

УДК 546.611(098.8)

К. Г. АСЛАНЯН, В. Б. МУРАДЯН

## К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ НЕКОТОРЫХ ГРАНАТОВ

В статье приведены результаты исследований по синтезу некоторых редкоземельных гранатов, в частности алюмо-иттриевого, железо-иттриевого и галлий-гадолиниевого, методом окисления хлоридных расплавов. «Сжигание» расплавов  $K_3YCl_6-K_3AlCl_4$ ,  $K_3YCl_6-KFeCl_4$  и  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  осуществляется при температуре 850—1050°C в корундовом реакторе с образованием поликристаллических гранатов  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Приведены рентгенометрические и кристаллооптические данные синтезированных гранатов, а также показана возможность регуляции дисперсного состава продукта.

В связи с применением гранатов в качестве ферромагнетиков и активных элементов в оптических квантовых генераторах, в последние годы появились многочисленные работы по синтезу гранатов, особенно редкоземельных [2—6].

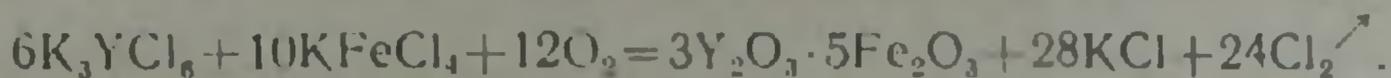
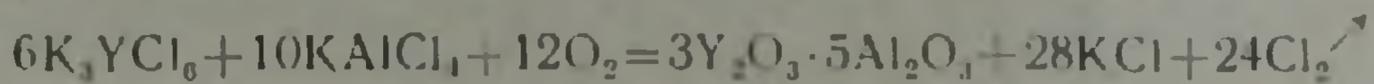
Наряду с известными методами синтеза окисных композиционных соединений, таких, как получение сложных окислов путем термообработки исходных окислов при высоких температурах, выпаривание и прокаливание стехиометрических смесей растворов солей, соосаждение гидроокисей аммиаком с дальнейшей термообработкой осадка и др. в настоящее время изыскиваются новые способы, обеспечивающие однородность продукта, воспроизводимость свойств, а также регуляция дисперсного состава получаемого материала [7—10].

*Алюмо-иттриевые и железо-иттриевые гранаты.* Для исследований использовались безводные хлориды алюминия, иттрия, железа и калия. Расплавы готовились в кварцевых реакторах и хранились в запаянных стеклянных ампулах. Приготовление комплексных хлоридных соединений осуществлялось по реакции:



«Сжигание» расплавленных хлоридов систем  $KAlCl_4-K_3YCl_6$  и  $KFeCl_4-K_3YCl_6$  осуществлялось в корундовом реакторе при температуре 850—1000°C в токе кислорода, который подавался из баллона со скоростью 15 л/час на 100 г расплавленной смеси. На рис. 1 показана схема лабораторной установки для «сжигания» расплавленных хлоридов в токе кислорода.

Для получения алюмо-иттриевого (АИГ) и железо-иттриевого гранатов (ЖИГ) составов  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  и  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ , хлоралюминат калия  $KAlCl_4$  и хлориттрат калия  $K_3YCl_6$ , (или хлорферриат калия  $KFeCl_4$  и хлориттрат калия) берут в стехиометрических количествах. Процесс окисления смеси хлоридов протекает по реакции:



После завершения опыта расплав охлаждается, и образующийся осадок промывается от  $KCl$  теплой, дистиллированной водой и высушивается.

