

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ТАНТАЛАТА ЖЕЛЕЗА САМАРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ЭШИНИТА

© 2022 г. А. В. Егорышева<sup>а, \*</sup>, О. Г. Эллерт<sup>а</sup>, Е. Ф. Попова<sup>а</sup>,  
Д. И. Кирдянкин<sup>а</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>б</sup>, П. Е. Литвинова<sup>б, с</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>с</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: anna\_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Синтезировано неизвестное ранее соединение  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  и по данным дифракции синхротронного излучения методом Ритвельда рассчитана его структура. Показано, что  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  относится к структурному типу эшинита (пр. гр. *Pnma*), исследованы его магнитные свойства и установлено, что соединение  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  парамагнитно.

**Ключевые слова:**  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ , магнитные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X22100373

#### ВВЕДЕНИЕ

Минералы со структурой типа эшинита и эвксенита широко распространены в природе в составе обогащенного редкоземельными элементами (РЗЭ) гранитного пегматита [1]. Эшинит и эвксенит имеют общую формулу  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , где А – РЗЭ, Y, Th, U и Ca, а В – Ti, Nb и Ta. Оба минерала являются орторомбическими, но эшинит кристаллизуется в пр. гр. *Pnma*, тогда как эвксенит имеет структуру с пр. гр. *Pbcn*. При этом для соединений с А-катионом большего радиуса характерен структурный тип эшинита. В структурном типе эвксенита реализуются соединения с меньшим радиусом А-катиона.

Интерес к соединениям этих структурных типов изначально был связан с их высокой емкостью по отношению к различным крупным катионам, таким как редкоземельные элементы и актиноиды [2]. Содержание РЗЭ и актиноидов в природных эшините и эвксените составляет не менее 40 мас. % в зависимости от их химического состава. Поэтому соединения данных структурных типов были предложены в качестве матриц для захоронения высокорadioактивных отходов [2].

Среди синтетических аналогов этих соединений на сегодняшний день наиболее изучены сложные титанаты РЗЭ и Y –  $\text{LnTiMO}_6$ , где Ln – трехвалентный лантаноид или иттрий, а М – Nb или Ta [3, 4]. Ниобаты  $\text{LnTiNbO}_6$  впервые были

синтезированы в 1962 г. [3], а танталаты  $\text{LnTiTaO}_6$  – в 1974 г. [4]. Многочисленные исследования структуры этих фаз показали [4], что морфотропный переход между эшинитом и эвксенитом лежит между Dy и Ho. Основное отличие структур состоит в том, что в эшините ион РЗЭ локализован в туннеле из сопряженных (Ti/M) $\text{O}_6$ -октаэдров, а в эвксените он находится между двумя плотноупакованными слоями, сформированными из этих октаэдров. Данные соединения уже рекомендовали себя как перспективные диэлектрические материалы [5–9] и люминофоры [10–13].

Другое известное семейство соединений – ряд  $\text{RMWO}_6$  ( $\text{M}^{3+} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ , R – лантаноид и Y), структура которого является производной от эшинита. Благодаря упорядочению ионов  $\text{M}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  эти соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии в полярной пр. гр. *Pn2<sub>1</sub>a* [14]. Особый интерес представляют сложные вольфраматы железа  $\text{RFeWO}_6$ , в которых наблюдаются изменения сегнетоэлектрической поляризации при температурах магнитного упорядочения, что позволяет отнести эти полярные магниты к классу мультиферроиков [15–18].

Таким образом, круг синтетических соединений со структурами эшинита и эвксенита весьма ограничен, несмотря на очевидно высокую изоморфную емкость данных структурных типов.

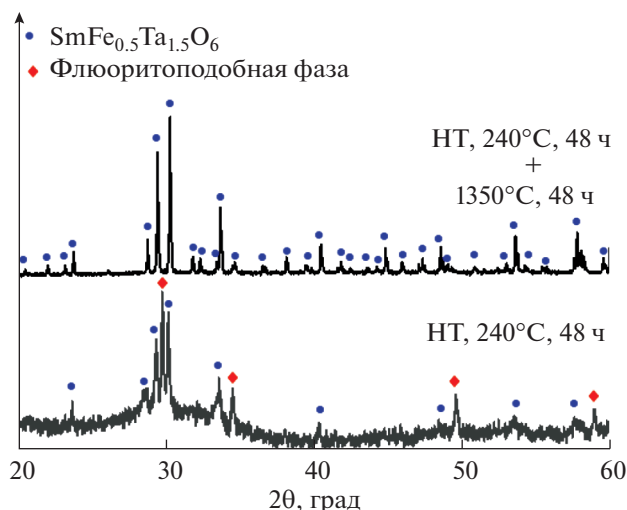


Рис. 1. Дифрактограммы образца после гидротермальной обработки (НТ) и последующего отжига.

