(6)	0.006(7)	0.008(1)
O	x	-0.042(6) 0.021(4)	- 0.023(6)	- 0.024(4)	- 0.024(7)	- 0.025(9)	- 0.030(4)	- 0.015(1)	- 0.020(8)	- 0.023(8)	
	y	0.030(3)	0.048(6)	0.054(4)	0.056(8)	0.056(0)	0.053(0)	0.038(8)	0.055(0)	0.052(0)	0.054(3)
	z	0.157(9)	0.151(5)	0.151(8)	0.151(4)	0.150(8)	0.153(1)	0.146(3)	0.146(7)	0.151(0)	0.150(0)

Примечания: 1 - (Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 2 - (Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 3- (Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 4 - (Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 5 - (Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 6 - (Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 7 - (Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 8 - (Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 9 - (Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂; 10 - (Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})₃Fe₅O₁₂; в скобках - незначимые цифры.

Таблица Б.6. Значения параметров секстетов I-V линий лоренц-гауссовой формы*, полученных при разложении мессбауэровского спектра граната (Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})₃Fe₅O₁₂.

Секстет	Ион, позиция	H, кЭ	IS*, мм/с	QS, мм/с	W _{1,6} , мм/с**	A _{1,6} , %***	S, %
I	IV Fe ³⁺	390.7	0.16	-0.08	0.50	1.101	32.1
II		396.9	0.12	0.31	0.35	0.676	17.1
III		405.1	0.18	-0.17	0.33	0.772	10.0
IV	VI Fe ³⁺	479.7	0.42	-0.21	0.33	0.775	12.7
V		489.3	0.36	0.14	0.32	1.348	28.3

Примечания: *соотношение вкладов линий Лоренц/Гаусс - 0.19(3); **относительно металлического железа; ***соотношение ширин и амплитуд линий W_{1,6}:W_{2,5}:W_{3,4}=1:0.86:0.77 и A_{1,6}:A_{2,5}:A_{3,4}=3:2.3:1.3, соответственно; значение $\chi^2=2.28$.

Таблица Б.7. Экспериментальные и расчетные параметры многокомпонентных гранатов.

Образец	Параметр a		S, Дж/(моль*К)
	расчет	эксперимент	расчет
(Y _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.427	12.419	383.224
(Y _{0.2} Tb _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.397	12.421	385.442
(Y _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.409	12.398	384.632
(Y _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.388	12.398	386.958
(Y _{0.2} Dy _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.369	12.371	388.308
(Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.460	12.458	385.302
(Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.453	12.463	382.306
(Y _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2} Gd _{0.2} Tb _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.465	12.459	380.177
(Y _{0.2} Pr _{0.2} Sm _{0.2} Ho _{0.2} Er _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.459	12.460	382.095
(Y _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Gd _{0.2} Ho _{0.2}) ₃ Fe ₅ O ₁₂	12.473	12.480	380.386

Таблица Б.8. Симметрия колебаний, положение линий ν (см⁻¹) на рамановских спектрах моноредкоземельных гранатов, полученные с помощью процедуры peak fitting, и частоты (см⁻¹) колебательных мод согласно DFT-расчетов.

