

С. М. СЕРГАЗИНА, Б. К. КАСЕНОВ, Е. С. МУСТАФИН, Ж. И. САГИНТАЕВА,
С. Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, М. А. АКУБАЕВА, Ш. Б. КАСЕНОВА,
Р. Ш. ЕРКАСОВ, Е. К. ЖУМАДИЛОВ

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТА $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$

Твердофазным способом из оксидов эрбия, железа (III) и карбоната магния синтезирован феррит состава $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$. Рентгенографическим методом установлено, что данный феррит кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами решеток: $a = 10,52$; $c = 15,18 \text{ \AA}$; $V^{\circ} = 1723,09 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}} = 107,69 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,03$; $\rho_{\text{пикн.}} = 5,97 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$.

Первые полупроводниковые материалы, нашедшие применение в промышленности, термочувствительные датчики и первые твердофазные лазеры являются сложными оксидами. Одними из таких материалов являются ферриты. Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Общий состав можно представить формулой $(\text{Me}_2^{\text{k}+}\text{O}^{2-})_{\text{k}/\text{m}2} (\text{Fe}_2^{\text{3}+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$, где Me – характеризующий металл; k – его валентность; m и n – целые числа. Большинство ферритов содержат в качестве аниона кислород. Однако известны ферриты, в которых кислород частично замещен фтором, хлором, серой, селеном, теллуrom и др. [1, 2]. Определенный интерес вызывают ферриты редкоземельных элементов, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами [1].

Развитие ферритовой промышленности выдвигает задачу поиска новых магнитных материалов и подобных им соединений. Большое внимание уделяется изучению кристаллической структуры ферритов, характера и энергии взаимодействия магнитоактивных ионов, выяснению механизма электропроводимости.

Определенный интерес вызывает получение двойных ферритов редкоземельных элементов (р.з.э.) щелочных и щелочноземельных металлов, у которых физико-химические характеристики превосходят не замещенные LnFeO_3 (Ln-лантаноид) [3–5].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является получение феррита состава $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ и изучение его рентгенографических свойств.

Исходными веществами для синтеза служили Er_2O_3 марки ос.ч., Fe_2O_3 и соответствующий

карбонат щелочноземельного металла квалификации ч.д.а. Стехиометрические количества исходных веществ, взвешенные с точностью до четвертого знака после запятой, рассчитаны в пересчете на конкретный конечный состав сложного оксида. Подготовленные навески тщательно перемешивались, перетирались и выдерживались при температуре 800°C в силитовой печи в течение 10 часов. Конечная высокотемпературная обработка проводилась при 1250°C в течение 20 часов. Для получения устойчивых при низкой температуре равновесных фаз проводили отжиг при 400°C в течение 20 часов. При всех указанных температурах смеси тщательно перемешивались.

Рентгеновскую съемку синтезированных соединений осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-2,0. Условия съемки: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Mn – фильтр, $U = 30 \text{ кВ}$, $J = 10 \text{ мА}$, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau = 5 \text{ с}$, интервал углов 2θ от 10 до 90° . Дифракционные максимумы оценивались по шкале сто баллов. Рентгенограмму порошка феррита индицировали методом гомологии. Гомологом являлся искаженный структурный тип перовскита [6]. По методике [7] определяли пикнометрическую плотность ферритов в стеклянном пикнометре объемом 1 мл . Индифферентной жидкостью служил толуол, так как он хорошо смачивает исследуемый материал, химически инертен по отношению к нему и обладает хорошей стабильностью плотности по отношению к изменению температуры. Плотность феррита измерялись 4–5 раз и данные усреднялись. Результаты индицирования рентгенограммы феррита приведены в таблице.

