

54
A 81



Геологический факультет
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

РОННИГЕР Г.

"ВАНДАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА -
ИЗОМОРФИЗМ, СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, РОСТ КРИСТАЛЛОВ "

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук
(№ 057 - кристаллография
и кристаллофизика)

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ и в проблемной лаборатории магнетизма физического факультета МГУ.

Научные руководители: академик Н.В.Белов,
кандидат химических наук
Б.В.Миль.

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук В.А.Франк-Каменецкий,
кандидат физико-математических наук
В.В.Илюхин.

Автореферат разослан " " _____ 1971 г.

Защита диссертации состоится " " _____ 1971 г.
на заседании специализированного Ученого совета по минералогии и кристаллографии геологического факультета МГУ.
Адрес: - Москва В-234, Ленинские горы, геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке факультета.

Ученый секретарь
специализированного совета по минералогии и кристаллографии
кандидат геолого-минералогических наук

/О.Г.Козлова/

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A 91

Развитие ряда разделов современных естественных наук, в их числе физики твердого тела, радиотехники, электроники и оптики, существенно зависит от создания материалов с заранее если не заданными, то планируемыми свойствами. Среди этих материалов видное место занимают окисные соединения, кристаллизующиеся в структурном типе граната.

Интерес к этому классу соединений особенно возрос после открытия ферритов - гранатов редких земель и иттрия, сочетающих в себе свойства ферромагнетиков и диэлектриков. Гранаты с успехом применяются в С.В.Ч.-технике, квантовой оптике, акустике, как элементы магнитной памяти и др.

Путем замещений можно плавно менять свойства соединений и получить важные для понимания природы магнитных взаимодействий сведения. В этой связи большой интерес представляют явления изоморфизма в гранатах и специфика кристаллохимического поведения тех или иных ионов, поиск новых соединений с гранатовой структурой.

Одной из слабоизученных групп гранатов до сих пор оставались ванадаты. В литературе описаны следующие группы ванадиевых гранатов: $NaCa_2M_2^{2+}V_3O_{12}$ ($M^{2+}=Ni, Cu, Co, Mg, Zn$) ^{x/}, $Ca_3LiM^{2+}V_3O_{12}$ ($M^{2+}=Ni, Cu, Co, Mg, Zn$) ^{xx/}, $Mn_3LiM^{2+}V_3O_{12}$ ($M^{2+}=Cu, Co$) ^{xxx/}, $Ni_3Cr_2V_3O_{12}$ и $Ca_2JnLi_2V_3O_{12}$ ^{xxxx/}.

В настоящей работе ставилась задачами:

1/ Изучение изоморфизма в ванадиевых гранатах с целью синтеза новых соединений, в частности, содержащих магнитные ионы.

2/ Нахождение путей получения монокристаллов ванадиевых гранатов.

^{x/} A Duzif. *Solid state phys. electron telecom. Brussels*, **3**, 500, 1960

^{xx/} H Schwarz, L. Schmidt. *Inorg. Nucl. Chem. Let.*, **3**, 199, 1967.

^{xxx/} R Hřichová. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 112, 1970

^{xxxx/} G. Bayer. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 600, 1965.

Методика и техника эксперимента

Все описанные синтезы новых соединений выполнены методом керамического обжига. Исходными компонентами служили окислы и соли квалификации не хуже ч.д.а. Спрессованные таблетки тщательно растертых смесей обжигались на воздухе или в вакууме при различных температурах и исследовались рентгенодифрактометрически. Подбирались температуры, при которых продукты спекания были представлены одной только гранатовой фазой, ибо только в случае получения однофазного продукта можно говорить с уверенностью об образовании граната предполагаемого задаваемого состава.

Исследование распределения катионов по различным кристаллохимическим позициям в гранатовой структуре выполнялось методом проб и ошибок и эталонов. По первому методу экспериментальные значения рентгеновских интенсивностей сравнивались с расчетными их величинами для конкурирующих типов распределений, и по минимальному фактору расхождений принимался тот или иной тип катионного распределения. По второму методу синтезировались эталоны с известным катионным распределением, у которых атомные факторы рентгеновского рассеяния в отдельных кристаллохимических позициях и параметры решетки были бы максимально близкими к таковым для предполагаемых вариантов распределения в исследуемом гранате.

Выращивание монокристаллов осуществлялось из раствора ванадатов в расплаве в платиновых и корундовых тиглях методом медленного снижения температуры (2 - 8 °/час) со спонтанным зарождением кристаллов. В качестве терморегулятора применялся модифицированный стабилизатор напряжения ST-5000, который позволял снижать температуру в печи со скоростью 1 °/час и быстрее. Состав монокристаллов определялся на рентгеноспектральных анализаторах JFX-3 и Fluoroprint.

Инфракрасные спектры снимались на спектрометре фирмы Perkin-Elmer в интервале 250 - 1000 см⁻¹. Плотность кристаллов определялась в водном растворе муравьино-малоновокислого таллия (жидкость Клеричи); твердость монокристаллов измерялась на микротвердомере ПМТ-3

Изоморфизм в ванадатах со структурой граната

1/ Наиболее простой по составу тип ванадиевых гранатов можно представить себе, заменив в силикатных гранатах двухвалентные ионы на натрий, а кремний - на ванадий при неизменных трехвалентных а-ионах. Из широкой гаммы трехвалентных ионов, известных в структуре граната (от Al³⁺ до Dy³⁺ в германатах), ванадиевый гранат получен нами лишь со скандием - $Nd_3Sc_2V_3O_{12}$ ($a_0 = 12,606 \text{ \AA}$). Другие ионы могут частично замещать скандий в этом гранате, причем наблюдается уменьшение максимальных степеней замещения с уменьшением размера иона - заместителя. Нам не удалось синтезировать гранат $Nd_3Cr_2V_3O_{12}$, описанный Шварцем и Шмидтом, и можно думать, что это соединение метастабильно. Трудность образования гранатов описанного типа следует связывать с жесткостью структуры ванадиевых гранатов, которая создается высоким зарядом и малым радиусом иона V⁵⁺. Еще более те же причины должны сказаться при замене V⁵⁺ на совсем мелкий P⁵⁺. Действительно, в системе $Nd_3Sc_2P_3V_3O_{12}$, судя по уменьшению параметра решетки a_0 , замещение ванадия фосфором ничтожное, и едва ли достигает значения 0,1.