Неприводимое представление	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂			Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂			Er ₃ Fe ₅ O ₁₂			Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂			Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂		
	Мода	DFT	Колебания	Неприводимое представление	Мода	DFT	Мода	DFT	Мода	DFT	Мода	DFT	Колебания		
T _{2g}		123	Трансляции FeO ₄ , YO ₈	T _{2g}	101	96	96	92	101	95	97	94	Трансляции FeO ₄ , YO ₈		
E _g	130	131	Трансляции FeO ₄ , YO ₈	E _g	109	108	106	104	109	108	106	106	Трансляции FeO ₄ , YO ₈		
T _{2g}		159	Трансляции FeO ₄ , YO ₈	T _{2g}	147	141	137	132	149	143	140	137	Трансляции FeO ₄ , YO ₈		
T _{2g}		173	Трансляции FeO ₄ , YO ₈	T _{2g}		163		162	167	163		162	Трансляции FeO ₄ , YO ₈		
T _{2g}	193	181	Трансляции FeO ₄ , YO ₈	T _{2g}	169	177	167	176		177	167	177	Трансляции FeO ₄		
T _{2g}	236	231	Качание FeO ₄	T _{2g}	235	233	238	230	239	234	239	232	Качание FeO ₄		
T _{2g}		267	Качание FeO ₄	E _g	258	254	253	252	256	255	254	253	Либрации FeO ₄		
E _g	272	275	Либрации FeO ₄	T _{2g}		268		267		268	278	268	Качание FeO ₄		
E _g	289	286	Либрации FeO ₄	E _g	280	269	282	275	274	269	271		Либрации FeO ₄		
T _{2g}	323	316	Вибрационные FeO ₄	T _{2g}		320		320		321		319	Вибрационные FeO ₄		
A _{1g}		324	Ножничные FeO ₄	A _{1g}		327		328		325		328	Ножничные FeO ₄		
E _g	343	336	Ножничные FeO ₄	E _g	340	336	339	336	332	335	336	337	Ножничные FeO ₄		
T _{2g}	376	370	Качание FeO ₄	T _{2g}	366	363		373	353	362	365	368	Качание FeO ₄		
T _{2g}		385	Качание FeO ₄	T _{2g}		382	374	385		381		384	Качание FeO ₄		
E _g	417	414	Ножничные FeO ₄	E _g	401	398	412	411	396	398	405	404	Ножничные FeO ₄		
T _{2g}		434	Ножничные FeO ₄	T _{2g}	434	423	440	434		422	435	427	Ножничные FeO ₄		
E _g	445	442	Ножничные FeO ₄	E _g		439		445	430	439		441	Ножничные FeO ₄		
A _{1g}		488	Скрушающие FeO ₄	T _{2g}		482		495		479		489	Вибрационные FeO ₄		
T _{2g}	505	495	Вибрационные FeO ₄	A _{1g}	495	498	506	508	494	498	501	499	Скрушающие FeO ₄		
T _{2g}		553	Валентные антисимметричные FeO ₄	T _{2g}		531		551		529		540	Валентные антисимметричные FeO ₄		
T _{2g}		558	Валентные антисимметричные FeO ₄	T _{2g}		540		556		538		546	Валентные антисимметричные FeO ₄		
E _g	587	594	Валентные симметричные FeO ₄	E _g	573	572	584	592	566	569	574	580	Валентные симметричные FeO ₄		
E _g	677	665	Валентные симметричные FeO ₄	E _g	666	649	674	664	661	649	667	655	Валентные симметричные FeO ₄		
T _{2g}	714	725	Валентные антисимметричные FeO ₄	T _{2g}	694	704	702	723	692	703	695	711	Валентные антисимметричные FeO ₄		
A _{1g}	741	725	Валентные симметричные FeO ₄	A _{1g}	719	710	733	725	712	707	724	717	Валентные симметричные FeO ₄		

Таблица Б.9. Положения рамановских линий в спектрах моноредкоземельных гранатов.

Линия	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Sm_3Fe_5O_{12}$	$Eu_3Fe_5O_{12}$	$Gd_3Fe_5O_{12}$	$Tb_3Fe_5O_{12}$	$Dy_3Fe_5O_{12}$	$Ho_3Fe_5O_{12}$	$Er_3Fe_5O_{12}$	$Yb_3Fe_5O_{12}$
1		102	101	101	99	97	98	96	96
2	130	110	109	109	108	106	106	106	105
3	173	151	149	147	144	140	140	137	135
4	193	168	167	169	170	167	168	167	167
5	237	235	239	235	234	239	232	238	232
6	272	258	256	258	258	254	255	253	251
7	289	277	274	280	283	278	282	282	279
8	323	321					323		312
9	343	337	332	340	343	336	342	339	329
10	376	357	353	366	370	365	374	374	359
11	417	394	396	401	404	405	410	412	418
12	445	429	430	434	437	435	442	440	448
13	505	494	494	498	501	501	505	506	510
14	588	569	566	573	580	574	586	584	597
15	677	662	661	666	669	667	675	674	687
16	714	713	692	694	720	695	704	702	
17	735		712	719		724	731	730	746
18	900		862	868		858		863	

Таблица Б.10. Положения рамановских линий в спектрах мультиредкоземельных гранатов.

Линия	Образец									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	101	97	96	98	98	102	94	104	95	102
2	112	110	109	111	110	110	112	122	113	113
3	145	140	141	141	139	148	148	150	149	150
4	168	166	166	169	168	170	168	168	168	167
5	236	233	233	236	235	235	236	238	235	236
6	262	259	259	261	260	258	262	264	261	262
7	281	281	279	282	283	280	280	282	278	279
8		324	321	323	323	323	329	325	322	324
9	342	342	340	343	342	341	343	343	340	342
10	370	373	369	372	373	366	368	368	365	366
11	409	410	408	414	415	403	404	406	403	402
12	440	441	440	444	445	437	438	439	437	436
13	504	504	503	508	508	502	502	503	501	500
14	582	585	583	589	591	580	580	580	579	577
15	672	675	672	679	680	670	670	671	671	669
16	697	701	699	702	704	693	691	694		
17	729	730	729	736	737	727	728	725	728	725

Примечание: 1 - $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 2 - $(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 3 - $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$;4 - $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 5 - $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 6 - $(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$;7 - $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 8 - $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 9 - $(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$; 10 - $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$.

