

УДК 621.762.244'78-977:546.643'723-31

О.З.Янчевский^{1*}, О.И.Вьюнов¹, М.А.Попов²

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ С СОВМЕСТНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ АЛЮМИНИЕМ И МАРГАНЦЕМ

¹ Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И. Вернадского, просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: yanholz@gmail.com

Методом последовательного осаждения из водных растворов синтезированы серии порошков сложных гранатов, отвечающие составам $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x = 0.10; 0.15; 0.20$) и $Y_3Fe_5O_{12}$. Установлены температурные режимы образования однофазных гранатов и спекания керамики, влияние x на структуру материала, магнитные свойства и СВЧ-характеристики.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ферриты, железо-иттриевый гранат, осаждение, ферромагнитный резонанс, сверхвысокие частоты.

ВВЕДЕНИЕ. Относящийся к ферримагнитным диэлектрикам железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ благодаря низким диэлектрическим потерям, узкой ширине линии ферромагнитного резонанса (ФМР) применяется в радиоустройствах, построенных на принципах использования цилиндрических магнитных доменов или ферромагнитного резонанса [1–3]. Для ферритов в приборах нерезонансного типа (запирающих фазовращателях, фазовых смесителях и т.п.) [4] важны высокая остаточная магнитная индукция, количественно характеризующаяся коэффициентом прямоугловальности петли гистерезиса $K_{пр} = B_r/M_S$, где B_r — остаточная индукция; M_S — намагниченность насыщения. Так, для сантиметрового диапазона радиоволн (в спутниковых системах связи фазированных антенных решеток радарных систем) для ферритовых гранатов необходимы $K_{пр} \geq 0.85$ с очень малой коэрцитивной силой ($H_C = 1$ Э) [5, 6]. Согласно теории Нееля ферримагнитных подрешеток [7], в структуре граната с пространственной группой $Ia3d$ замещения в позициях Fe^{3+} (16d-октаэдрических и 24a-тетраэдрических) ионами других металлов влияют на сверхобменное взаимодействие ионов и,

следовательно, на магнитные характеристики.

Замещения в системе $Y_3Al_yFe_{5-y}O_{12}$ исследовались в работах [8, 9]. Хотя немагнитный ион Al^{3+} уменьшал намагниченность насыщения и понижал температуру Кюри, в области $y = 0.6–0.7$ твердого раствора $Y_3Fe_{5-y}Al_yO_{12}$, при $y = 0.75$ величина M_S почти не менялась [10–12], а H_C — сохранялась и даже демонстрировала слабую тенденцию к возрастанию [13]. Введение ионов марганца в соединение $Y_3Fe_5O_{12}$ понижает его удельное электросопротивление, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, что обусловлено наличием разновалентных состояний и свойств ионов марганца и железа. С увеличением содержания марганца уменьшается ширина линии ФМР, повышаются прямоугловальность петли гистерезиса, остаточная магнитная индукция и намагниченность насыщения [14–16]. В работе [17] показано, что до $x \leq 0.09$ в системе $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ ионы марганца занимают только октаэдрические позиции. Авторами работы [18] установлено, что при совместном замещении позиций Fe^{3+} ионами Al^{3+} и Mn^{3+} керамика состава $Y_3(Fe_{4.17}Mn_{0.13}Al_{0.70})O_{12}$ имеет высокие характеристики

ки для использования в диапазоне 2–4 ГГц: $K_{\text{пр}} = 0.86$; $H_C = 0.45$ Э. Таким образом, совместные Mn-, Al-замещения в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ весьма перспективны для улучшения магнитных и резонансных характеристик, однако авторы работы [18] не изучили оптимальный концентрационный диапазон допирования этими элементами. Поэтому целью данной работы было установление оптимальной концентрационной области совместного допирования железо-иттриевого граната ионами Al^{3+} и Mn^{3+} в системе $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x-y}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{O}_{12}$, исследование его структуры и электрофизических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования были выбраны три серии номинальных составов гранатов с переменным содержанием марганца и иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.40-x}\text{Al}_{0.60}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 1($x = 0.10$), 2($x = 0.15$), 3($x = 0.20$); $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.35-x}\text{Al}_{0.65}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 4($x = 0.10$), 5($x = 0.15$), 6($x = 0.20$); $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.30-x}\text{Al}_{0.70}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 7($x = 0.10$), 8($x = 0.15$), 9($x = 0.20$) и недопированный гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (10). Получали серии гранатов методом осаждения из растворов, исходными реагентами были водные растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ч.). Чтобы полностью исключить загрязнение материала ионами щелочных металлов, в качестве осадителей использовали NH_4OH (х.ч.) и NH_4HCO_3 (ч.д.а.). Поскольку pH осаждения гидроксидов металлов значительно отличаются, а осадки при совместном осаждении могут сильно агрегироваться и плохо отмываться, осаждение разделяли на два этапа. Сначала при pH 5.0–5.2 осаждали ионы Fe^{3+} и Al^{3+} до соответствующих гидратированных оксидов раствором NH_4OH . Затем pH суспензии поднимали до 8.8–9.0 и осаждали на нее ионы Y^{3+} и Mn^{2+} смесью растворов NH_4OH и NH_4HCO_3 в виде карбонатов. Полученные осадки тщательно отмывали дистиллированной водой до удаления следов NH_4NO_3 и высушивали при 90–100 °С. Термообработку порошков осуществляли в интервале температур 700–1100 °С в течение 2 ч. Синтезированные порошки гранатов подвергали мокрому помолу в агатовом барабане в течение 4 ч. В высушенную шихту добавляли связующее — 5 %-й водный раствор поливинилового спирта, прессовали заго-