2/ Ванадиевые гранаты с общей формулой $A^+B_2^{2+}C_2^{2+}V_3O_{12}$ можно считать аналогами берцелиита - $NiCa_2(Mn,Mg)_2As_3O_{12}$. В работе воспроизведены синтезы Дюрифа и получен тридцать один новый гранат этого типа (таблица I).

Остановимся на некоторых из них:

Таблица I

Гранаты типа $(A^+B_2^{2+})_3[Cr_2^{3+}(V_3)O_{12}]^{x/}$

Состав граната	Температура синтеза °С	Параметр решетки $a_0, \text{Å}$ ±0,003	a_0 , литературные данные, Å	Рентгеновская плотность $d_x, \text{г/см}^3$	Цвет порошка
$NaCa_2Ni_2V_3O_{12}$	950	12,372	12,373 12,370	3,966	желтый
$NaCa_2Cu_2V_3O_{12}$	750	12,424	12,423 12,422	3,984	черно-коричн.
$NaCa_2Co_2V_3O_{12}$	950	12,431	12,432	3,914	зеленый
$NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$	950	12,433	12,446 12,455	3,433	белый
$NaCa_2Zn_2V_3O_{12}$	850	12,455	12,439 12,458	3,980	белый
$NaCa_2Mn_2V_3O_{12}$	1000	12,558	-	3,736	коричневый
$NaCa_2Cd_2V_3O_{12}$	700	12,763	-	4,300	белый
$NaCd_2Ni_2V_3O_{12}$	700	12,301	-	5,066	желтый
$NaCd_2Co_2V_3O_{12}$	700	12,368	-	4,995	зеленый
$NaSr_2Mn_2V_3O_{12}$	600 ^{xx/}	12,792	-	4,142	коричневый
$NaSr_2Cd_2V_3O_{12}$	800	12,975	-	4,668	белый
$NaPb_2Ni_2V_3O_{12}$	750	12,667	-	5,874	желтый
$NaPb_2Co_2V_3O_{12}$	750	12,733	-	5,790	зеленый
$NaPb_2Mg_2V_3O_{12}$	750	12,742	-	5,333	белый
$NaPb_2Zn_2V_3O_{12}$	650	12,752	-	5,847	белый
$NaPb_2Mn_2V_3O_{12}$	650 ^{xx/}	12,861	-	5,569	коричневый
$NaPb_2Cd_2V_3O_{12}$	750	13,052	-	6,014	белый
$CaCa_2Ni_2V_3O_{12}$	1000 ^{xx/}	12,362	-	4,259	черный
$CaCa_2Co_2V_3O_{12}$	1000 ^{xx/}	12,423	-	4,190	черный
$CaCa_2Mg_2V_3O_{12}$	1000 ^{xx/}	12,425	-	3,716	черно-коричн.
$CaCa_2Zn_2V_3O_{12}$	700 ^{xx/}	12,449	-	4,263	черно-коричн.

Таблица I /продолжение/

Состав граната	Температура синтеза °С	Параметр решетки $a_0, \text{Å}$ ±0,003	a_0 , литературные данные, Å	Рентгеновская плотность $d_x, \text{г/см}^3$	Цвет порошка
$CaCa_2Mn_2V_3O_{12}$	900 ^{xx/}	12,551	-	4,019	черно-коричн.
$AgCa_2Ni_2V_3O_{12}$	650	12,441	-	4,517	желтый
$AgCa_2Cu_2V_3O_{12}$	550	12,465	-	5,525	темно-коричн.
$AgCa_2Co_2V_3O_{12}$	650	12,470	-	4,456	оливково-зел.
$AgCa_2Mg_2V_3O_{12}$	650	12,472	-	3,981	белый
$AgCa_2Zn_2V_3O_{12}$	700	12,491	-	4,526	белый
$AgCa_2Mn_2V_3O_{12}$	700 ^{xx/}	12,596	-	4,271	коричневый
$AgPb_2Co_2V_3O_{12}$	650	12,760	-	9,296	грязно-зеленый
$AgPb_2Mg_2V_3O_{12}$	700	12,774	-	5,835	белый
$AgPb_2Zn_2V_3O_{12}$	600	12,785	-	6,341	желтоватый
$AgPb_2Mn_2V_3O_{12}$	700 ^{xx/}	12,596	-	6,045	коричневый
$AgPb_2Cd_2V_3O_{12}$	650	13,090	-	6,465	белый
$KPb_2Mn_2V_3O_{12}$	650 ^{xx/}	12,998	-	5,480	коричневый
$KPb_2Cd_2V_3O_{12}$	650	13,180	-	5,934	белый
$TlPb_2Cd_2V_3O_{12}$	750	13,250	-	6,784	желтоватый

x/ В фигурные, квадратные и круглые скобки заключены ионы, занимающие в структуре с-, а- и d-позиции с координационными числами 8, 6 и 4 соответственно.

xx/ Обжиг в вакууме

По данным весового анализа весь марганец в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ находится в двухвалентном состоянии. Таким образом, Mn^{2+} стабилен в ванадиевых гранатах сложного состава в окислительных условиях при температурах более низких, чем в собственных оксидах. Этот факт заслуживает внимания еще и потому, что в гранатах содержится V^{5+} - ион - окислитель при повышенных температурах.

В пяти новых гранатах с общей формулой $\text{A}^+\text{B}_2^{2+}\text{Cd}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ впервые зарегистрирована шестерная координация крупных ионов кадмия. В отличие от гранатоподобной фазы высокого давления $\text{Cd}_2[\text{CdGe}]6\text{V}_3\text{O}_{12}$ в наших гранатах, которые образуются при нормальных условиях, все а-позиции заняты Cd^{2+} .

Ионы Ca^+ и Ag^+ описываются в структуре граната впервые. Гранаты типа $\text{CaCa}_2\text{M}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}$) образуются на воздухе при температурах выше 1000°C , (причем однофазность не достигается) или в вакууме (однофазные). Более низкотемпературный гранат $\text{CaCa}_2\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ получен только в вакууме.

Хотя диссоциация Ag_2O заметна уже при комнатной температуре, в сложных кислородных соединениях ионы Ag^+ часто стабилизируются. Подобная стабилизация ионов Ag^+ достигается и в ванадиевых гранатах типа $\text{AgB}_2^{2+}\text{C}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$, которые устойчивы даже при спекании в вакууме (850°C).