В настоящей работе синтезирована новая фаза  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  со структурой эшинита, уточнена ее структура и изучены магнитные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы:  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чистотой не ниже 99.99%),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{TaCl}_5$  (х. ч.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ос. ч.),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (х. ч.). Предварительно все твердые реагенты проверяли на соответствие заявленного состава методом гравиметрического анализа.

Синтез  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  проводили двумя способами. Первый способ, соответствующий ранее разработанной для  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  методике синтеза [19, 20], основан на методе обратного соосаждения аммиаком из спиртовых растворов нитратов самария, железа(III) и хлорида тантала с последующим высокотемпературным отжигом. Однако данный метод не позволяет получить чистый образец. Во всех синтезированных образцах независимо от температуры и продолжительности синтеза присутствовала примесь  $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ . Поэтому была разработана новая методика синтеза  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  с предварительной обработкой прекурсоров в гидротермальных условиях.

Навески нитратов, взятые в стехиометрическом отношении из расчета на 0.1 г конечного продукта, растворяли в 2 мл этанола и смешивали с 2 мл раствора  $\text{TaCl}_5(\text{EtOH})$  ( $C_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 63.57$  г/л). Далее спиртовой раствор солей осаждали концентрированным раствором аммиака (25%, 8 мл). Полученную суспензию вымешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке, после чего переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкла-

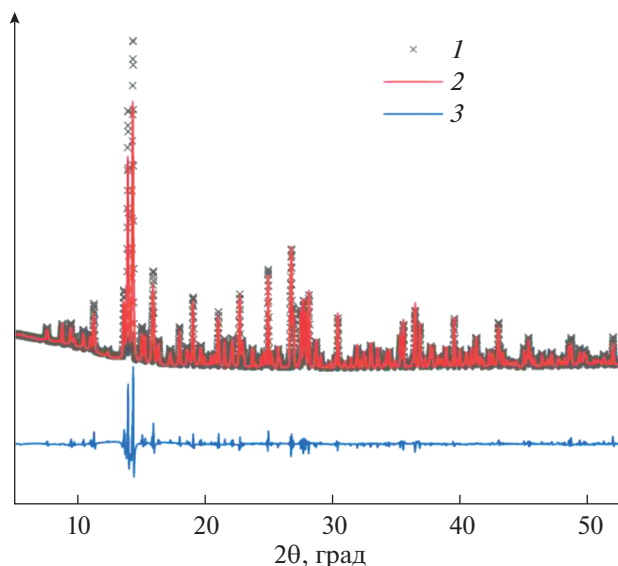


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ : 1 – эксперимент, 2 – расчет, 3 – разностная кривая.

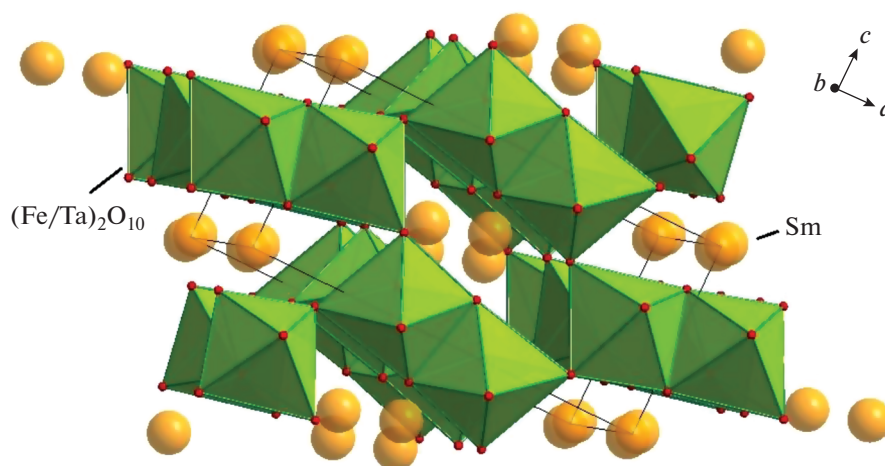
дышем ( $V = 20$  мл) и выдерживали при  $240^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. После гидротермальной обработки осадок центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и сушили 24 ч при  $50^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ полученного порошка показал наряду с целевой фазой  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  наличие флюоритоподобной примеси, поэтому порошок дополнительно отжигали в алундовом тигле при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 48 ч (рис. 1). По окончании синтеза образец имел оранжевый цвет.

**Исследование свойств.** Определение фазового состава образцов осуществляли методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, Lynxeye детектор). Регистрацию проводили в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления  $0.4$  с/шаг.