товки диаметром 6 мм и толщиной 4–5 мм под давлением 150 МПа. Керамику спекали при 1400–1440 °С 4 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). В качестве внешних стандартов применяли сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [19]. Для качественного РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвельда. Элементный состав полученных образцов исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на основе сканирующего электронного микроскопа SEC, модель SNE45 OOM, токопроводящее покрытие на поверхности образца создавали путем насыщения атомов углерода. Добротность керамических образцов измеряли в волноводе в диапазоне 812 ГГц; положение резонатора относительно боковых стенок волновода могло варьироваться для получения большего коэффициента связи с исследуемой модой. Для магнитных исследований применяли вибрационный магнитометр модели 7404 VSM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как показали данные РФА, полностью однофазный твердый раствор со структурой граната, пр.гр. $\text{Ia}\bar{3}d$ (рис. 1) образуется при температуре термообработки ≥ 1000 °С. При более низких температурах (800–950 °С) фазе граната сопутствуют следы фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит). Причиной относительно высоких температур образования твердого раствора со структурой граната в условиях осаждения могут быть различные температурные диапазоны термолитиза составляющих прекурсора. Так, образовавшийся при разложении $\alpha\text{-FeOOH}$ (350–400 °С) [20] гематит к моменту разложения оксикарбоната иттрия — $\text{YO}_{1.1}(\text{CO}_3)_{0.40}$ (600–650 °С) [21] теряет химическую активность. В ранних работах по исследованию $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [22] отмечается, что даже незначительные отклонения от стехиометрии по катионам приводят к появлению, помимо фазы со структурой граната, побочных фаз — ортоферрита иттрия YFeO_3 (при дефиците железа) или гематита (при дефиците иттрия), однако в наших исследованиях следы

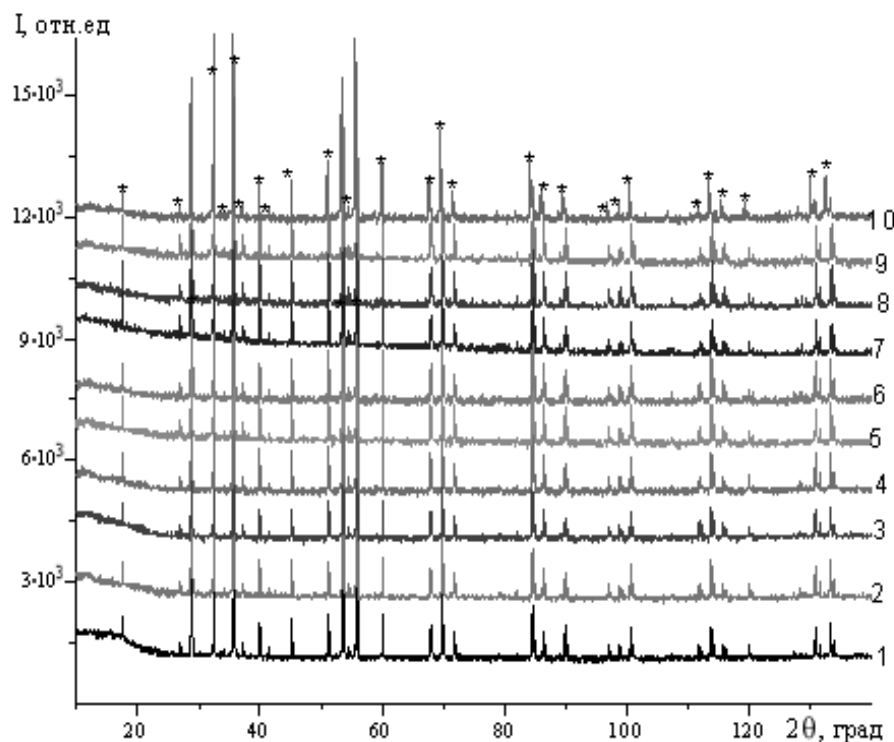


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов керамики, спеченной при 1440 °С: $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.30}Mn_{0.10}O_{12}$ (1), $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$ (2), $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.20}Mn_{0.20}O_{12}$ (3), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.25}Mn_{0.10}O_{12}$ (4), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$ (5), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (6), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.20}Mn_{0.10}O_{12}$ (7), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (8), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.10}Mn_{0.20}O_{12}$ (9) и $Y_3Fe_5O_{12}$ (10); * — отмечены рефлексы фазы граната.

α - Fe_2O_3 исчезают после термической обработки при ≥ 1000 °С.

Результаты исследования структурных параметров поликристаллических образцов гранатов методом Ритвельда представлены в табл. 1. В качестве исходных параметров структуры

использовали приведенные в работе [22]. Как видно из таблицы, для каждой из трех исследуемых систем — $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$ (1–3), $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$ (4–6), $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ (7–9)

замена ионов железа на ионы марганца проходит через минимум объема элементарной ячейки при $x = 0.15$. Можно предположить, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0.15$ преобладают замещения высокоспинового (MS) иона Fe^{3+} ($R_{Fe^{3+}} = 0.645$ Å) на низкоспиновый (LS) ион Mn^{3+} ($R = 0.580$ Å) [23], с меньшим ионным радиусом. С дальнейшим повышением уровней замещения железа марганцем ($0.15 < x \leq 0.20$) в октаэдрических позициях появляются ионы Mn^{2+} с большим ионным радиусом ($R_{Mn^{2+}} = 0.670$ Å (LS), 0.830 Å (MS) [24]), что приводит к

возрастанию параметров элементарной ячейки в соединениях: $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$.