Впервые удалось ввести в гранатовую структуру очень крупные ионы K^+ и Tl^+ в сочетании с весьма крупными $\text{Pb}^{2+}(\text{c})$, $\text{Cd}^{2+}(\text{a})$ и $\text{Mn}^{2+}(\text{a})$. Также впервые введены в структуру V-гранатов ионы $\text{Cd}^{2+}(\text{c})$ и $\text{Sr}^{2+}(\text{c})$ но образуемые ими гранаты немногочисленны.

В состав традиционных растворителей при выращивании монокристаллов ферритов - гранатов и их аналогов входит PbO . Одна из причин такой популярности это "нежелание" PbO входить в структуру граната; обычно содержание Pb^{2+} в кристаллах весьма незна-

чительно. Совсем иное поведение Pb^{2+} в ванадиевых гранатах, в состав которых он весьма легко входит в значительных количествах. Изоморфная емкость Pb-V -гранатов намного выше, чем Sr-V -гранатов, хотя при увеличении размеров ионов вдоль ряда $\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ следовало бы ожидать плавного изменения изоморфной емкости.

Путем замены Na^+ в Pb-V -гранатах на более крупные ионы можно плавно менять средний размер ионов, находящихся в с-позициях. При этом четко прослеживается сужение области устойчивости гранатовой структуры по размерам ионов, занимающих а-позиции (рис.1) Комбинация $\{\text{AgPb}_2\}$ незначительно больше, чем $\{\text{NaPb}_2\}$, однако, самый мелкий ион, который образует гранат $\text{NaPb}_2\text{M}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$, а именно Ni^{2+} уже мал, и гранат $\text{AgPb}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ не образуется. Дальнейшее "укрупнение" с-ионов (комбинация $\{\text{KPb}_2\}$) еще более суживает область устойчивости граната в зависимости от размера а-ионов. Гранаты $\text{KPb}_2\text{M}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$ образуются лишь с наиболее крупными $\text{M}^{2+}(\text{a})$, известными в структуре V-гранатов, т.е. с Mn и Cd . Наконец, замена K^+ на более крупный Tl^+ делает и марганцевый гранат неустойчивым, и единственным представителем Tl^+ -гранатов пока остается $\text{TlPb}_2\text{Cd}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. В этом гранате достигается максимальный известный параметр a_0 для безводных соединений со структурой граната - $13,250 \text{ \AA}$. Попытки ввести в ванадиевые гранаты еще более крупные Rb^+ и Cs^+ не дали однозначного ответа, так как не была получена однофазная керамика.

Сужение поля устойчивости гранатовой структуры со стороны крупных а-ионов наблюдается при уменьшении среднего размера с-катиона в гранатах $\text{NaCa}_2\text{M}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$. Замена Na^+ на незначительно более мелкий Ca^+ делает неустойчивым $\text{Ca}^{2+}(\text{a})$ -гранат, а гранаты $\text{NaCd}_2\text{M}_2^{2+}\text{V}_3\text{O}_{12}$ образуются лишь с наиболее мелкими $\text{M}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ и Co^{2+} . Образованию $\text{NaCd}_2\text{Ca}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, возможно, препятствует

электронная конфигурация иона Ca^{2+} , являющегося лан-теллеровским ионом в октаэдрическом окружении.

3/ Трехвалентные редкоземельные ионы весьма обычны в гранатовой структуре и могут занимать как а- так и с-позиции. Как отмечено выше, вхождение трехвалентных ионов в а-позиции ванадиевых гранатов встречает значительные затруднения. Подобное же "нежелание" трехвалентных ионов входить в структуру обнаружено и по отношению к с-позициям. Лишь при $M^{2+}=Mg$ гранаты типа $NaLn_2M_2^{2+}V_3O_{12}$ образует широкая гамма Ln^{3+} (от P_2^{3+} до Lu^{3+}), Y^{3+} и Bi^{3+} . Когда а-позиции занимают другие ионы $M^{2+} - Ni, Co, Zn, Mn$ - то образуются только висмутовые гранаты $Na_2BiM_2^{2+}V_3O_{12}$ и, наконец, при $M^{2+}=Ca$ и Cd гранат не образуется вообще (табл.2).

Изменение параметров a_0 серии $Na_2LnM_2V_3O_{12}$ в зависимости от атомного номера Ln (в пересчете на три иона Ln^{3+}) выражено наиболее сильно среди всех известных редкоземельных гранатов, что мы хотели бы объяснить значительным разбавлением Ln^{3+} "слабыми" (крупные, с малым зарядом) ионами Na^+ ; при этом средний размер с-катионов должен определяться размером более "сильного" Ln^{3+} . Также сказывается наличие в а-позициях "слабых" ионов Mg^{2+} .

Следует обратить внимание на тот факт, что Bi^{3+} образует гранат значительно легче, чем близкие ему по размеру ионы Pi^{3+} и Nd^{3+} .

4/ Висмут может быть введен еще и в другой комбинации - $CaBiLiLi_2V_3O_{12}$. Это первый гранат, в котором Li^+ занимает все октаэдрические позиции. Но опять-таки аналогичные редкоземельные гранаты не образуются.

5/ Наличие такого "слабого" иона как Li^+ в а-позициях значительно облегчает условия вхождения трехвалентных ионов в структуру. Как отмечено выше, вхождение всех опробованных M^{3+} в твердые растворы типа $Na_3Sc_2M^{3+}V_3O_{12}$ сильно ограничено. Однако, при наличии "слабого" Li^+ удается ввести в а-позиции большинство