Таблица Б.11. Подгоночные ангармонические константы А, В, С, Д и значения ν_0 , $\Gamma_{\text{эксп}}$, Γ_0 , $\Delta_{\text{ph}}+\Delta_0$ для рамановских мод $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

$\nu, \text{см}^{-1}$ (300 К)	Симметрия	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	A, см^{-1}	B, см^{-1}	- ($\Delta_{\text{ph}}+\Delta_0$)	$\Gamma_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_0, \text{см}^{-1}$	$C \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$D \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$									
237.1	T_{2g}	239.6	$-2.5 \cdot 10^{-3}$	$-5.0 \cdot 10^{-6}$	4.9	7.1	0.6	2.3	0.01
271.8	E_g	275.6	-0.8	-0.07	3.1	12.1	2.8	17.0	0.25
505.7	A_g	509.0	-1.2	-0.17	2.8	15.5	8.0	17.0	2.90
593.3	T_{2g}	596.0	-2.5	-0.87	10.8	10.8	9.0	5.0	2.00
731.9	A_g+T_{2g}	744.0	-6.8	-0.40	6.8	17.9	15.5	10.0	4.50
$(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$									
235.9	T_{2g}	238.2	-0.2	-0.06	4.7	9.9	4.0	20.0	0.30
261.6	E_g	265.3	-0.9	-0.03	1.4	9.5	4.0	20.0	0.20
506.3	A_g	508.9	-2.6	$-2.0 \cdot 10^{-4}$	1.7	14.3	10.0	20.0	3.70
584.9	T_{2g}	591.0	-3.2	-0.60	8.1	13.7	7.3	16.0	1.80
728.7	A_g+T_{2g}	738.0	-5.5	-0.70	8.3	13.3	9.0	35.0	1.50

Таблица Б.12. Положение максимума рамановской моды для гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; изотермические и изобарические модовые параметры

Грюнайзена γ_{iT} и γ_{iP} ; максимальные значение производных $\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial P}\right]_T$ и $\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial T}\right]_P$; вклады в термическое расширение $-\frac{\beta}{\chi} \left[\frac{\partial \nu_j}{\partial P}\right]_T$ и взаимодействия фононов $\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial T}\right]_V$ в ангармонизм колебаний при $T=303$ К; доля вклада термического расширения η .

$\nu, \text{см}^{-1}$	Симметрия	γ_{iT}	γ_{iP}	γ_{iV}	$\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial T}\right]_P$	$\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial P}\right]_T$	$-\frac{\beta}{\chi} \left[\frac{\partial \nu_j}{\partial P}\right]_T$	$\left[\frac{\partial \nu_j}{\partial T}\right]_V$	η
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$									
237.1	T_{2g}	1.45	4.98	3.53	-0.012	2.10	-0.0035	-0.0085	0.29
271.8	E_g	1.41	6.23	4.82	-0.017	2.34	-0.0039	-0.0134	0.23
505.7	A_g	0.95	2.59	1.64	-0.013	2.94	-0.0049	-0.0085	0.37
593.3	T_{2g}	1.37	4.15	2.77	-0.025	4.98	-0.0083	-0.0168	0.33
731.9	A_g+T_{2g}	0.90	2.95	2.04	-0.022	4.01	-0.0067	-0.0152	0.31
$(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$									
235.9	T_{2g}		5.18		-0.014	2.04			
261.6	E_g		5.19		-0.015	1.80			
506.3	A_g		1.41		-0.008	2.52			
584.9	T_{2g}		4.28		-0.028	5.17			
728.7	A_g+T_{2g}		2.85		-0.023	5.03			

Таблица Б.13. Параметры ячейки и плотность таблеток образцов со структурой эшинита.