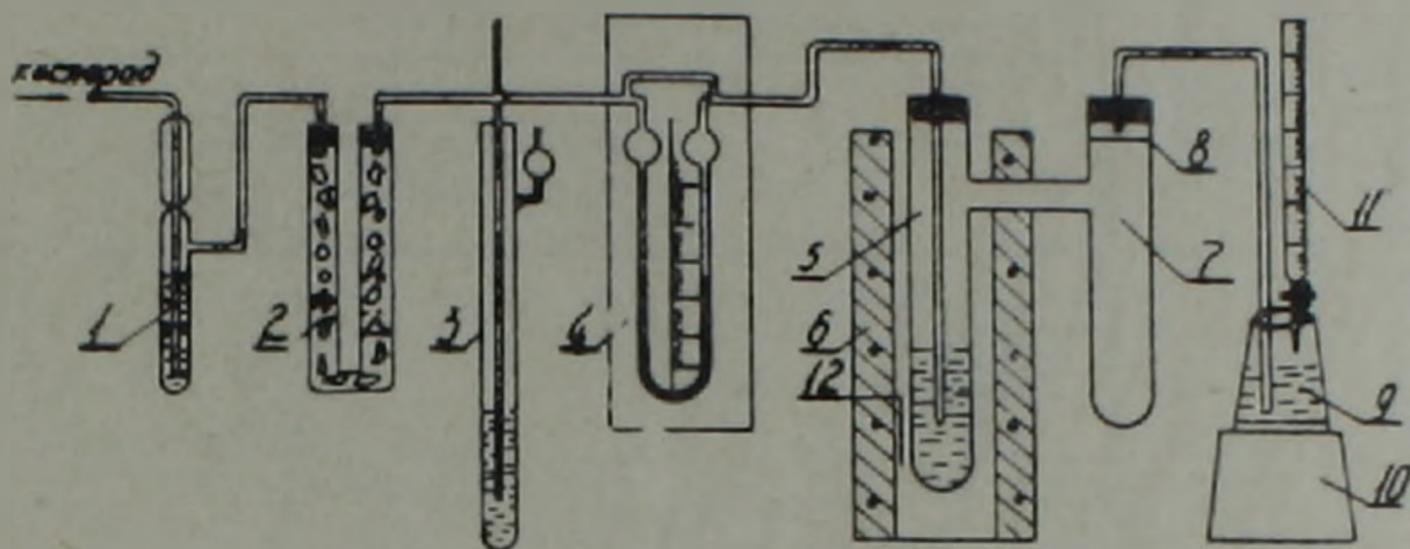


Рис. 1. Схема лабораторной установки для «сжигания» расплавленных хлоридов. 1. Дрексель с  $H_2SO_4$ . 2. Трубка с  $CaCl_2$ . 3. Моностаб. 4. Реометр. 5. Реактор. 6. Нагреватель. 7. Конденсатор. 8. Фильтр. 9. Раствор  $KI$ . 10. Магнитная мешалка. 11. Бюретка титрования. 12. ППР термопара.

В табл. 1 приводятся данные зависимости скорости реакции «сжигания» расплавов  $KAlCl_4-K_3YCl_6$  и  $KFeCl_4-K_3YCl_6$  от температуры. Образование твердого осадка в расплаве в течение реакции рассчитано по количеству выделившегося хлор газа. Хлор определялся йодометрически, методом титрования 5%-ного раствора йодистого калия 1 N раствором тиосульфата натрия.

Как видно из таблицы, скорость реакции «сжигания» в солевых системах  $KAlCl_4-K_3YCl_6$  и  $KFeCl_4-K_3YCl_6$  возрастает с увеличением температуры от 850 до 1000°C и несколько выше в расплаве хлоралюмината калия по сравнению с расплавом хлорферриата калия. Полученные кристаллические осадки АИГ и ЖИГ подверглись рентгенометрическому, кристаллооптическому и спектральному анализам.

Кристаллы АИГ под микроскопом бесцветны, прозрачны с высоким рельефом и алмазным блеском. Октаэдрические и додекаэдрические кристаллы изотропны с показателем преломления  $N=1,820$ . Размеры кристаллов 8—10 мкм. Результаты хим. анализа (вес. %):  $Y_2O_3=57,1$ ,  $Al_2O_3=42,9$ .

Спектральный анализ показал содержание примесей:  $Fe=0,001\%$ ,  $Mn=0,001\%$ ,  $Mg=0,003-0,01\%$ ,  $Na(K)$  не/обн.  $Si=0,003\%$ . Рентгенометрические данные приводятся в табл. 2.