Таблица 2

Гранаты типа $\{Na_2M^{3+}\}[M_2^{2+}](V_3O_{12})$

Состав граната	Температура синтеза °С	Параметр решетки $a_0, \text{Å}$ ±0,003	Рентгеновская плотность $d_x, \text{г/см}^3$	Цвет порошка
$Na_2P_2Mg_2V_3O_{12}$	800	12,521	3,927	светло-зеленый
$Na_2MgMg_2V_3O_{12}$	800	12,500	3,970	сиреневый
$Na_2SmMg_2V_3O_{12}$	850	12,468	4,043	кремовый
$Na_2EuMg_2V_3O_{12}$	850	12,451	4,070	белый
$Na_2CdMg_2V_3O_{12}$	850	12,440	4,115	белый
$Na_2TbMg_2V_3O_{12}$	850	12,432	4,148	белый
$Na_2DyMg_2V_3O_{12}$	850	12,408	4,184	белый
$Na_2HoMg_2V_3O_{12}$	850	12,394	4,218	кремовый
$Na_2ErMg_2V_3O_{12}$	850	12,381	4,246	розовый
$Na_2TmMg_2V_3O_{12}$	850	12,370	4,276	белый
$Na_2YbMg_2V_3O_{12}$	850	12,359	4,309	белый
$Na_2LuMg_2V_3O_{12}$	850	12,350	4,332	белый
$Na_2YMg_2V_3O_{12}$	850	12,392	3,688	белый
$Na_2BiMg_2V_3O_{12}$	800	12,524	4,388	белый
$Na_2BiCo_2V_3O_{12}$	750	12,508	4,871	зеленый
$Na_2BiNi_2V_3O_{12}$	750	12,442	4,947	желтый
$Na_2BiZn_2V_3O_{12}$	650	12,543	4,919	белый
$Na_2BiMn_2V_3O_{12}$	650 ^{X/}	12,648	4,658	коричневый
$Ca_2BiLi_2V_3O_{12}$	650	12,492	4,414	желтоватый

X/ Обжиг в вакууме

Таблица 3

Гранаты типов $\text{Ca}_3[\text{LiM}^{2+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_3[\text{Li}_{1,5}\text{M}^{3+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$

Состав граната	Температура синтеза °C	Параметр решетки a_0 , Å $\pm 0,003$	a_0 , литературные данные, Å	Рентгеновская плотность d_x , г/см ³	Цвет порошка
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Mg}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	900	12,433	12,413	3,430	белый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Co}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	900	12,430	12,404	3,672	зеленый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Ni}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	900	12,399	12,340	3,697	желтый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	850	12,441	12,420	3,706	белый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	750 ^{x/}	12,498	-	3,585	коричневый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Cd}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	800	12,603	-	3,877	белый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Mg}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	775	12,385	-	3,414	белый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	750	12,405	-	3,550	белый
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Ce}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	850	12,409	-	3,486	желто-корич.
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Fe}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	825	12,425	-	3,483	красно-корич.
$\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Sc}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$	850	12,473	-	3,406	белый

^{x/} Обжиг в вакууме

10

обычных в гранатах трехзарядных ионов (кроме самых крупных редкоземельных) (табл. 3). Даже мелкий Al^{3+} может занимать 1/4 октаэдрических мест. Комбинация $[\text{Li}_{1,5}\text{M}^{3+}]$ в октаэдрах требует определенного размера катионов в додекаэдрах. Полная замена Ca^{2+} в $\text{Ca}_3[\text{Li}_{1,5}\text{M}^{3+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ на Cd^{2+} , Sr^{2+} или Pb^{2+} не удается. Такая же картина наблюдается для гранатов $\text{Ca}_3[\text{LiM}^{2+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$, например, в системе $\{(\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x)[\text{LiM}]\}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$, $x_{\text{max}} = 2$.

В ходе работы уточнены параметры уже известных V^{5+} -гранатов типа $\text{Ca}_3[\text{LiM}^{2+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$, и синтезированы новые представители этого класса, содержащие Mn^{2+} и Ce^{2+} . Приведенные в литературе неправильные значения a_0 для $\text{Ca}_3\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ обусловлены неоптимально подобранными условиями обжига и отклонением, вследствие этого, составов гранатовых фаз от составов, заложенных в шихту. Показано, что $\text{Mn}_3\text{Li}_3\text{Cu}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Mn}_3\text{Li}_3\text{Co}_3\text{V}_3\text{O}_{12}$, описанные Гржиховой, не существуют.

Гранаты $\text{Ca}_3[\text{Li}_{1,5}\text{M}^{3+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ можно представить себе как производные от $\text{Ca}_3[\text{LiM}^{2+}]_3\text{V}_3\text{O}_{12}$ при замене в последних M^{2+} на Li^+ и M^{3+} по схеме $2\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{M}^{3+}$. Четырех- и пятизарядные ионы, например Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} , не удалось ввести в структуру даже в паре со "слабым" литием.

Как показано выше, состав литийсодержащих гранатов нельзя принимать строго фиксированным и он может меняться в довольно широких пределах.

6/ Во всех перечисленных ванадиевых гранатах помимо двух- и трехвалентных ионов всегда содержатся одновалентные ионы. Однако, существуют такие гранаты, в которые помимо V^{5+} входит только двухвалентные ионы. Образование гранатов наблюдалось нами в тройных системах $\text{MO-MO}'\text{-V}_2\text{O}_5$, где M и M' обязательно сильно отличаются по ионным радиусам. Весовым анализом найдено, что подобные гранаты содержат значительное количество катионных вакан-

Таблица 4

Условия синтеза и характеристика дефектных гранатов

Состав граната	Температура синтеза °С	Параметр решетки $a_0, \text{Å}$ $\pm 0,005$	Рентгеновская плотность $d_x, \text{г/см}^3$	Цвет порошка
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,370	3,946	желтый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{1,5}\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,429	3,893	зеленый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,5}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,431	3,413	белый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{1,5}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	800	12,453	3,959	белый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,567	3,713	коричневый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{1,75}\text{Ni}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,387	3,897	желтый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{1,75}\text{Co}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,442	3,849	зеленый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,75}\text{Mg}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,443	3,430	белый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,75}\text{Zn}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	750	12,456	3,913	белый
$\text{Ca}_3\text{Ca}_{2,75}\text{Mn}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	950	12,550	3,703	коричневый
$\text{Ca}_3\text{Pb}_{2,5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	760 ^{x/}	12,974	5,915	коричневый
$\text{Ca}_3\text{Pb}_{2,5}\text{Cd}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	760	13,164	6,331	бежевый
$\text{Ca}_3\text{Pb}_{2,75}\text{Cd}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$	760	13,174	6,453	желтоватый
$\text{Pb}_{2,33}\text{Cd}_{2,47}(\text{Cd}_{1/3}\text{V}_{9/8})\text{O}_{12}$	820	13,213	6,719	желтоватый
$\text{Pb}_{2,67}\text{Cd}_{2,33}(\text{Cd}_{1/3}\text{V}_{9/8})\text{O}_{12}$	820	13,230	6,769	желтоватый
$\text{Pb}_{2,8}\text{Cd}_{2,2}(\text{Cd}_{1/3}\text{V}_{9/8})\text{O}_{12}$	820	13,241	6,823	желтоватый

^{x/} Обжиг в вакууме

сий (содержание V^{4+} не превышает 2 - 3 ат. % от общего количества ванадия) и имеет состав $\text{Pb}_{0,5}(M, M')_{4,5}V_3O_{12}$.