Исследования по влиянию температуры спекания на кажущуюся плотность спеченных образцов (рис. 2) показало, что повышение темпе-

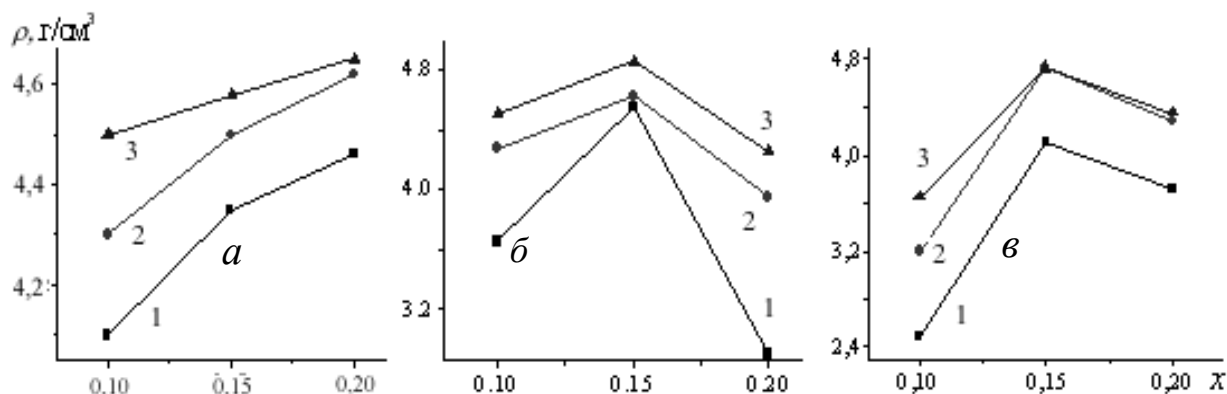


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности керамики $Y_3Fe_{5-x-y}Mn_xAl_yO_{12}$ от состава и температуры спекания: 1 — 1400; 2 — 1420; 3 — 1440 °С; $y = 0.6$ (а), 0.65 (б), 0.70 (в).

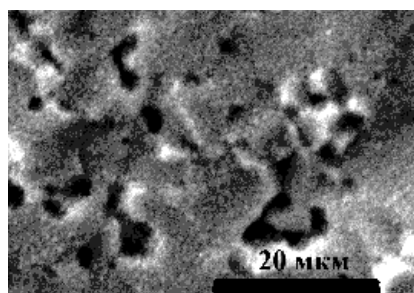
Т а б л и ц а 1

Структурные параметры поликристаллических образцов 1–10, установленные методом Ритвельда

Пара- метры	$Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$			$Y_3Fe_5O_{12}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Параметры элементарной ячейки										
$a, \text{\AA}$	12.3398(1)	12.3392(1)	12.3395(1)	12.3377(1)	12.3362(1)	12.3393(1)	12.3341(1)	12.3332(1)	12.3334(1)	12.3749(1)
$V, \text{\AA}^3$	1878.97(3)	1878.70(3)	1878.88(3)	1878.01(3)	1877.35(3)	1878.75(3)	1876.37(3)	1875.97(3)	1876.07(3)	1895.07(2)
Координаты O^{2-}										
$O, x/a$	-0.0278(5)	-0.0297(5)	-0.0286(7)	-0.0302(5)	-0.0321(5)	-0.0293(5)	-0.0289(5)	-0.0305(5)	-0.0311(4)	-0.0294(5)
$O, y/b$	0.0593(5)	0.0608(5)	0.0600(6)	0.0612(5)	0.0598(5)	0.0588(5)	0.0565(5)	0.0602(5)	0.0590(5)	0.0600(5)
$O, z/c$	0.1536(7)	0.1537(7)	0.1500(9)	0.1496(9)	0.1469(9)	0.1517(8)	0.1517(8)	0.1512(7)	0.1479(9)	0.1500(8)
Заселенность c -позиций (Y^{3+})										
Y	0.248(5)	0.249(4)	0.248(6)	0.250(5)	0.250(6)	0.248(4)	0.248(4)	0.248(5)	0.247(4)	0.248(4)
Заселенность d -позиций ($Fe^{3+} + Al^{3+}$)										
Fe1	0.203(1)	0.202(1)	0.198(2)	0.200(1)	0.201(1)	0.199(1)	0.196(1)	0.197(1)	0.191(1)	0.248(6)
Al	0.050(0)	0.050(0)	0.050(2)	0.053(2)	0.054(2)	0.054(2)	0.057(2)	0.057(2)	0.058(2)	
Заселенность a -позиций ($Fe^{3+} + Mn^{3+, 2+}$)										
Fe2	0.153(1)	0.151(1)	0.150(2)	0.158(1)	0.147(1)	0.151(1)	0.152(1)	0.147(1)	0.149(1)	0.166(4)
Mn	0.008(1)	0.013(0)	0.017(0)	0.008(0)	0.013(0)	0.017(0)	0.008(0)	0.013(0)	0.017(0)	
Фактор достоверности										
$R_p, \%$	18.9	11.1	16.2	11.5	10.0	8.91	8.20	9.44	8.44	9.59
$R_{wp}, \%$	25.2	18.3	22.1	18.2	16.3	15.4	15.9	16.4	14.0	16.6

П р и м е ч а н и я. Параметры атомов в элементарной ячейке $Ia\bar{3}d$ (230): Y (24c) $1/4$ 0 $1/4$, Fe1, Al (24d) $3/4$ 0 $1/4$, Fe2, Mn (16a) 0 0 0 , O (96h) x y z ; $T_{сп} = 144^\circ\text{C}$.