Кристаллы ЖИГ ярко-коричневого цвета, под микроскопом бесцветные, прозрачные с высоким рельефом и стеклянным блеском. Двупреломление отсутствует. Размеры октаэдрических и додекаэдрических кристаллов 5—10 мкм с показателем светопреломления  $N=1,812$ . Результаты хим. анализа (вес. %):  $Y_2O_3=45,9$ ,  $Fe_2O_3=54,1$ . Такое соотношение окислов соответствует составу  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ). Спектральный анализ показал содержание примесей:  $Mg=0,003-0,01\%$ ,  $Cr=0,0005\%$ ,  $Mn=0,001\%$ ,  $Si=0,003\%$ ,  $Na$  (К) не/обн.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции „сжигания“ расплавов  $KAlCl_4-K_3YCl_6$  и  $KFeCl_4-K_3YCl_6$  от температуры  
Условия опыта: масса расплава 100 г, расход кислорода 15 л час, продолжительность 60 мин.

№№ п/п	Температура, °С	Образование гранатов, мг/мин	
		расплав АИГ, $KAlCl_4-K_3YCl_6$	расплав ЖИГ, $KFeCl_4-K_3YCl_6$
1	850	5,5	5,1
2	900	16,1	12,4
3	950	27,6	22,2
4	1000	40,9	31,7

Таблица 2

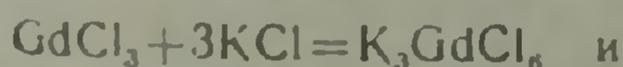
Порошковые рентгенограммы АИГ и ЖИГ Fe—антикатод, Mn—фильтр.

№№ п/п	АИГ		ЖИГ		№№ п/п	АИГ		ЖИГ	
	J	d/n	J	d/n		J	d/n	J	d/n
1	4	3,430	2	3,380	13	2	1,049	1	1,486
2	7	2,805	2	2,746	14			2	1,435
3	9	2,552	10	2,672	15			4	1,345
4	2	2,163	3	2,602	16			2	1,259
5	5	1,997	2	2,554	17			3	1,199
6	3	1,754	2	2,086	18			3	1,188
7	3	1,723	5	1,900	19			2	1,149
8	8	1,583	3	1,883	20			2	1,138
9	1	1,227	3	1,561	21			3	1,08
10	2	1,268	3	1,589	22			4	1,081
11	1	1,227	3	1,561	23			4	1,026
12	2	1,060	8	1,530	24			7	1,010

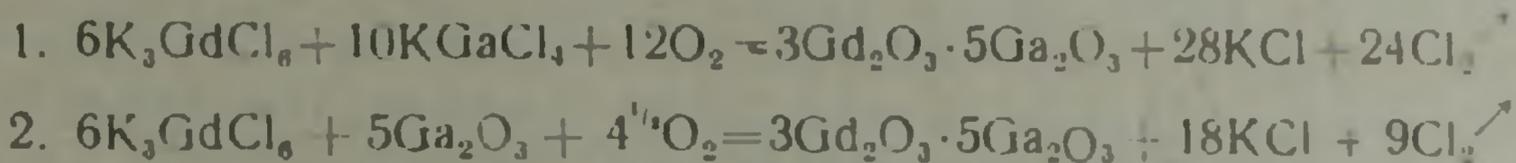
Галлий-гадолиниевые гранаты. Поликристаллический осадок этого граната размерами частиц до 100 мкм может быть получен описанным способом и с успехом применен при выращивании монокристаллов.

Лабораторная установка и методика проведения эксперимента аналогичны вышеописанным.

Гексахлоргадолинат и тетрахлоргаллат калия получают путем взаимодействия исходных хлоридов в кварцевом реакторе при температуре 700—750°C по реакции:



Окисление смеси хлоридного расплава  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  происходит при температуре 950—1050°C при расходе газообразного кислорода 10—15 л/час на 100 г расплавленной смеси. В качестве галлийсодержащего компонента, кроме  $KGaCl_4$ , была использована также окись галлия  $Ga_2O_3$ , применение которой благоприятствует значительному росту кристаллов. Образование галлий-гадолиниевого граната можно представить следующими реакциями:



В табл. 3 приведены данные зависимости скорости реакции «сжигания»  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  и  $K_3GdCl_6-Ga_2O_3$  от температуры.