Рентгеноструктурным анализом показано, что катионное распределение в соединениях состава $M_{2,5}M'_2V_3O_{12}$ следующее:

$\{\text{Pb}_{0,5}M_{2,5}\}[\text{M}'_2](V_3)O_{12}$. С возрастанием x в системах

$\text{Pb}_{0,5}M_{2,5+x}M'_{2-x}V_3O_{12}$ соответствующее количество вакансий отгесняется в октаэдрические позиции, т.е. изоморфные замещения можно отразить структурной формулой $\{\text{Pb}_{0,5-x}M_{2,5+x}\}[\text{P}_xM'_{2-x}](V_3)O_{12}$.

В исследованных системах $x_{\text{max}} < 0,5$. Таким образом, вакансии более характерны для с-позиций чем для а-позиций и не встречены в d-положениях в заметных количествах.

Сравнением a_0 для дефектных и гранатов типа $A^+B_2^{2+}C_2^{2+}V_3O_{12}$ можно установить, что приближительный "размер" вакансий равен радиусу тех ионов, с которыми они делят с- или а-позиции, например, комбинация $\{\text{Ca}_3\text{Pb}_{2,5}\}$ представлена только незначительно меньше чем $\{\text{KPB}_2\}$ и больше, чем $\{\text{AgPB}_2\}$. Соответственно, в качестве а-катионов- партнеров Pb^{2+} в этих гранатах становятся крупнее Ca^{2+} и Mn^{2+} .

Установлено, что все дефектные гранаты образуют неограниченные твердые растворы с соответствующими гранатами типа

$A^+B_2^{2+}C_2^{2+}V_3O_{12}$.. причем постоянные решетки следуют правилу Вегарда. Схема замещений - $2A^+ \rightarrow B^{2+} + O^{0+}$.

7/ Другой тип гранатов, содержащий только двух- и пятивалентные ионы, обнаружен в системе $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_5$. Здесь заметные количества Cd^{2+} входят в тетраэдрические пустоты $(\text{Pb}_2\text{Cd})_5(\text{Cd}_{1/3}\text{V}_{9/8})\text{O}_{12}$. Таким образом, Ca^{2+} оказался одним из немногих ионов, входящих во все три позиции в структуре граната. Четверную координацию крупного кадмия не нужно считать неожиданностью, как это может показаться на первый взгляд, ибо в кристаллохимии Ca^{2+} эта координация достаточно обычна, например в шпинелях.

В системах с участием Са заметного вхождения M^{2+} в тетраэдры не было обнаружено. Причина этого, по-видимому, в малом размере а- и с- катионов в этих системах, что требует соответственно не-большого радиуса d-ионов.

8/ Постоянные решетки гранатовых фаз, особенно литийсодержащих, часто зависят от условий обжига. Для установления причин этих изменений исследовались области гомогенности гранатов. При этом рентгеноструктурным анализом было показано, что Li^+ в ванадиевых гранатах может иметь даже восьмерную координацию (табл. 5). Составы $Ca_3Li_{1,5}M_{0,5}^{3+}V_3O_{12}$ нужно считать лишь частным случаем гранатовых твердых растворов типа $Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}M_{0,5+2x}^{3+}V_3O_{12}$. При $M^{3+} = Fe^{3+}$ или Cr^{3+} восьмерная координация Li^+ не может вызываться мнений, поскольку к.ч.=8 для мелких трехзарядных ионов маловероятно. Однако, даже более крупные ионы Sc^{3+} вытесняют Li^+ в с-позиции. Например, $Ca_2Li_2V_3ScO_{12}$ имеет, по рентгеновским данным, распределение $\{Ca_2Li\}[Li,Sc](V_3)O_{12}$. В литературе можно найти сообщение о синтезе граната $\{Ca_2Jn\}[Li_2](V_3)O_{12}$. Подробные исследования в этой системе показали, что соединение такого состава не существует, и что гранаты в системе

$Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}Jn_{0,5+2x}V_3O_{12}$ устойчивы при значениях $0,1 \leq x \leq 0,2$, причем и в этой системе установлена 8-ная координация Li^+ ; Jn^{3+} остается в октаэдрических позициях.

В системах $Ca_{3-x}LiM_{1+x}^{2+}V_3O_{12}$ (табл. 5) по расчетным данным для интенсивностей линий с индексами 211, 220 и 420 при $x \neq 0$ в додекаэдрах также идут ионы Li^+ , а M^{2+} (Ni, Zn, Mg, Co) остаются в октаэдрах. Расчет, проведенный для $Ca_{2,5}LiCd_{0,5}V_3O_{12}$, не дает удовлетворительного совпадения ни для варианта $\{Ca_{2,5}Cd_{0,5}\}[Li, Cd](V_3)O_{12}$ и для $\{Ca_{2,5}Li_{0,5}\}[Li_{0,5}Cd_{0,5}](V_3)O_{12}$. По-видимому, в с-позициях одновременно находятся и Li^+ и Cd^{2+} .