Образец	\bar{R} , Å	Параметры ячейки, Å			V, Å ³	Плотность, г/см ³		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	$\Delta, \%$
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	1.111	10.975(3)	7.510(2)	5.354(7)	441.370	5.74	5.75	99.9
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	1.108	10.985(2)	7.511(7)	5.355(5)	441.923	5.70	5.74	99.3
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	1.099	10.989(3)	7.503(0)	5.338(8)	440.199	5.67	5.81	97.6
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	1.101	10.975(6)	7.494(3)	5.337(2)	439.008	5.79	5.81	99.5
(Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	1.099	10.990(4)	7.498(7)	5.338(0)	439.924	5.54	5.77	95.9
(Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	1.105	10.986(2)	7.502(0)	5.346(9)	440.683	5.60	5.57	100.5
(Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆	1.099	10.970(3)	7.489(1)	5.334(3)	438.254	5.38	5.60	96.1
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆	1.096	10.981(3)	7.492(2)	5.331(5)	438.644	5.72	5.83	98.0
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	1.100	10.983(2)	7.503(1)	5.345(4)	440.504	5.63	5.79	97.1
LaTiNbO ₆	1.16	10.889(2)	7.547(9)	5.411(0)	455.166	5.27	5.61	93.9
CeTiNbO ₆	1.143	10.989(4)	7.554(4)	5.413(6)	449.428	5.57	5.57	100.1
PrTiNbO ₆	1.126	10.976(7)	7.528(4)	5.382(7)	444.810	5.59	5.64	99.1
NdTiNbO ₆	1.109	10.969(5)	7.499(0)	5.348(7)	439.986	5.83	5.80	100.5
SmTiNbO ₆	1.079	10.997(3)	7.474(1)	5.311(7)	436.595	5.67	5.89	96.3
EuTiNbO ₆	1.066	11.000(7)	7.453(2)	5.281(7)	433.049	5.63	5.96	94.5
Nd _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	1.109	10.974(9)	7.498(6)	5.349(0)	440.203	5.62	5.66	99.3
Nd _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.110	10.990(3)	7.499(7)	5.350(2)	440.985	5.54	5.62	98.6
Nd _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.110	10.990(3)	7.504(0)	5.351(8)	441.369	5.60	5.57	100.5
Nd _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.111	10.988(7)	7.498(9)	5.352(0)	441.022	5.48	5.55	98.7
Nd _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	1.117	11.008(0)	7.527(0)	5.370(5)	444.985	5.49	5.68	96.6
Nd _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.124	10.994(4)	7.524(8)	5.382(1)	445.265	5.43	5.67	95.9
Nd _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.132	11.003(2)	7.545(1)	5.402(2)	448.492	5.53	5.62	98.5
Nd _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.139	10.997(3)	7.532(7)	5.399(4)	447.283	5.34	5.62	94.9
Ce _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	1.142	10.977(3)	7.551(2)	5.405(6)	448.080	5.33	5.55	96.1
Ce _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.141	10.995(0)	7.552(2)	5.408(2)	449.078	5.29	5.49	96.4
Ce _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.140	10.998(6)	7.543(9)	5.407(1)	448.640	5.22	5.46	95.6
Ce _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.1384	11.005(7)	7.546(1)	5.408(1)	449.143	5.23	5.41	96.6
Ce _{0.95} Sr _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	1.149	10.967(1)	7.549(0)	5.412(2)	448.080	5.35	5.58	95.9
Ce _{0.90} Sr _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.155	10.975(7)	7.559(8)	5.422(2)	449.902	5.41	5.55	97.5
Ce _{0.85} Sr _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.161	10.987(9)	7.570(2)	5.439(7)	452.478	5.34	5.52	96.8
Ce _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.166	10.979(9)	7.561(1)	5.440(5)	451.910	5.33	5.52	96.6
La _{0.95} Ca _{0.05} Ti _{0.95} Nb _{1.05} O ₆	1.158	10.964(3)	7.598(3)	5.457(0)	454.623	5.22	5.41	96.3
La _{0.90} Ca _{0.10} Ti _{0.90} Nb _{1.10} O ₆	1.156	10.940(2)	7.581(1)	5.443(1)	451.444	5.14	5.28	97.2
La _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Nb _{1.15} O ₆	1.154	10.943(6)	7.579(9)	5.439(7)	451.231	5.07	5.17	98.0
La _{0.80} Ca _{0.20} Ti _{0.80} Nb _{1.20} O ₆	1.152	10.941(4)	7.579(1)	5.447(8)	451.764	5.11	5.23	97.7

Таблица Б.14. Параметры атомов после уточнения Ритвельда для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1+x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ ($x=0-0.2$).

Позиция Вайкофа	Параметры атомов	x				
		0	0.05	0.1	0.15	0.2
Nd 8d	x	0.0443	0.0438	0.0431	0.0428	0.04289
	y	0.2728	0.27399	0.2684	0.2623	0.269
	z	0.038	0.04143	0.04134	0.04525	0.04115
	<i>Заселенность</i>	0.496	0.469	0.431	0.420	0.420
Ca 8d	B	0.2511	0.2699	0.4585	0.4583	0.5195
	x		0.0438	0.0431	0.0428	0.04289
	y		0.27399	0.2684	0.2623	0.269
	z		0.04143	0.04134	0.04525	0.04115
<i>Заселенность</i>		0.025	0.050	0.075	0.120	
	B		0.2699	0.4585	0.4583	0.5195
Nb 8d	x	0.359	0.354	0.3553	0.3555	0.3556
	y	0.0071	0.0069	0.0071	0.00725	0.0054
	z	0.0337	0.0359	0.03548	0.03671	0.03298
	<i>Заселенность</i>	0.506	0.520	0.536	0.565	0.604
Ti 8d	B	0.3150	0.5404	0.6280	0.6123	0.8345
	x	0.359	0.354	0.3553	0.3555	0.3556
	y	0.0071	0.0069	0.0071	0.00725	0.0054
	z	0.0337	0.0359	0.03548	0.03671	0.03298
<i>Заселенность</i>		0.000	0.475	0.450	0.425	0.400
	B	0.3150	0.5404	0.6280	0.6123	0.8345
O1 8d	x	0.034	0.0302	0.0358	0.0358	0.0294
	y	0.557	0.54559	0.5414	0.5458	0.5415
	z	0.2834	0.2727	0.2748	0.2793	0.2851
	<i>Заселенность</i>	1.03	1.00	0.99	1.01	1.00
B		0.4035	0.8764	0.8530	0.4580	0.4416
	x	0.2853	0.287	0.2925	0.2876	0.2869
	y	0.6223	0.5625	6	0.5698	0.5674
	z	0.3736	0.3738	0.3889	0.3821	0.3853
<i>Заселенность</i>		1.00	1.00	1.00	1.06	1.02
	B	0.9874	0.6680	0.5038	0.9878	0.2934
O3 8d	x	0.1642	0.1577	0.1534	0.1644	0.144
	y	0.25	0.232	0.2445	0.23064	0.2094
	z	0.4618	0.438	0.4663	0.43989	0.4663
	<i>Заселенность</i>	0.99	0.50	0.49	0.52	0.56
B		0.8600	0.9417	0.3945	0.8403	0.6558
O4 8d	x	0.378	0.3755	0.3777	0.3722	0.3768
	y	0.25	0.2537	0	0.21291	0.2091
	z	0.1896	0.1995	0.1705	0.1728	0.1313
	<i>Заселенность</i>	1.00	0.51	0.51	0.53	0.49
B		0.7490	0.9954	0.5800	0.8553	0.9454