ратуры спекания от 1400 до 1440°C приводит к монотонному увеличению плотности керамических образцов. Кажущаяся плотность нелегированной керамики $Y_3Fe_5O_{12}$ (образец 10) достигала максимальной величины (95 %) при $T_{сп} = 1420^\circ\text{C}$, снижаясь с дальнейшим повышением температуры и ростом кристаллитов. В то же время в $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$, в зависимости от содержания алюминия, максимальная плотность (и, соответственно, лучшие магнитные свойства) достигаются при различных степенях допирования ионами марганца. Наибольшая кажущаяся плотность (94–95 % от теоретической) была у керамических образцов с наиболее высоким содержанием марганца ($x = 0.2$) — для $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.40-x}Mn_xO_{12}$ и промежуточным ($x = 0.15$) — для $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.35-x}Mn_xO_{12}$, $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.30-x}Mn_xO_{12}$. Микроструктура спе-

Рис. 3. Микрофотография керамики $Y_3Fe_5O_{12}$.

ченной при 1440°C керамики нелегированного $Y_3Fe_5O_{12}$ характеризуется крупными сросшимися зернами со средними размерами 4–10 мкм (рис. 3). Таким образом, при выбранных условиях синтеза $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ оптимальная температура спекания керамики не должна превышать 1420°C .

Таблица 2

Содержание элементов (% мас./% ат.) в образцах номинального состава $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$ (2), $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$ (5), $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$ (8), $Y_3Fe_5O_{12}$ (10) на основании EDX-анализа

Образец	C	O	Fe	Y	Al	Mn	Si	La
2	27.92/53.62	19.30/27.79	23.50/9.69	26.37/6.83	1.63/1.39	0.81/0.34	0.42/0.34	<0.03/<0.01
5	27.93/53.63	19.18/27.62	23.45/9.68	26.46/6.86	1.77/1.52	0.81/0.34	0.42/0.34	<0.03/<0.01
8	27.60/53.05	19.52/28.14	23.23/9.60	26.58/6.90	1.86/1.59	0.82/0.35	0.45/0.37	<0.03/<0.01
10	27.27/53.55	18.73/27.58	27.51/11.61	26.02/6.89	—	—	0.72/0.93	<0.03/<0.01

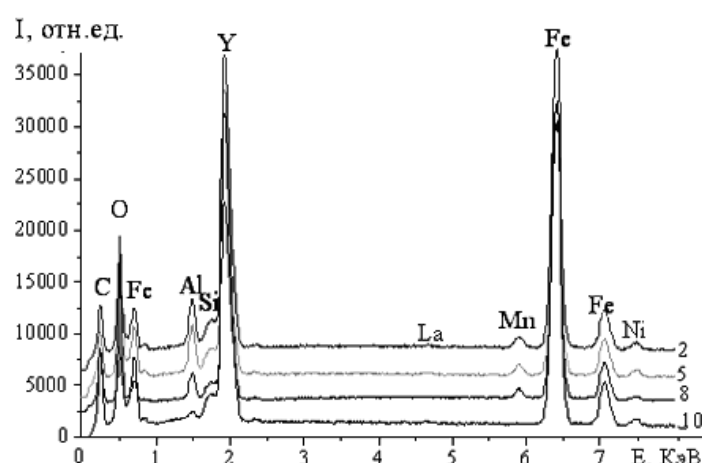
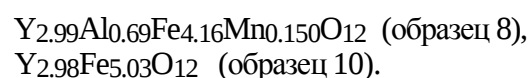
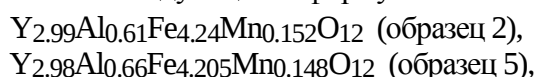


Рис. 4. Спектры EDX образцов керамики: 2 — $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.25}Mn_{0.15}O_{12}$; 5 — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.20}Mn_{0.15}O_{12}$; 8 — $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.15}Mn_{0.15}O_{12}$; 10 — $Y_3Fe_5O_{12}$.

Результаты EDX-исследований образцов керамики составов 2, 5, 8 и 10 (с наиболее высокой плотностью в каждой из исследуемых серий) представлены на рис. 4 и в табл. 2. Из рисунка видно, что спектры всех образцов содержат следовое количество лантана как примесь в исходном $Y(NO_3)_3$. Причиной же появления кремния в материале (до 0.5 % мас.) может быть истирание агатовых шаров на этапах размолла порошков граната. Следовательно, способы дезинтеграции материалов, полученных “мокрыми” методами, нуждаются в оптимизации. EDX-исследования подтвердили, что реальное соотношение катионов близко к заданному химическому составу (табл. 2) и описывается следующими формулами:



Результаты измерений полевой зависимости удельной намагниченности насыщения керамических образцов приведены на рис. 5. У легированных образцов гранатов величины намагниченности насыщения меньше по сравнению с $Y_3Fe_5O_{12}$ (12 — 16.5 против 28 Гс·см³/г), однако проявляют большую чувствительность к магнитному полю. Эти результаты согласуются с данными работы [24]. Для выбранных концентрационных диапазонов алюминия ($0.60 \leq x \leq 0.70$) системы $Y_3Fe_{5-x}Al_xMn_xO_{12}$ наибольшие значения намагниченности и чувствительности к полю отмечаются при промежуточных концентрациях марганца,