В гранатовых твердых растворах типа $M_{3-x}^{2+}LiM_{1+x}^{2+}V_3O_{12}$ роль

Таблица 5

Области гомогенности некоторых ванадиевых гранатов

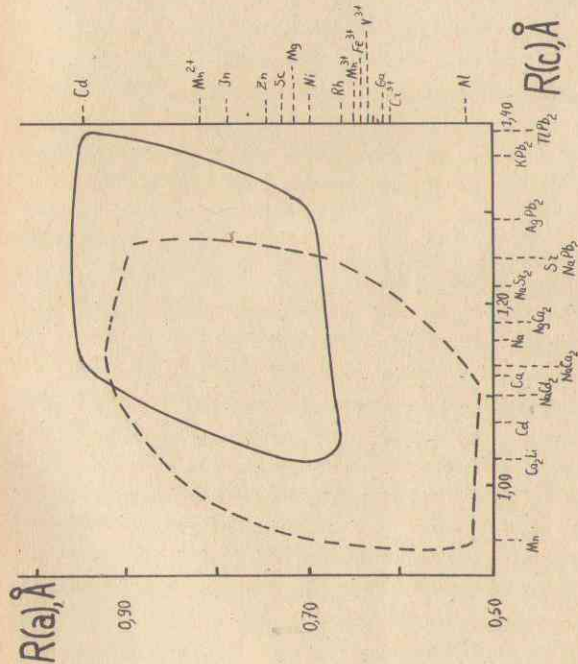
Система	Область однородности		Температура синтеза, °С	$V_{0\text{min}}, \text{Å}$	$V_{0\text{max}}, \text{Å}$	ϕ	Распределение регионов по с- и а-позициям
	от	до					
$Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}Jn_{0,5+2x}V_3O_{12}$	0,1	0,2	750	12,502	12,503		$\{Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}\}[Li_{1,5+2x}Jn_{0,5+2x}]$
$Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}Sc_{0,5+2x}V_3O_{12}$	-0,1	+0,5	790-850	12,465	12,501		$\{Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}\}[Li_{1,5+2x}Sc_{0,5+2x}]$ при $x < 0 - \{Ca_3\}[Ca_{2x}Li_{1,5+2x}Sc_{0,5+2x}]$
$Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}Fe_{0,5+2x}V_3O_{12}$	0,0	0,49	640-850	12,354	12,426		$\{Ca_{3-2x}Li_{1,5+2x}\}[Li_{1,5+2x}Fe_{0,5+2x}]$
$Ca_{3-x}Li, Co_{1+x}V_3O_{12}$	-0,1	+0,81	800-900	12,384	12,457		$\{Ca_{3-x}Li_x\}[Li_x, Co_{1+x}]$ при $x < 0 - \{Ca_3\}[Ca_xLi(Co_{1-x})]$
$Ca_{3-x}Li, Mg_{1+x}V_3O_{12}$	0,0	1,0	900	12,378	12,432		$\{Ca_{3-x}Li_x\}[Li_x, Mg_{1+x}]$
$Ca_{3-x}Li, Ni_{1+x}V_3O_{12}$	0,0	0,76	900	12,382	12,399		$\{Ca_{3-x}Li_x\}[Li_x, Ni_{1+x}]$
$Ca_{3-x}Li, Zn_{1+x}V_3O_{12}$	0,0	0,61	850	12,413	12,441		$\{Ca_{3-x}Li_x\}[Li_x, Zn_{1+x}]$
$Ca_{3-x}Li, Cd_{1+x}V_3O_{12}$	-0,5	+0,5	800	12,603	12,621		при $x > 0 - ?$; при $x < 0 - \{Ca_3\}[Ca_xLi(Cd_{1-x})]$
$Pb_{2,5}Li, Cd_{0,5}V_3O_{12}$	не определено	700	700	13,033			$\{Pb_{2,5}Li_x, Cd_{0,5}\}[Li_x, Cd_{1-x}]$ $0 < x < 0,5$
$Pb_{2,5}Li, Mg_{0,5}V_3O_{12}$	"	"	700	12,799			$\{Pb_{2,5}Li_{0,5}\}[Li_{0,5}Mg_{0,5}]$ не определено
$Pb_{2,5}Li, Mn_{0,5}V_3O_{12}$	"	"	650	12,910			не определено
$Na, Pb_{2,2}Cd_{1,8}V_3O_{12}$	"	"	700	13,075			$\{Na_{0,8}Pb_{2,2}\}[Mg_{0,2}Cd_{1,8}]$

крупного M^{2+} может выполнить Pb^{2+} . Любопытно, что в таких гранатах минимальные значения x всегда больше нуля, т.е. свинец всегда разбавлен некоторым количеством Li^+ (табл. 5).

9/ Наконец, на примере $NaPb_{2-x}Cd_xV_3O_{12}$ показана возможность шестерной координации натрия в структуре граната. В системе $NaPb_{2-x}Cd_xV_3O_{12}$ образуется однофазный гранат до $x = 0,2$, что сопровождается заметным увеличением параметра решетки. Так как ионы Pb^{2+} трудно заподозрить в стремлении к шестерной координации, то вместо них в октаэдрих идут ионы Na^+ .

Выполнены магнитные измерения гранатов, содержащих переходные 3-d-ионы $x/$. Показано, что в области гелиевых температур эти гранаты (кроме $NaCa_2Cu_2V_3O_{12}$) претерпевают фазовый переход 2-го рода и переходят из парамагнитного в антиферромагнитное состояние (точка Нееля). В серии кобальтовых гранатов прослеживается четкая зависимость температур Нееля от параметров элементарной ячейки, обусловленная, по-видимому, изменением геометрии решетки и увеличением расстояний $Co^{2+} - Co^{2+}$.

Изучено влияние изоморфных замещений на положение и структуру полос поглощения ИК-спектров ванадиевых гранатов. Для всех гранатов характерен интенсивный максимум поглощения в области $720 - 850 \text{ см}^{-1}$, который отвечает основным валентным колебаниям в тетраэдрах VO_4 . При замещениях в с-позициях на ионы с большим радиусом наблюдается сдвиг полос поглощения в сторону низких частот. Замещения в а-позициях не влияют на положение и структуру этой полосы. В области $250 - 350 \text{ см}^{-1}$ спектры V-гранатов имеют два четко выраженных максимума. Частота низкочастотной полосы незначительно растет при уменьшении размера с-катионов и не зависит от замещений в а-позициях. Структура этой полосы связана с количеством одновалентных ионов в с-позиции $x/$. Измерения выполнены В.И.Соколовым и Т.Д.Хиеном.



циях, в $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ полоса расщеплена на триплет с хорошим разрешением. Положение более низкочастотной полосы сильно зависит от замещений как в а- так и в с-позициях. ИК-спектры ванадиевых гранатов приведены в данной работе впервые.

Сравнения полей устойчивости ванадиевых и германиевых гранатов в координатах радиусов а- и с- катионов (рис. 1) показывает, что первое сдвинуто в сторону больших катионных радиусов. Эту тенденцию можно объяснить склонностью к тетрагональным искажениям ортованадиевых групп VO_4 , делающим возможным образование общих ребер тетраэдров с крупными восьмивершинниками. Последние, в свою очередь, допускают вхождение крупных ионов в октаэдрические места. Сужение области устойчивости в районе малых радиусов связано с тем, что самые мелкие ионы, а именно Ni^{2+} , образующие бернелиитоподобные гранаты, достаточно крупны для того, чтобы не допускать вхождения более мелких, чем Ca^{2+} ионов в с-позиции.