Индицирование рентгенограммы
феррита $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$

I/θ°	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
4	4,3060	539,3	202	534,5
26	3,8172	686,3	004	694,2
22	3,4206	854,66	130; 301	863,2; 855,5
17	3,0401	1082	005	1085
8	2,9603	1141	214	1141
18	2,7920	1283	313	1288
100	2,6907	1381	040	1374
40	2,6302	1445	400	1444
26	2,5312	1561	006	1562
1	2,4893	1614	331; 402	1628; 1617
1	2,4292	1694	412	1703
6	2,2708	1939	135; 206	1948; 1923
7	2,2500	1975	315; 333	1983; 1976
13	2,1633	2137	007; 404	2126; 2138
20	2,1070	2252	226; 431; 050	2266; 2260; 2256
4	2,0667	2341	036; 510	2334; 2342
17	1,9142	2729	513	2733
15	1,8973	2778	008	2778
10	1,8742	2847	054; 440	2841; 2818
18	1,8592	2893	253	2898
26	1,7093	3423	515; 533; 601	3426; 3419; 3422
2	1,6122	3576	163, 407	3572, 5570
3	1,6331	3749	346	3748
8	1,6133	3842	263	3843
9	1,5912	3949	129; 361; 604	3948; 3947; 3943
8	1,5698	4058	256; 631	4070; 4065
13	1,5392	4221	229; 408	4219; 4221
24	1,5310	4266	165	4267
12	1,4839	4541	265; 460	4537; 4535
11	1,4420	4809	606; 703	4810; 4811
1	1,4111	5022	158; 266; 370	5014; 5015; 5020
4	1,3727	5307	167; 429	5308; 5302
9	1,3489	5496	080	5496
2	1,3332	5626	465	5620
3	1,3159	5775	800	5775
4	1,2796	6107	1.3.11; 375	6113; 6105
3	1,2645	6254	813	6251
6	1,2581	6318	580; 726	6308; 6326
9	1,2242	6673	1.2.12; 125	6682; 6671
7	1,2174	6747	647	6748
5	1,2102	6828	3.3.11	6835
10	1,2019	6922	480	6940
7	1,1898	7064	084; 3.0.12	7058; 7060
4	1,1754	7238	834	7242
7	1,1400	7694	2.0.13; 4.0.12	7694; 7692

На основании рентгенографического исследования установлено, что синтезированный феррит кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами решетки: $a = 10,52$;

$c = 15,18 \text{ Å}$; $V^0 = 1723,09 \text{ Å}^3$, $Z = 16$; $V^0_{\text{эл.яч.}} = 107,69 \text{ Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,03$; $\rho_{\text{пикн.}} = 5,97 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$.
Корректность результатов индицирования феррита подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений параметра $10^4/d^2$, согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей, а также совпадением $V^0_{\text{эл.яч.}}$ феррита, вычисленного из суммы стехиометрических количеств $V^0_{\text{эл.яч.}}$ соответствующих оксидов Er^{3+} , Fe^{3+} и щелочного металла, с его опытным значением. Как было указано выше, исследуемый феррит кристаллизуется в структурном типе искаженного перовскита $RmZm$, где ионы Er^{3+} и Mg^{2+} находятся в центрах элементарных ячеек и имеют КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион Fe^{3+} с КЧ по кислороду, равное 6.

Таким образом, впервые синтезирован феррит состава $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$. Методом рентгенографического анализа определены типы сингонии и параметры кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лютюк Л. М. Химия и технология ферритов Л.: Химия, 1983. 256 с.
2. Ферриты / Под ред. Такэи Такэси. М.: Металлургия, 1964. 194 с.
3. Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Едильбаева С., Толоконников Е.Г. Синтез и калориметрия ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me-Mg, Ca, Sr, Ba) // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 107-111.
4. Мустафин Е.С., Толоконников Е.Г., Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Жумадилов Е.К. Синтез и электрические свойства соединений NdMFe_2O_5 (M-Li, Na, K, Cs) // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 2. С. 241-245.
5. Касенов Б.К., Толоконников Е.Г., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Давренбеков, Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Синтез ферритов $\text{YbSrFe}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbBaFe}_2\text{O}_{5,5}$, их рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 3. С. 416-422.
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ. 1969. 232 с.
7. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз. 1959. 191 с.

УДК 621.386.8+546.65:72+549.73

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда Поступила 12.03.09г.