когда ион Mn^{3+} находится еще в низкоспиновом состоянии LS ($x = 0.15$). Это совпадает также и с максимальными значениями плотности керамики. В то же время величины остаточной намагниченности и коэрцитивная сила всех образцов незначительны и типичны для магнито-мягких материалов. Так, для образца 5 $H_C = 0.76$ Гс и $B_r = 0.04$ Гс·см³/г, следовательно, $K_{пр} \approx 0.003$ (рис. 6). Принимая во внимание, что для измерений образцов используемое соотношение диаметр образца/толщина ≈ 1 , величины B_r и $K_{пр}$ могут быть занижены в 2–3 раза. У всех образцов на частотах 9.3–9.4 ГГц наблюдались весьма широкие (с ΔH от 100 до 450 Э) кривые поглощения электромагнитной энергии при ФМР (табл. 3). Основной вклад в уширение линии ФМР могут вносить статические и магнитные неоднородности: поры, неупорядоченное распределение магнитных и не-

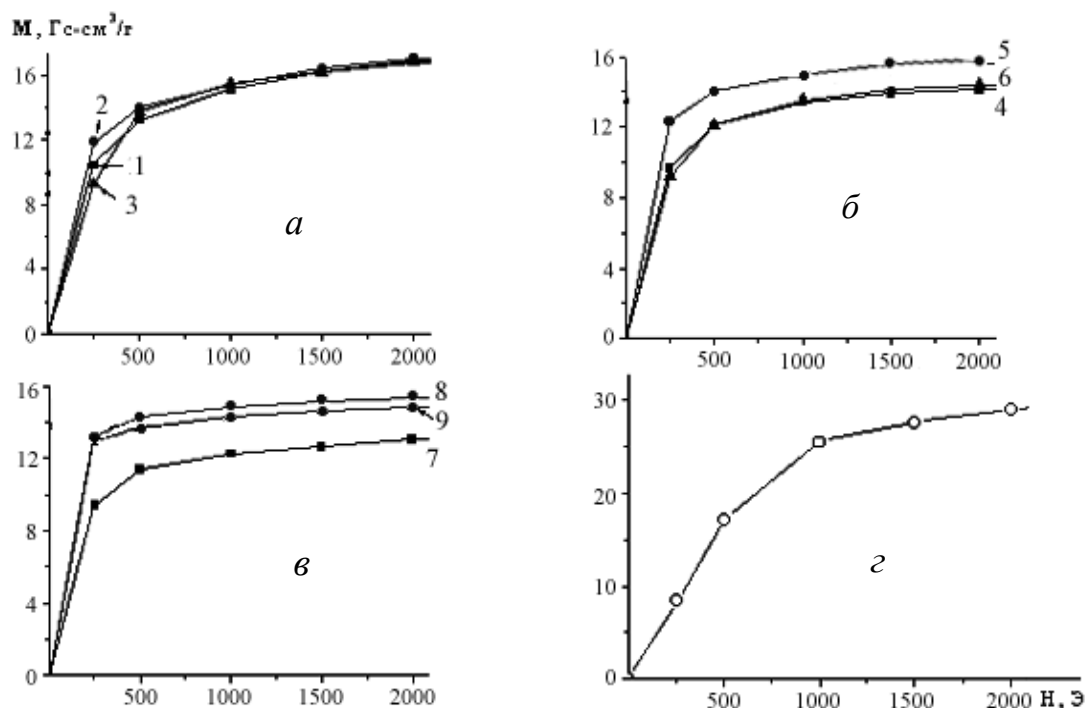


Рис. 5. Полевая зависимость удельной намагниченности насыщения керамики: *a* — $\text{Y}_3\text{Al}_{0.60}\text{Fe}_{4.40-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 1 ($x=0.10$), 2 ($x=0.15$), 3 ($x=0.20$); *б* — $\text{Y}_3\text{Al}_{0.65}\text{Fe}_{4.35-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 4 ($x=0.10$), 5 ($x=0.15$), 6 ($x=0.20$); *в* — $\text{Y}_3\text{Al}_{0.70}\text{Fe}_{4.30-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: 7 ($x=0.10$), 8 ($x=0.15$), 9 ($x=0.20$); *з* — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

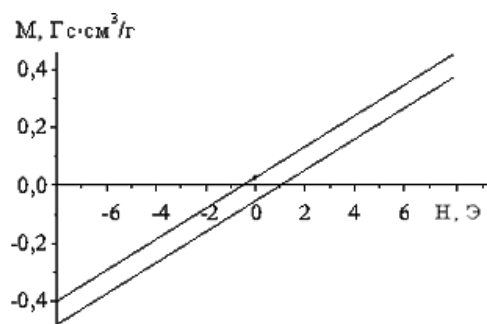


Рис. 6. Фрагмент петли гистерезиса намагниченности керамики $\text{Y}_3\text{Al}_{0.65}\text{Fe}_{4.20}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{12}$ (образец 5).

магнитных ионов в узлах кристаллической решетки граната, наличие примесных элементов (в частности Si) [25]. Исследования добротности диэлектрических резонансов в дисковых резонаторах керамических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x-y}\text{Al}_y\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ приведены на рис. 7 и табл. 3. Как видно из рис. 7, *a, z*, нелегированные и с малым уровнем легирования ($x+y < 0.8$) гранаты демонстрируют невысокую избирательность к поглощению электромагнитных волн, с большими величинами ширины резонансных пи-

Т а б л и ц а 3

Результаты исследования в СВЧ-диапазоне ширины линии ФМР и мод с лучшей добротностью в дисковых резонаторах поликристаллических образцов 1–10

Образец	ФМР			Диэлектрический резонанс			
	λ	f	ΔH , Э	λ	f	Q	$\text{tg} \delta \epsilon \cdot 10^4$
1	9428	390	135	12236	35	350	< 28.6
2	9424	366	130	13323	18	750	< 13.5
3	9411	300	107	11013	4.5	2450	< 4.1
4	9436	581	207	11002	2	5500	< 1.8
5	9415	449	160	10608	2.5	4250	< 2.4
6	9374	1115	400	10787	3	3600	< 2.8
7	9305	1269	450	12512	3	3900	< 2.5
8	9345	362	170	11510	2.5	4600	< 2.2
9	9414	531	190	10376	3	3450	< 2.9
10	9432	360	130	9884	25	280	< 20

П р и м е ч а н и я. λ — частота моды, МГц; f — полная ширина линии, МГц; Q — добротность.