Выращивание монокристаллов ванадиевых Гранатов

В качестве объектов для выращивания монокристаллов были выбраны гранаты типа $NaCa_2M^{2+}V_3O_{12}$ ($M^{2+} = Co, Mg, Mn, Ni$) и $Na_3Sc_2V_3O_{12}$. Первые четыре стабильны до достаточно высоких температур ($\geq 1100^\circ C$), что позволяет выращивать их в широких температурных интервалах. Кроме того, для магнитных исследований требовались монокристаллы гранатов, содержащих магнитные 3-d-ионы ($Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$). $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ оказался единственным представителем V-гранатов с несмешанными катионами (в котором в каждой катионной позиции находится лишь один вид ионов).

В качестве растворителя при выращивании монокристаллов были выбраны составы в системе $Na_2O-V_2O_5$, имеющие перед другими ряд преимуществ: а/ Na_2O и V_2O_5 входят в состав кристаллов, что ис-

ключает загрязнения кристаллов и упрощает фазовые соотношения, б/ большинство составов в системе $Na_2O-V_2O_5$ достаточно легкоплавки, что существенно при выращивании $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ ($t_{\text{разл.}} \approx 870^\circ$) в/ упругость паров над системой до $1200^\circ C$ ничтожно мала, г/ отмычка может осуществляться простым кипячением в воде, д/ растворитель не корродирует платиновые тигли.

Недостатком натрия - ванадиевого растворителя нужно считать высокую вязкость при температурах ниже $1000^\circ C$.

Специальные исследования по растворимости граната не проводились.

Изучение условий кристаллизации граната $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ из расплавов тройной системы $Na_2O-Sc_2O_3-V_2O_5$ показало, что гранат здесь является единственным тройным соединением. Из двойных фаз образовавшихся в системе, встречены Na_4VO_3 , $Na_8V_4O_{13}$, $Na_4V_2O_7$ (фазы растворителя), $ScVO_4$ и $NaScO_2$. Установлено, что при температуре выше разложения граната устойчивыми фазами являются $ScVO_4$ и $NaScO_2$. Ванадат скандия стабилен при охлаждении расплава; $NaScO_2$, наоборот, взаимодействует с расплавом с образованием граната.

При высоком содержании Sc_2O_3 в шихте часть граната присутствует в мелкокристаллическом виде, что говорит о его неполном растворении. По исчезновению мелкокристаллического граната с разбавлением растворимость граната в растворителе состава 47,6 мол.% V_2O_5 + 52,4 мол.% Na_2O при $900^\circ C$ можно оценивать равной 15-20%.

При кристаллизации $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ выделяются следующие основные моменты:

I/ Качество кристаллов (трещиноватость, совершенство грани, включения), главным образом, зависит от скорости охлаждения, и только если она меньше $4^\circ/\text{час}$, удается получить достаточно хорошо оформленные кристаллы.

2/ Существенное влияние на состав граната имеет тигельный материал. У граната, полученного из корундовых тиглей, параметр a_0 на 0,008 Å меньше, чем у граната из платиновых тиглей, что можно интерпретировать как результат небольшого замещения Sc^{4+} на Al^{3+} (из материала тигля). В гранате, полученном из ZrO_2 - тигля, по данным рентгеноспектрального анализа, содержатся заметные количества Ca^{2+} , который входит в вещество тигля. Состав граната выражается формулой $Na_{3-2x}Ca_xV_xSc_2V_3O_{12}$. В платиновых тиглях кристаллизуется гранат стехиометрического состава.

3/ Соотношение $Na:V$ в растворителе влияет на фазовые соотношения продуктов кристаллизации. При $Na:V < 1$ всегда кристаллизуется $ScVO_4$. При $Na:V > 1$ первичным продуктом кристаллизации, по-видимому, является $NaScO_2$, который однако в ходе охлаждения расплава, взаимодействуя с расплавом, превращается в гранат.

Оптимальная шихта для выращивания кристаллов $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ содержит 3 - 4 мол.% Sc_2O_3 , соотношение $Na_2O \cdot V_2O_5$ должно быть несколько больше единицы (для предотвращения кристаллизации ванадата скандия и натрия - ванадиевых бронз, осложняющих отливку кристаллов). Расплав охлаждается с 900° со скоростью 2 - 3 $^\circ$ /час до 600° . По такой технологии можно получить хорошо оформленные кристаллы граната размером до 2 - 3 мм из 10 мл расплава. Некоторые характеристики граната приведены в таблице I.

В четырехкомпонентных системах $Na_2O-CaO-MO \cdot \frac{1}{2}O_3$ ($M = Mg, Ni, Co, Mn$) гранат можно считать, по-видимому, единственной фазой, в состав которой входят все четыре компонента. Из трехкомпонентных фаз найден двойной ванадат натрия и кальция состава $Na_2CaV_4O_{12}$. Двухкомпонентные фазы, встреченные нами - $NaVO_3$, $Na_8V_{24}O_{63}$, $Na_4V_2O_7$ (фазы растворителя), $Ca_3V_2O_8$ (при соотношении $CaO/MO > 1$ в шихте), $Mg_3V_2O_8$ (при очень высоких концентрациях гра-

Таблица 6

Характеристики монокристаллов гранатов

Состав граната ^{X/}	$a_0, \pm 0,003 \text{ \AA}$	d ДИКН, г/см ³	d_1 , г/см ³	Морфология	Цвет	микротвердость, кг/мм ²
$Na_3Sc_2V_3O_{12}$	12,606	3,33	3,342	{110}	бесцветный	
$Na_{3,86}Ca_{2,02}Mg_{0,2}V_3O_{12}$	12,432	3,40	3,433	{211} {110}	бесцветный	670 ± 30 на грани {211}
$Na_{0,91}Ca_{2,03}Mn_2V_3O_{12}$	12,559	3,71	3,736	{211} {110}	черный	
$Na_{0,90}Ca_{2,05}Co_2V_3O_{12}$	12,430	3,90	3,914	{211} > {110}	черный	591 ± 25 на грани {211}
$Na_{0,91}Ca_{2,05}Ni_2V_3O_{12}$	12,373	3,97	3,966	{211} > {110}	желтый	

X/ По данным рентгеноспектрального анализа.

ната), $N_3V_2O_8$. Единственный простой окисел среди продуктов кристаллизации - NiO .