Таблица Б.15. Координаты атомов в мультиредкоземельных эшинитах.

Атом	Координаты	Образец								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
RE	x	0.459(0)	0.459(5)	0.459(6)	0.458(8)	0.459(8)	0.458(5)	0.459(5)	0.458(0)	0.457(9)
	y	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	z	0.041(8)	0.040(8)	0.040(6)	0.040(4)	0.040(1)	0.039(6)	0.040(4)	0.040(9)	0.039(5)
Ti+Nb	x	0.644(6)	0.643(6)	0.644(2)	0.643(2)	0.644(4)	0.643(8)	0.644(0)	0.643(2)	0.643(9)
	y	0.506(9)	0.507(0)	0.505(5)	0.506(8)	0.506(5)	0.506(9)	0.507(1)	0.507(1)	0.507(5)
	z	0.462(3)	0.464(4)	0.462(9)	0.461(3)	0.460(4)	0.461(4)	0.459(9)	0.462(3)	0.461(5)
O1	x	0.444(3)	0.452(6)	0.454(7)	0.460(5)	0.468(8)	0.464(0)	0.470(1)	0.467(4)	0.470(6)
	y	0.450(0)	0.468(3)	0.465(7)	0.461(1)	0.462(3)	0.460(3)	0.457(3)	0.459(3)	0.457(0)
	z	0.320(7)	0.318(0)	0.309(7)	0.310(4)	0.291(0)	0.305(3)	0.299(5)	0.289(3)	0.303(9)
O2	x	0.269(2)	0.280(9)	0.274(4)	0.279(6)	0.284(3)	0.286(2)	0.278(4)	0.285(7)	0.284(1)
	y	0.921(2)	0.927(9)	0.930(3)	0.928(9)	0.928(8)	0.924(8)	0.925(1)	0.940(9)	0.922(5)
	z	-0.120(3)	-0.137(8)	-0.148(7)	-0.138(8)	-0.144(2)	-0.140(1)	-0.143(2)	-0.139(7)	-0.139(6)
O3	x	0.339(8)	0.358(0)	0.353(9)	0.350(9)	0.359(0)	0.357(8)	0.355(4)	0.360(1)	0.359(1)
	y	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	z	0.465(6)	0.483(8)	0.475(9)	0.498(7)	0.485(6)	0.479(4)	0.469(3)	0.464(7)	0.465(7)
O4	x	0.634(4)	0.631(6)	0.635(3)	0.634(2)	0.627(4)	0.630(8)	0.630(0)	0.627(1)	0.632(1)
	y	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	z	0.321(7)	0.352(9)	0.352(6)	0.339(5)	0.357(9)	0.350(1)	0.352(7)	0.350(9)	0.341(5)

Примечание: 1 - $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$; 2 - $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$; 3 - $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Ho_{0.2})TiNbO_6$; 4 - $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$; 5 - $(Y_{0.2}La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$; 6 - $(Ce_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$; 7 - $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$; 8 - $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})TiNbO_6$; 9 - $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$; в скобках - незначимые цифры.

Таблица Б.16. Экспериментальные и расчетные параметры синтетических эшинитов.