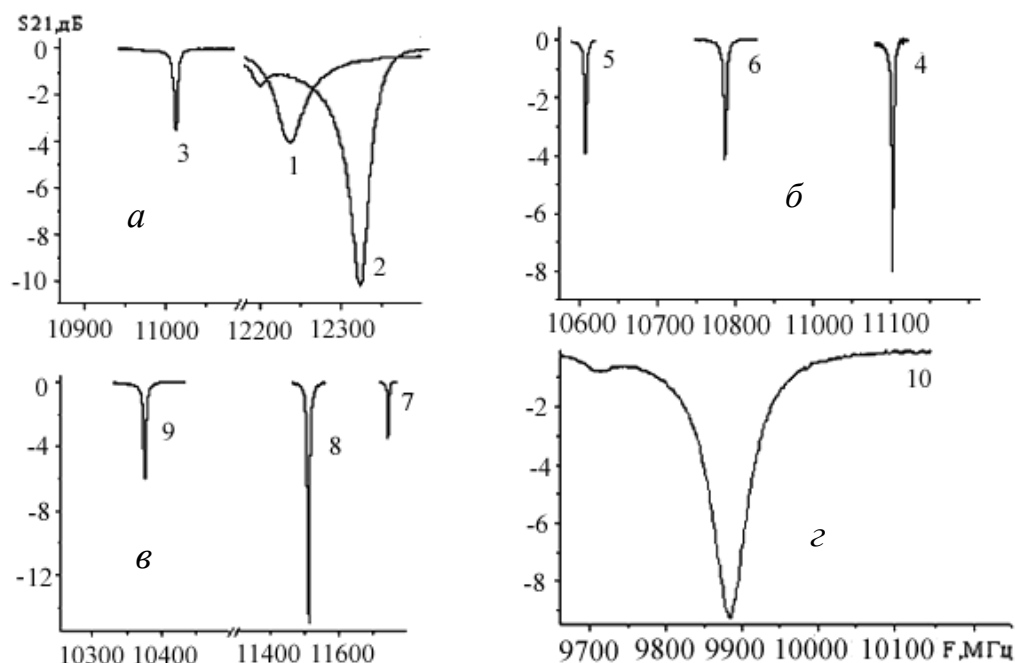


Рис. 7. Кривые поглощения электромагнитной энергии в области резонансных частот керамики. *а* — $Y_3Al_{0.60}Fe_{4.40-x}Mn_xO_{12}$: 1 ($x=0.10$), 2 ($x=0.15$), 3 ($x=0.20$); *б* — $Y_3Al_{0.65}Fe_{4.35-x}Mn_xO_{12}$: 4 ($x=0.10$), 5 ($x=0.15$), 6 ($x=0.20$); *в* — $Y_3Al_{0.70}Fe_{4.30-x}Mn_xO_{12}$: 7 ($x=0.10$), 8 ($x=0.15$), 9 ($x=0.20$); *г* — $Y_3Fe_5O_{12}$: 10.

ков. При $x+y \geq 0.8$ (рис. 7, б, в) наблюдается резкое сужение ширины пиков поглощения электромагнитной энергии, значительное повышение добротности вплоть до $\text{tg}\delta \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ в диапазоне частотных мод 10–12.5 ГГц (табл. 3). Таким образом, исследуемые материалы могут быть перспективными в качестве высокодобротных резонансных элементов.

ВЫВОДЫ. Осаждением из растворов синтезированы серии алюминий-, марганецзамещенных гранатов $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ ($0.60 \leq y \leq 0.70$ и $0.10 \leq x \leq 0.20$). Методами Ритвелда и EDX-спектроскопии доказана однофазность структуры граната. Состав граната оказывает прямое влияние на кажущуюся плотность спеченной керамики: максимальная плотность и, следовательно, высокие диэлектрические и магнитные параметры образцов $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ достигаются при сочетании условий: $0.80 \leq y+x \leq 0.85$ и $0.15 \leq x \leq 0.20$. В области концентраций $0 < x \leq 0.15$ преобладают замещения в октаэдрических позициях высокоспинового (MS) иона Fe^{3+} ($R_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$) на низкоспиновый (LS) ион Mn^{3+} ($R_{Mn^{3+}} =$

$0.580 \text{ \AA}$). В области $0.15 < x \leq 0.20$ в октаэдрических позициях появляются ионы Mn^{2+} с большим ионным радиусом ($R_{Mn^{2+}} = 0.670 \text{ \AA}$ (LS); $0.830 \text{ \AA}$ (MS) [24]), что приводит к закономерному увеличению параметров элементарной ячейки. Совместное замещение в структуре граната позиций Fe^{3+} ионами Al^{3+} и $Mn^{2+(3+)}$ снижает намагниченность насыщения, но повышает чувствительность к магнитному полю.