Структурный анализ проводили методом Ритвельда на основе данных порошковой рентгеновской дифракции на станции РСА Курчатовского источника синхротронного излучения, оснащенной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165. Данные регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $53^\circ$  на длине волны  $\lambda = 0.74 \text{ \AA}$  при комнатной температуре в геометрии пропускания. Подробное описание условий регистрации и расчета приведено в работе [21].

Магнитные свойства  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  исследовали на автоматизированном комплексе PPMS-9 фирмы Quantum Design для изучения физических свойств материалов с опцией измерения АС- и ДС-намагниченности с внешним магнитным по-

Рис. 3. Структура  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ .**Таблица 1.** Структурные параметры  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ , рассчитанные по данным дифракции рентгеновского синхротронного излучения

| Параметр                            | Значение                                                     |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Брутто-формула                      | $\text{Sm}_{0.95}\text{Fe}_{0.56}\text{Ta}_{1.44}\text{O}_6$ |
| Сингония                            | Орторомбическая                                              |
| Пр. гр.                             | $Pnma$                                                       |
| $a, \text{\AA}$                     | 11.1011(2)                                                   |
| $b, \text{\AA}$                     | 7.50482(17)                                                  |
| $c, \text{\AA}$                     | 5.32986(12)                                                  |
| $V, \text{\AA}^3$                   | 593.63(3)                                                    |
| $Z$                                 | 4                                                            |
| $\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$ | 7.2272                                                       |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$               | 45.09                                                        |
| GOOF                                | 2.27                                                         |
| $wR_2$                              | 0.0430                                                       |
| $R_p$                               | 0.0464                                                       |
| $R_{wp}$                            | 0.0757                                                       |

лем до 5 Т в интервале температур 2.3–300 К. Измерения в магнитном поле  $H = 100$  Э проводили в режимах охлаждения (FC) и в нулевом поле (ZFC).

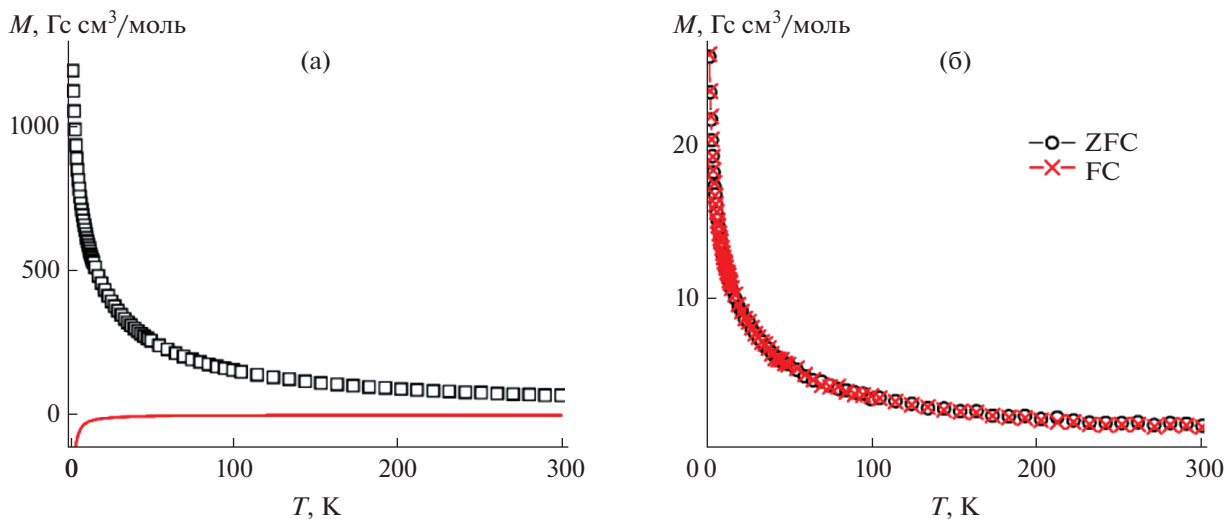
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом Ритвельда рассчитана структура  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  и подтверждено ее отнесение к орторомбической пр. гр.  $Pnma$  (рис. 2). Структурные параметры  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ , рассчитанные по данным дифракции рентгеновского синхротронного излучения, а также координаты атомов приведены в табл. 1 и 2.