В магниевой, кобальтовой и марганцевой системах фазовые соотношения сходны. Все три получающиеся граната насыщают растворитель конгруэнтно в широких пределах концентраций. Как и в случае $Na_3Sc_2V_3O_{12}$ основное влияние на величину и качество кристаллов оказывает скорость охлаждения расплава. Состав растворителя (отношение $Ni:V$) и степень разбавления граната почти не влияют на ход кристаллизации, растворитель с $Ni:V > 1$ предпочтителен из-за удобства в отмычке кристаллов. При скорости охлаждения $2^\circ/\text{час}$ из 10 - 15 мл расплава можно получить достаточно большие кристаллы ($NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$ до 10 мм, $NaCa_2Co_2V_3O_{12}$ до 5 мм). Гранат растет обычно в виде столбчатых кристаллов с поликристаллическим основанием и монокристалльными головками. Такой характер кристаллизации объясняется массовым зарождением в начале кристаллизации и последующим геометрическим отбором.

Вязкость расплавов в системе $Na_2O-CaO-MnO-V_2O_5$ значительна, вероятно, из-за растворения в расплаве избыточных количеств кислорода (с переходом Mn^{2+} в Mn^{3+}), что становится помехой при кристаллизации. В отличие от Mg - и Co - систем, зародившиеся кристаллы вследствие большой вязкости расплава не опускаются на дно тигля и геометрический отбор уже не имеет места. Соответственно размер кристаллов $NaCa_2Mn_2V_3O_{12}$ намного меньше Mg - и Co -аналогов.

Качественно иная картина наблюдается при кристаллизации $NaCa_2Ni_2V_3O_{12}$. В то время, как Mg -, Co - и Mn - гранаты насыщают растворитель конгруэнтно, никелевый гранат кристаллизуется только из богатых кальцием и бедных никелем расплавов. Избыточная закись никеля выпадает либо в свободном виде (NiO) либо, при высокой концентрации V_2O_5 в виде $N_3V_2O_8$; гранат в этом случае может не получаться вообще.

При кристаллизации гранатов $NaCa_2M_2^{2+}V_3O_{12}$ рекомендуется следующий температурный режим: нагрев до $1170 - 1200^\circ$ и выдержка при этой температуре порядка 5 - 10 часов, далее охлаждение со скоростью $2,5^\circ/\text{час}$ (или менее) до $780 - 800^\circ$.

Некоторые характеристики гранатов приведены в таблице 6. Обращает на себя внимание тот факт, что состав кристаллов несколько отклоняется от стехиометрического в сторону дефектных гранатов.

Выводы

1/ Методом твердофазных реакций изучен изоморфизм среди ванадатов, кристаллизующихся в структуре граната и определено поле стабильности ванадиевых гранатов. По сравнению с германиевыми гранатами область стабильности ванадиевых гранатов сдвинута в район больших катионных радиусов. В ходе данного исследования синтезировано 65 новых соединений и исследовано около 20 систем твердых растворов.

2/ Установлено, что среди гранатов типа $Na_3M_2^{3+}V_3O_{12}$ существует узкий предел устойчивости по отношению к размеру M^{3+} и единственным индивидуальным соединением является $Na_3Sc_2V_3O_{12}$.

3/ В гранатах $A^+B_2^{2+}C_2^{2+}V_3O_{12}$ (31 новое соединение) в структуру граната впервые введены ионы Cu^+ , Ag^+ , K^+ , Pt^+ и Pb^{2+} . Впервые в ванадиевых гранатах описываются ионы Sr^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} . Получены гранаты, в которых октаэдрические позиции полностью заселены крупными ионами Cd^{2+} . В $TlPb_2Cd_2V_3O_{12}$ достигнут максимальный известный параметр среди кислородных гранатов - $13,25 \text{ \AA}$.

4/ В гранатах $Na_2M^{3+}M_2^{2+}V_3O_{12}$ впервые в структуру V -гранатов введены редкоземельные ионы от Pz^{3+} до Lu^{3+} , Y^{3+} и Bi^{3+} .

5/ $Ca_2 BiLi_2 V_3 O_{12}$ - первый гранат, в котором все а-позиции заняты литием.

6/ Синтезированы новые гранаты типов $Ca_3 LiM^{2+}V_3 O_{12}$ ($M = Mn, Cd$) и $Ca_3 Li_{1,5} M_{0,5}^{3+} V_3 O_{12}$ ($M = Al, Ga, Cr, Fe, Sc$)

7/ Очерчены поля образования гранатов в тройных системах $MO - M'O - V_2 O_5$. Синтезированы гранаты с катионными вакансиями и гранаты, содержащие ионы $(d^{2+}(d))$. Показано, что в ванадиевых гранатах вакансии занимают с- и а- позиции, предпочтительно первые.

8/ Изучены координационные соотношения одно- двух- и трех-валентных ионов в структуре ванадиевых гранатов. Впервые обнаружена 8-ная координация лития в структуре граната. В V-гранатах для Li^+ характерна большая предпочтительность к ней, чем для ионов $Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sc^{3+}, Jn^{3+}, Zn^{2+}$. Впервые показано, что ионы Na^+ могут иметь в гранатах 6-ную координацию.

9/ Разработана методика выращивания монокристаллов ванадиевых гранатов из раствора в расплаве и получены монокристаллы гранатов $Na_3 Sc_2 V_3 O_{12}$, $NaCa_2 M^{2+} V_3 O_{12}$ ($M^{2+} = Mg, Co, Mn$ и Ni).

Материалы диссертации докладывались на международной конференции стран - членов СЭВ по физике низких температур, Варна, 1971 г. совместно с К.П.Беловым и В.И.Соколовым

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. К.П.Белов, Б.В.Милль, Г.Роннигер, В.И.Соколов, Т.Д.Хиен. "Гранаты с одной магнитной подрешеткой" ФТТ, 12, 1961, 1970 г.
2. Г.Роннигер, Б.В.Милль. "Новые ванадаты со структурой граната." Кристаллография, 16, 1035, 1971 г.
3. Г.Роннигер, Б.В.Милль. "Дефектные гранаты - ванадаты." Кристаллография, /в печати/
4. Б.В.Милль, Г.Роннигер. "Необычные координационные числа ионов в гранатах" Кристаллография, /в печати/
5. Б.В.Милль, Г.Роннигер. "Ванадаты со структурой граната." в сб. "Физика и химия ферритов" М., изд. МГУ, 1972 г.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 20/х-71 Г. Л-44191. Ф. 80х90/16
Физ.пл. 1.Б. Уч.-изд.л. 1.0. ЗАКАЗ №20. ТИР. 200.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