Уширение линий ФМР керамики $Y_3Fe_{5-x-y}Al_yMn_xO_{12}$ до 100–450 Э обусловлено примесными и магнитными неоднородностями, что предъявляет высокие требования к чистоте исходных материалов и способам их дезинтеграции. В то же время данные материалы могут представлять интерес как диэлектрические резонаторы СВЧ-диапазона радиоволн, с величинами $\text{tg}\delta \approx 1.82 \cdot 10^{-4}$.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗО-ІТТРІЄВИХ ГРАНАТІВ ЗІ СПІЛЬНИМ ЗАМІЩЕННЯМ АЛЮМІНІЄМ І МАРГАНЦЕМ

О.З.Янчевський^{1*}, О.І.В'юнов¹, М.О.Попов²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії

НАН України ім. В.І.Вернадського, просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
 * e-mail: yancholz@gmail.com

Методом послідовного осадження з водних розчинів синтезовано серії порошків складних гранатів, що відповідають складам $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) і $Y_3Fe_5O_{12}$. Встановлено температурні режими утворення однофазних гранатів і спікання кераміки, вплив x на структуру матеріалу, магнітні властивості та НВЧ-характеристики.

К л ю ч о в і с л о в а: феррити, залізо-іттриєвий гранат, осадження, ферромагнітний резонанс, надвисокі частоти.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON-YTTRIUM GARNETS JOINT REPLACEMENT WITH ALUMINIUM AND MANGANESE

O.Z.Yanchevskii^{1*}, O.I.V'ynov¹, M.A.Popov²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kiev, 64/13 Volodymyrskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine
 * e-mail: yancholz@gmail.com

A series of powders of complex garnets, corresponding to the composition $Y_3Fe_{4.40-x}Al_{0.60}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.35-x}Al_{0.65}Mn_xO_{12}$, $Y_3Fe_{4.30-x}Al_{0.70}Mn_xO_{12}$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) and $Y_3Fe_5O_{12}$ were synthesized by the method of successive precipitation from aqueous solutions. The temperature regimes of formation of single-phase garnets and sintering of ceramics, the influence of x on the structure of material, magnetic properties, and microwave characteristics have been established.

K e y w o r d s: ferrites, iron-yttrium garnet, precipitation, ferromagnetic resonance, microwave frequencies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич А.Г. Магнетизм на сверхвысоких частотах // Соросов. образоват. журн. -1999. -**1**. -Р. 98–104.
2. Кувишинов В., Майстренко А. ЖИГ-генераторы и синтезаторы частот компании Micro Lambda Wireless // Компоненты и технологии. -2015. -**9**, № 170. -Р. 34–38.

3. Балбахов А.М., Лисовский Ф.В., Раев В.К. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: справочник. -М.: Радио и связь, 1987. -Р. 488.
4. Schlomann E., Green J., Saunders J. Ultimate performance limitations of high-power ferrite circulators and phase shifters // IEEE Transactions on Magnetics. -1965. -**1**, № 3. -Р. 168–174.
5. Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F. et al. Ferrite devices and materials // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. -2002. -**50**, № 3. -Р. 721–737.
6. Harris V.G., Geiler A., Chen Y. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -**321**, № 14. -Р. 2035–2047.
7. Неель Л. Магнетизм и локальные молекулярные поля // Успехи физ. наук. -1972. -**107**, № 2. -Р. 185–200.
8. Yahya N., Al Habashi R.M., Koziol K. et al. Morphology and Magnetic Characterisation of Aluminium Substituted Yttrium-Iron Garnet Nanoparticles Prepared Using Sol Gel Technique // J. Nanosci. Nanotechnol. -2011. -**11**, № 3. -Р. 2652–2656.
9. Molnar N., Tolnai G., Meszaros S. et al. Preparation and characterization of Y-Fe-Al garnet nanostructured materials. Colloids for Nano- and Biotechnology. -Berlin Heidelberg: Springer, 2008. -Р. 44–47.
10. Geller S., Williams H., Espinosa G., Sherwood R. Importance of intrasublattice magnetic interactions and of substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnets // The Bell System Technical J. -1964. -**43**, № 2. -Р. 565–623.
11. Thongmee S., Winotai P., Tang I. Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets, $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // Solid State Commun. -1999. -**109**, № 7. -Р. 471–476.
12. Lee S.W., Min B.K., Kim S.J. et al. Moessbauer studies on superexchange interactions in $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // J. Korean Phys. Soc. -2006. -**48**, № 5. -Р. 925–930.
13. Kim C.S., Min B.K., Kim S.J. et al. Crystallographic and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // J. Magn. Magn. Mater. -2003. -**254**. -Р. 553–555.
14. Ince W., Temme D., Willwerth F. et al. The use of manganese-doped iron garnets and high dielectric constant loading for microwave latching ferrite phasers // Microwave Symposium, G-MTT 1970 International. -Newport Beach, 1970.
15. Воробьев Ю.П. Разновалентные катионы железа и марганца в иттриевогадолиниевых ферритах-гранатах // Изв. Челябин. науч. центра. -2003. -**21**, № 4. -Р. 60–64.
16. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферримагнетиках. -Киев: Наук. думка, 1985. -Р. 280.