Таблица 3

Зависимость скорости реакции «сжигания» в расплавах  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  и  $K_3GdCl_6-Ga_2O_3$  от температуры  
Условия опыта: масса расплава 100 г, расход кислорода 10—15 л/час, продолжительность 60 мин.

№№ п/п	Температура, °С	Образование $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ , мг/мин	
		с применением $KGaCl_4$	с применением $Ga_2O_3$
1	950	18,7	7,6
2	980	39,6	14,2
3	1020	75,0	20,5
4	1050	140,2	38,1

Из таблицы следует, что скорость реакции «сжигания» в расплавах  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  и  $K_3GdCl_6-Ga_2O_3$  возрастает с температурой и примерно в 3—4 раза выше при использовании  $KGaCl_4$  взамен  $Ga_2O_3$ . Однако, факт образования более крупных кристаллов в расплаве  $K_3GdCl_6-Ga_2O_3$ , по-видимому, следует объяснить структурными особенностями составляющих компонентов хлоридного расплава.

Можно допустить, что при «сжигании»  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  при некоторой температуре в многочисленных точках расплава образуются ассоциации комплексных ионов, находящиеся в данных термодинамических условиях в равновесии с расплавом. Комплексные ионы представляют собой образования, способные в определенных уровнях энергии активации частиц самопроизвольно присовокупиться и образовать центры кристаллизации. При достаточно высоких температурах, обеспечивающих процесс образования зародышей и рост кристаллов, прекращается дальнейшее образование новых центров кристаллизации, и активные молекулы и комплексные ионы скорее попадают на поверхность растущего кристалла, чем образуют новые самостоятельные зародыши. В этом случае образуется поликристаллический, монодисперсный продукт размером частиц 35—40 мкм.

При «сжигании» расплава  $K_3GdCl_6-Ga_2O_3$ , тонкодисперсные частицы окиси галлия быстро распадаются в солевом расплаве и становятся как бы центрами кристаллизации. В дальнейшем, комплексные ионы скорее идут на такие центры, чем образуют новые, вследствие чего кристаллы растут до размеров 100—150 мкм.

Полученный кристаллический осадок галлий—гадолиниевого граната лимонно-желтого цвета под микроскопом проявляет оптическую изотропность. Форма кристаллов додекаэдрическая (характерная форма всех гранатов). Прозрачные кристаллы размером от 40 до 150 мкм имеют алмазный блеск с очень высоким рельефом. Показатель светопреломления  $N=1,982$ . Результаты хим. анализа (вес. %):  $Ga_2O_3=46,33$ ,  $Gd_2O_3=53,66$ . Такое соотношение окислов соответствует составу  $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$  или  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Спектральный анализ показал содержание примесей:  $Fe=0,001-0,003\%$ ,  $Mg=0,003-0,01\%$ ,  $Mn=0,001\%$ ,  $Na(K)$ —не/обн.. Рентгенометрические исследования полученных кристаллов показали, что данное соединение принадлежит кубической сингонии со структурой граната. В табл. 4 приводятся данные межплоскостных расстояний  $Gd_3Ga_5O_{12}$ .

Таблица 4

Порошковая рентгенограмма  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , Fe-антикатод, Mn-фильтр

№№ л/п	J	d/n	№№ л/п	J	d/n	№№ л/п	J	d/n
1	3	4,940	10	8	1,708	19	9	1,150
2	3	3,270	11	8	1,645	20	6	1,132
3	5	3,057	12	4	1,540	21	1	1,102
4	10	2,733	13	4	1,380	22	5	1,094
5	7	2,500	14	8	1,346	23	1	1,060
6	1	2,408	15	4	1,316	24	4	1,032
7	4	2,243	16	2	1,275	25	5	1,012
8	5	1,994	17	2	1,212	26	7	1,004
9	6	1,776	18	2	1,178	27	1	0,985

### Выводы

Приведены результаты физико-химических исследований по обоснованию нового метода получения синтетических гранатов, в частности редкоземельных, имеющих широкое применение в новой технике. Рассмотрены вопросы скорости реакции образования поликристаллических редкоземельных гранатов, таких, как алюмо-иттриевые, железо-иттриевые и галлий—гадолиниевые из солевых расплавов  $K_3YCl_6-KAlCl_4$ ,  $K_3YCl_6-KFeCl_4$  и  $K_3GdCl_6-KGaCl_4$  путем «сжигания» расплавленных хлоридов в токе кислорода при температуре 850—1050°C.