Образец	Параметры a , b , c , Å			V, Å ³		S, Дж/(моль•К)
	эксп	расч	[Sebastian, 2001]	эксп	расч	
LaTiNbO ₆	10.964 7.599 5.461	10.973 7.513 5.457	-	455.166	449.864	135.149
CeTiNbO ₆	10.989 7.554 5.414	10.980 7.481 5.427	11.03 7.58 5.42	449.428	445.794	134.481
PrTiNbO ₆	10.978 7.528 5.383	10.983 7.462 5.410	11.01 7.45 5.39	444.810	443.462	134.105
NdTiNbO ₆	10.970 7.499 5.349	10.985 7.442 5.391	10.95 7.47 5.34	439.986	440.840	133.901
SmTiNbO ₆	10.997 7.474 5.312	10.988 7.420 5.371	11.01 7.47 5.31	436.595	437.783	133.885
EuTiNbO ₆	11.000 7.453 5.281	10.990 7.380 5.333	10.94 7.41 5.25	433.049	432.520	133.267
$(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	10.975 7.510 5.355	10.987 7.445 5.393		441.370	441.065	134.234
$(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	10.985 7.510 5.356	10.987 7.441 5.389		441.923	440.624	134.156

Продолжение таблицы Б.16

Образец	Параметры a , b , c , Å			V, Å ³		S, Дж/(моль•К)
	эксп	расч	[Sebastian, 2001]	эксп	расч	
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Ho _{0.2})TiNbO ₆	10.989 7.503 5.339	10.988 7.437 5.385		440.199	440.042	134.349
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	10.976 7.494 5.337	10.987 7.438 5.387		439.008	440.261	134.328
(Y _{0.2} La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	10.986 7.502 5.347	10.988 7.430 5.378		440.683	439.138	132.854
(Ce _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Eu _{0.2})TiNbO ₆	10.990 7.499 5.338	10.987 7.435 5.384		439.924	439.824	133.982
(Y _{0.2} La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2})TiNbO ₆	10.970 7.489 5.334	10.987 7.436 5.383		438.254	439.812	132.862
(La _{0.2} Ce _{0.2} Nd _{0.2} Eu _{0.2} Er _{0.2})TiNbO ₆	10.981 7.492 5.332	10.989 7.429 5.377		438.644	438.943	134.306
(La _{0.2} Pr _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Dy _{0.2})TiNbO ₆	10.983 7.503 5.345	10.986 7.444 5.392		440.504	440.939	134.336

Таблица Б.17. Положения рамановских линий (см⁻¹) в моноредкоземельных эшинитах.

Линия	LaTiNbO ₆	CeTiNbO ₆	PrTiNbO ₆	NdTiNbO ₆	SmTiNbO ₆	EuTiNbO ₆
1	57					
2	70		69	75	71	76
3	85	83	78	81	82	83
4		92	93	92	96	97
5	103	104				
6	123	120	120	120	123	123
7		126	127	128		
8	143	146		138	134	132
9	150		147	149	150	150
10	199	208	203		205	
11	214	209	216	216	220	205
12	231					224
13	247	247	245	248	248	249
14	267		277	276	277	278
15	301	301	306	309	304	312
16	368	362	370	370	369	366
17	392	402	381		386	393
18	400		407	410	415	420
19	446	448	450	450	452	454
20		476	478	477	481	483
21	539	539	541		518	
22	573			554	546	545
23	608	596	601	617	611	620
24	662	663	665	666	672	670
25	819	804	818	818	816	817
26	860	852	864	865	870	856

Таблица Б.18. Положения рамановских линий (см^{-1}) в серии двойных твердых растворов.

Линия	Образец									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	56	55								
2		60								
3	67	65	75	76	61	60	73	73	68	64
4	84	84	83	83	79	83	80	79	82	81
5			91	91	91	93	91	90	95	95
6	102	103		106	106	106	121	117		
7	124	122	123	123	122	121	128	126	126	125
8	143	141	128		128	125	139	137	138	147
9	152	153	143	143	146	146	148	150	148	148
10	200	199	202	201	201	198				
11	215	214	217	216	216	214	214	212	211	208
12	231	229							225	223
13	246	245	246	245	245	243	247	247	246	244
14	273	269					276	275	275	274
15	301	299	298	296	298	295	306	303	305	301
16	368	367	355	393	346	345	370	368	366	363
17	395	393							383	394
18	405	403	401		398	397	408	408	405	403
19	446	445	447	468	448	445	449	448	449	447
20	471	471	469		475	476	478	477	477	475
21										
22	546	541								
23	587	576	570	540	537	544	557	557	550	544
24	621	619	616	603	617	629	622	625	611	612
25	665	668	666	669	665	667	668	671	668	670
26	819	822	812	806	813	814	819	818	820	820
27	862	865	860	866	863	866	867	869	868	871

*Примечание: 1 - $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$; 2 - $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$; 3 - $\text{Ce}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$; 4 - $\text{Ce}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$; 5 - $\text{Ce}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$; 6 - $\text{Ce}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$; 7 - $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$; 8 - $\text{Nd}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$; 9 - $\text{Nd}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$; 10 - $\text{Nd}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$.

Таблица Б.19. Положение рамановских линий (см^{-1}) в мультиредкоземельных эшинитах.