17. Mei Y., Jin L., Zun-Xiao L. et al. Magnetic Structure and Magnetic Properties of $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$ // *Acta Phys. Sinica*. -2005. -**34**, № 1. -P. 39–47.
18. Huang C.-C., Hung Y.-H., Huang J.-Y. et al. Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped $Y_3Fe_5O_{12}$ and sintering optimization // *J. Alloys Compd.* -2015. -**643**. -P. S193–S198.
19. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976*, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. Of Standard and Technology, 1991. -P. 1–4.
20. Fedorov P.P., Il'in N.V. Yttrium Carbonate Thermolysis // *Rus. J. Inorg. Chem.* -2012. -**57**, № 2. -P. 237–241.
21. Бургина Е.Б., Кустова Г.Н., Цыбуля С.В. и др. Особенности строения метастабильной модификации оксида железа(III) // *Журн. структур. химии*. -2000. -**41**, № 3. -P. 489–497.
22. Wu Y.J., Yu, C., Chen, X.M. et al. Effects of Al substitution on dielectric response and magnetic behavior of yttrium iron garnet ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2012. -**95**, № 5. -P. 1671–1675.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A. Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* -1976. -**32**. -P. 751–767.
24. Fehine P.B.A., Rocha H.H.B., Moretzsohn R.S.T. et al. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite ($Gd_3Fe_5O_{12}$)- $GdIG_x-(Y_3Fe_5O_{12})YIG_{1-x}$ // *IET Microw. Antennas Propag.* -2009. -**3**, № 8. -P. 1191–1198.
25. Seiden P.E., Kooi C.F., Katz J.M. Microwave Properties of Nonstoichiometric Polycrystalline Yttrium Iron Garnet // *J. Appl. Phys.* -1960. -**31**, № 7. -P. 1291–1296.
6. Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. **321** (14): 2035.
7. Neel L. Magnetism and Local Molecular Fields. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 1972. **107** (2): 185. [in Russian].
8. Yahya N., Al Habashi R.M., Koziol K., Borkowski R.D., Akhtar M.N., Kashif M., Hashim M. Morphology and Magnetic Characterisation of Aluminium Substituted Yttrium-Iron Garnet Nanoparticles Prepared Using Sol Gel Technique. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11** (3): 2652.
9. Molnar N., Tolnai G., Meszaros S., Kalman E. *Preparation and characterization of Y-Fe-Al garnet nanostructured materials. Colloids for Nano- and Biotechnology*. (Berlin, Heidelberg: Springer, 2008).
10. Geller S., Williams H., Espinosa G., Sherwood R. Importance of intrasublattice magnetic interactions and of substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnets. *The Bell System Technical Journal*. 1964. **43** (2): 565.
11. Thongmee S., Winotai P., Tang I. Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets, $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *Solid State Commun.* 1999. **109** (7): 471.
12. Lee S.W., Min B.K., Kim S.J., Kim C.S. Moessbauer studies on superexchange interactions in $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *J. Korean Phys. Soc.* 2006. **48** (5): 925.
13. Kim C.S., Min B.K., Kim S.J., Yoon S.R., Uhm Y.R. Crystallographic and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. **254**: 553.
14. Ince W., Temme D., Willwerth F., Hunt R. The use of manganese-doped iron garnets and high dielectric constant loading for microwave latching ferrite phasers. In: *Microwave Symposium, G-MTT 1970 International*. (Newport Beach, 1970). P. 327.
15. Vorobiev Y.P. Alivalent iron and manganese cations in yttrium-gadolinium ferrites-garnets. *Proceedings of Chelyabinsk Scientific Center*. 2003. **21** (4): 60. [in Russian].
16. Zhurakovsky E.A., Kirichok P.P. *Electronic states in ferrimagnets*. (Kiev: Naukova Dumka, 1985): 280. [in Russian].
17. Mei Y., Jin L., Zun-Xiao L., Ji-Lian Y., Lan J., Bai-Sheng Z., Hui-Ming Z. Magnetic Structure and Magnetic Properties of $Y_3Fe_{5-x}Mn_xO_{12}$. *Acta Physica Sinica*. 2005. **34** (1): 39.
18. Huang C.-C., Hung Y.-H., Huang J.-Y., Kuo M.-F. Performance improvement of S-band phase shifter using Al, Mn and Gd doped $Y_3Fe_5O_{12}$ and sintering optimization // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2002. **50** (3): 721.

REFERENCES

1. Gurevich A.G. Magnetism at ultrahigh frequencies. *Soros Educational Journal*. 1999. **1**: 98. [in Russian].
2. Kuvshinov V., Maistrenko A. YIG-generators and frequency synthesizers of company Micro Lambda Wireless. *Components and Technologies*. 2015. **9** (170): 34. [in Russian].
3. Balbashov A.M., Lisovsky F.V., Raev V.K. *Elements and devices on cylindrical magnetic domains: a handbook*. (Moscow: Radio and Connection, 1987): 488. [in Russian].
4. Schlomann E., Green J., Saunders J. Ultimate performance limitations of high-power ferrite circulators and phase shifters. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1965. **1** (3): 168.
5. Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F., Schloemann E.F., Stitzer S.N. Ferrite devices and materials.

- ring optimization. *J. Alloys Compd.* 2015. **643**: S193.
19. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. (Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991).
20. Fedorov P.P., Il'in N.V. Yttrium Carbonate Thermolysis. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2012. **57** (2): 237.
21. Burgina E.B., Kustova G.N., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Litvak G.S., Isupova L.A., Sadykov V.A. Structure of the metastable modification of iron (III) oxide. *Journal of Structural Chemistry.* 2000. **41** (3): 396.
22. Wu Y.J., Yu C., Chen X.M., Li J. Effects of Al substitution on dielectric response and magnetic behavior of yttrium iron garnet ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.* 2012. **95** (5): 1671.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A. Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* 1976. **32**: 751.
24. Fechine P.B.A., Rocha H.H.B., Moretzsohn R.S.T., Denardin J.C., Lavin R., Sombra A.S.B. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite $(\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{GdIG}_x-(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{YIG}_{1-x}$. *IET Microw. Antennas Propag.* 2009. **3** (8): 1191.
25. Seiden P.E., Kooi C.F., Katz J.M. Microwave Properties of Nonstoichiometric Polycrystalline Yttrium Iron Garnet. *J. Appl. Phys.* 1960. **31** (7): 1291.

Поступила 25.09.2017