Изучено влияние ряда факторов на условия кристаллизации редкоземельных гранатов из расплавов стехиометрических составов с образованием кристаллических осадков  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ,  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  и  $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$  с различной степенью дисперсности кристаллов.

Показана возможность регуляции дисперсного состава получаемого продукта в диапазоне от 5 до 100 и более микрон, а также получения гомогенного продукта с воспроизводимыми свойствами.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 8.X.1979.

Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

## ՈՐՈՇ ԵՒՆԱՔԱՐԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՐՑԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում քննարկվում են որոշ նոնաքարերի, մասնավորապես ալյումա-իտրիումային, երկաթ-իտրիումային և գալիում-գադոլինիումային նոնաքարերի սինթեզին վերաբերող հարցեր: Սինթեզը կատարվում է բյուրեղային հալոցքների օքսիդացման հղանակով թթվածնի առկայության պայմաններում:  $K_3YCl_6 - KAlCl_4$ ,  $K_3YCl_6 - KFeCl_4$ , և  $K_3GdCl_6 - KGaCl_4$  հալոցքների «այրումը» իրագործվում է  $850-1050^\circ$ -ում կորունդային փորձանոթներում, որոնցում ստացվում են  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$  և  $Gd_3Ga_5O_{12}$  նոնաքարերի բաղադրարկները:

Ի հրված են նշված նոնաքարերի ռենտգենամետրիկ և բյուրեղաօպտիկական տվյալներ, ինչպես նաև ցույց է տրված ստացվող բաղադրարկների շափերի կարգավորման հնարավորությունը բավականին լայն սահմաններում:

K. G. ASLANIAN, V. B. MURADIAN

## ON THE SYNTHESIS OF SOME GARNETS

### Abstract

Investigation results on the synthesis of some rare-earth garnets such as aluminium-yttrium, iron-yttrium, and gallium-gadolinium ones are brought by method of chloride melts' oxidation. The  $K_3YCl_6 - KAlCl_4$ ,  $K_3YCl_6 - KFeCl_4$ , and  $K_3GdCl_6 - KGaCl_4$  melts' „burning“ is realized at  $850' - 1050$  C temperature in the corundum reactor where the  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$  and  $Gd_3Ga_5O_{12}$  polycrystalline garnets are generated.

The roentgenometrical and crystallooptical data of synthesized garnets are brought and the possibility of the product's dispersed composition regulation is shown.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Асланян К. Г., Елфимов И. И., Наджарян А. К. Способ получения алкмо-иттриевого граната. Авт. свид. СССР, № 544614, 1977.

2. Багдасаров Х. С. Выращивание монокристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$ . Журн. «Кристаллография», 1, 3, 358, 1967.
3. Багдасаров Х. С. Спектроскопия стимулированного излучения кристаллов  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . ДАН СССР, 216, 1018, 1974.
4. Белов К. П. Граниты редкоземельных элементов. Журн. «Кристаллография», 7, вып. 2, 242, 1962.
5. Белов К. П. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. «Наука», М., 1965.
6. Воронько Ю. К., Каминский А. А., Осико В. В. Спектроскопические свойства кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$ . ЖЭТФ, 49, 420, 1965.
7. Зверев Г. М. Кристаллы ИАГ. ЖЭТФ, 57, (3) 9, 794, 1969.
8. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. «Наука», М., 1975.
9. Arsenev P. A. Свойства кристаллов алюмо-итриевого граната. Phys. Status Solidi (a) 15, 1, K 71, 1973.
10. Geusic J., Marcos H. Получение иттрий-алюминиевого граната. Appl. Phys. Lett. 10, 182, 1964.
11. Marezio M., Romeika J. Синтез  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Inorg. Chem. 7, 1337, 1968.