Линия	Образец								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	73	69	77	72	74	76	71	73	69
2	82	78	85	82	83	83	80	81	79
3	94	92	97	95	94	94	93	93	93
4	122	120	130	120				109	125
5	128	128		128	131	127	127	125	147
6	147	148	150	148	155	149	131	147	215
7			171			164	154		
8	202	203	191	204	205	185	205		
9	219	218	216	220	222	218	220	217	247
10	247	247	251	248	250	248	249	248	277
11	273	277	275	274	278	272	278	273	306
12	306	308	309	308	310	308	309	306	372
13	371	370		374	377	374	369	371	409
14		384					383		
15	408	409	413	411	415	411	412	411	451
16	449	452	449	451	453	452	453	450	478
17	477	478	483	480	481	479	479	479	524
18	546	529	533	546	549	555	530	533	
19	598	604	608	606	613	626		587	587
20							611		620
21	666	668	669	668	670	668	670	667	668
22	819	808	819	817	820	822	810	813	809
23	864	864	866	864	867	866	863	863	864

Примечание: 1 - ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 2 - ($\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 3 - ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 4 - ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 5 - ($\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 6 - ($\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 7 - ($\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 8 - ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$) TiNbO_6 ; 9 - ($\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}$) TiNbO_6 .

Таблица Б.20. Подгоночные ангармонические константы А, В, С, Д и значения v_0 , $\Gamma_{\text{эксп}}$, Γ_0 , $\Delta_{\text{ph}} + \Delta_0$ для рамановских мод NdTiNbO_6 и $\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$.

v , см^{-1} (300 K)	v_0 , см^{-1}	A, см^{-1}	B, см^{-1}	$-(\Delta_{\text{ph}} + \Delta_0)$	$\Gamma_{\text{эксп}}$, см^{-1}	Γ_0 , см^{-1}	$C \cdot 10^{-3}$, см^{-1}	$D \cdot 10^{-4}$, см^{-1}
NdTiNbO_6								
120.2	120.9	-0.021	-0.0083	1.5	7.98	6.98	0.1	0.68
216.7	218.5	-0.30	-0.021	1.1	24.94	24.94	22.0	9.00
247.6	249.35	-0.30	-0.025	0.8	11.34	11.34	17.0	0.05
309.0	310.78	-0.20	-0.095	2.5	22.29	21.79	0.2	5.00
666.9	668.5	-0.61	-0.22	0.4	14.96	19.37	55.0	21.00
$\text{Nd}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$								
126.3	128.6	-0.3	-0.0074	1.8	20.29	17.48	0.01	-0.4
215.6	217.7	-0.25	-0.033	1.8	27.58	26.24	20.0	11.00
247.8	249.7	-0.3	-0.032	0.9	10.94	11.04	22.0	0.09
307.0	308.8	-0.2	-0.09	2.8	24.59	23.89	0.15	4.30
670.6	671.85	-0.11	-0.40	2.1	19.39	21.33	100.00	19.00

Таблица Б.21. Содержание оксидов (%), экспериментальная формула и параметр элементарной ячейки природных гранатов.

Образец	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Формула	<i>a</i> , Å
Alm_1	39.16	28.64	3.99	24.18	2.52					(Fe _{1.81} Ca _{0.32} Mg _{0.28}) _{2.41} Al _{2.15} Si _{2.96} O ₁₂	11.546(4)
Alm_2	37.25	37.43	2.41	17.84	3.54	0.22	0.92	0.169		(Fe _{2.54} Ca _{0.21} Mg _{0.43} Mn _{0.01}) _{3.19} Al _{1.71} Si _{3.03} O ₁₂	11.577(1)
Andr_1	35.44	26.01	31.88	3.32	1.96	-	0.74	0.54	-	(Ca _{2.82} Mg _{0.24} Mn _{0.04}) _{3.10} (Fe _{1.62} Al _{0.32}) _{1.94} (Si _{2.95} Ti _{0.05}) _{2.98} O ₁₂	12.038(1)
Andr_2	32.20	26.01	35.64	4.73	-	-	0.84	0.55	-	(Ca _{3.22} Mn _{0.04}) _{3.26} (Fe _{1.65} Al _{0.47}) _{2.12} (Si _{2.72} Ti _{0.05}) _{2.77} O ₁₂	12.033(1)
Dem_1	31.01	34.27	33.94	0.43	-	-	0.07	0.07	0.05	(Ca _{3.14} Mn _{0.01}) _{3.15} (Fe _{2.23} Al _{0.04} Cr _{0.0034}) _{2.27} Si _{2.68} O ₁₂	12.072(8)
Dem_2	39.07	4.48	36.07	18.73	0.80	0.20	1.03	0.45	0.43	(Ca _{3.01} Mn _{0.03}) _{3.04} (Fe _{0.26} Al _{1.72} Cr _{0.03}) _{2.01} (Si _{3.04} Ti _{0.06}) _{3.1} O ₁₂	11.876(8)
Gros	39.84	1.73	35.43	22.15		0.18	0.21	0.33		(Ca _{2.84} Mn _{0.02}) _{2.86} (Al _{1.96} Fe _{0.08}) _{2.04} (Si _{2.99} Ti _{0.01}) _{3.0} O _{12.00}	11.852(7)
Pyr	41.21	15.50	7.58	19.64	14.76	0.06	0.57	0.44		(Mg _{1.58} Ca _{0.58} Mn _{0.03}) _{2.19} (Al _{1.66} Fe _{0.84}) _{2.50} (Si _{2.96} Ti _{0.03}) _{2.99} O ₁₂	11.560(0)

Таблица Б.22. Полосы поглощения (нм) в спектрах диффузного отражения и их природа в гранатах Andr_1, Andr_2 и Dem_1 в исходном состоянии и после отжига при 750 °C.

Andr_1		Andr_2		Dem_1		Природа полосы (литературные данные)
Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	
257, 316	254, 329	253, 324	248, 321	254, 324	255, 326	МЛПЗ (I); переходы в дефектных SiO ₄ тетраэдрах (II)
384	382	383	377	384	384	Fe ³⁺ С3П (III)
439	439	439	434	438	437	Fe ³⁺ С3П (IV)
630 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)		Fe ³⁺ С3П (IV) Fe ²⁺ → Ti ⁴⁺ ИВПЗ (V)
877 (~790-960)	882 (~790-970)					Fe ³⁺ С3П (IV)
		(слаб.)	847(слаб.)			Fe ³⁺ С3П (IV) Fe ²⁺ С3П (IV)
				860 (~770-970)		Cr ²⁺ (VIII)
					700 (~620-780)	Cr ³⁺ С3П (VI, VII)

Примечание. С3П - спин-запрещённый переход (с изменением полного спина); МЛПЗ - металл-лигандные переходы с переносом заряда к иону O; I – [Mizuno et al, 2021]; II – [Qian et al, 2024]; III – [Burns, 1993]; IV – [Izawa, et al 2018]; V – [Stockton, Manson 1983]; VI – [Andrut, Wildner, 2001]; VII – [Ahadnejad et al, 2022]; VIII – [Scheetz, White, 1972].

Таблица Б.23. Полосы поглощения (нм) в спектрах диффузного отражения и их природа в гранатах Gros и Pyr в исходном состоянии и после отжига при 750 °C.

Pyr	Pyr после отжига	Gros	Gros после отжига	Природа полосы
244, 294, 327	244, 318	250, 266	250, 266	МЛПЗ (I); переходы в дефектных SiO ₄ тетраэдрах (II)
376		373		Fe ³⁺ С3П (III)
435	465	438	437	Fe ³⁺ С3П (IV)
500	500		506	Fe ²⁺ С3П (V-VI); Mn ²⁺ С3П (VII, III)

Примечание. I – [Mizuno et al, 2021]; II – [Qian et al, 2024]; III – [Burns, 1993]; IV – [Izawa, et al 2018]; (V) – [Burns, 1970]; VI – [Clark, 1957]; VII – [Schmetzter, Ottemann, 1979].

Таблица Б.24. Полосы поглощения (нм) в спектрах диффузного отражения и их природа в гранате Alm_1 в исходном состоянии, после отжига при 750 °C и в оксиде железа Fe₂O₃.

Alm_1, исходное состояние		Alm_1 после отжига		Оксид железа Fe ₂ O ₃	
Полоса поглощения	Природа полосы	Полоса поглощения	Природа полосы	Полоса поглощения	Природа полосы
287, 322	MЛП3 [I]	307	MЛП3 [I]		
		346	Fe ³⁺ VI C-3 [I]	346	Fe ³⁺ VI C-3 [I]
372	Fe ³⁺ VI C3П [II]	372	Fe ³⁺ VI C3П [II]		
428	Fe ²⁺ VIII C3П [III]	417	Fe ²⁺ VIII C3П [III]	417 (слабый)	Fe ²⁺ VIII C3П [III]
468	Fe ³⁺ VI C3П [IV]	459	Fe ²⁺ VIII + Fe ³⁺ VI → Fe ³⁺ VIII + Fe ²⁺ VI ИВП3 [V]	506 (слабый)	Fe ²⁺ VIII C3П [VI]
502, 539, 573	Fe ²⁺ VIII C3П [VI]	493, 532, 566	Fe ²⁺ VIII C3П [III]	544	Fe ³⁺ VI C3П [I]
622	Fe ³⁺ VI C3П [IV]	780, 813	Fe ³⁺ VI C3П [IV]	670, 811	Fe ³⁺ VI C3П [IV]
669, 700	Fe ²⁺ VIII C3П [III]	850	Fe ²⁺ VIII C3П [III]	856, 895 (слабые)	Fe ²⁺ VIII C3П [III]
1070	Fe ²⁺ VI C3П [VI]	1041 (слабые)	Fe ²⁺ VI C3П [VI]		

Примечание. ИВП3 - интровалентный переход с переносом заряда; I - согласно [Mizuno, Yao, 2021], II – [Burns, 1993], III – [Izawa et al., 2018], IV – [Manning, 1967], V – [Taran et al., 2007], VI – [Keppler, McCammon, 1996].