Трехмерный каркас структуры  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  образован димерами  $(\text{Fe/Ta})_2\text{O}_{10}$ , состоящими из соединенных по ребру искаженных октаэдров  $(\text{Fe/Ta})\text{O}_6$  (рис. 3). Сопряженные по вершинам  $(\text{Fe/Ta})_2\text{O}_{10}$ -группы образуют бесконечную сеть в плоскости  $ac$ . Причем два различных  $(\text{Fe/Ta})_2\text{O}_{10}$ -димера имеют только одну общую вершину. В направлении оси  $b$  димеры  $(\text{Fe/Ta})_2\text{O}_{10}$  расположе-

**Таблица 2.** Координаты атомов  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ 

| Атом  | $x/a$       | $y/b$     | $z/c$     | Осс.    | $U_{\text{iso}}$ |
|-------|-------------|-----------|-----------|---------|------------------|
| Sm(1) | 0.04377(18) | 0.25      | 0.0434(5) | 0.95(2) | 0.0003(7)        |
| Ta(1) | 0.35707(12) | 0.0063(2) | 0.0430(2) | 0.72(3) | 0.0019(5)        |
| Fe(1) | 0.35707(12) | 0.0063(2) | 0.0430(2) | 0.28(3) | 0.0019(5)        |
| O(1)  | 0.382(2)    | 0.25      | 0.163(4)  | 1       | 0                |
| O(2)  | 0.138(2)    | 0.25      | 0.447(5)  | 1       | 0.008(6)         |
| O(3)  | 0.2982(14)  | 0.565(2)  | 0.380(3)  | 1       | 0.009(7)         |
| O(4)  | 0.0252(14)  | 0.538(2)  | 0.255(3)  | 1       | 0                |

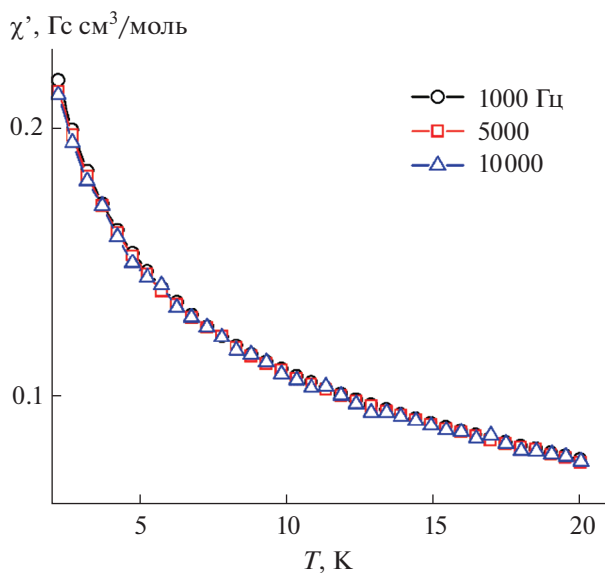


**Рис. 4.** Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  в поле 5000 Э. Внизу приведена дифференциальная кривая (а). Намагниченность  $M(T)$ , измеренная в режиме ZFC-FC в слабом магнитном поле 100 Э (б).

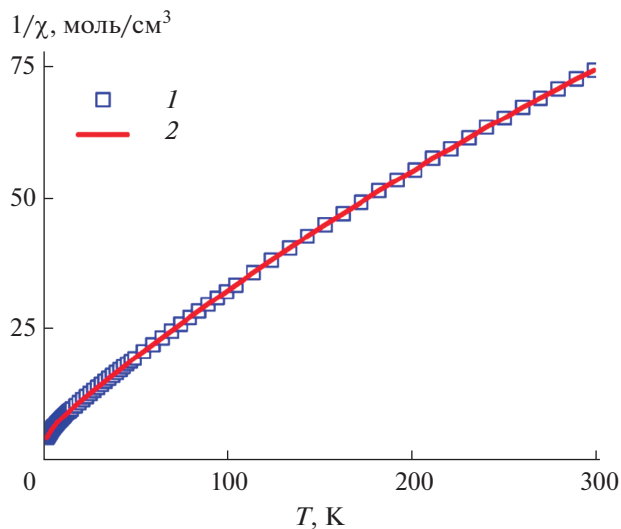
ны один под другим и соединяются через две общие вершины. При этом в направлении оси  $b$  формируются туннели, в которых занимают позиции катионы  $\text{Sm}^{3+}$ .

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  в сильном магнитном поле  $H = 5000$  Э для  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  представлены на рис. 4. На кривых отсутствуют какие-либо особенности во всем изученном интервале температур, что характерно для парамагнетиков. Измерения в переменном поле для  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  также не выявили никаких переходов (рис. 5).

Магнитные параметры  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  рассчитывали по температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 6). Поскольку для редкоземельного иона  $\text{Sm}^{3+}$  ( $4f^5$ ,  $\mu = 0.84 \mu_B$ ) характерны большие значения температурно-независимого парамагнетизма  $\chi_0$  [22], расчеты осуществляли в рамках модифицированного закона Кюри–Вейса:  $\chi = C/(T - \Theta) + \chi_0$ , где  $C$  – константа Кюри,  $\Theta$  – температура Вейса,  $\chi_0$  – температурно-независимый парамагнетизм. Результаты приближения приведены в табл. 3. Температура Вейса  $\Theta = -14$  К для  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  мала и отрицательна, это свидетельствует о возможном



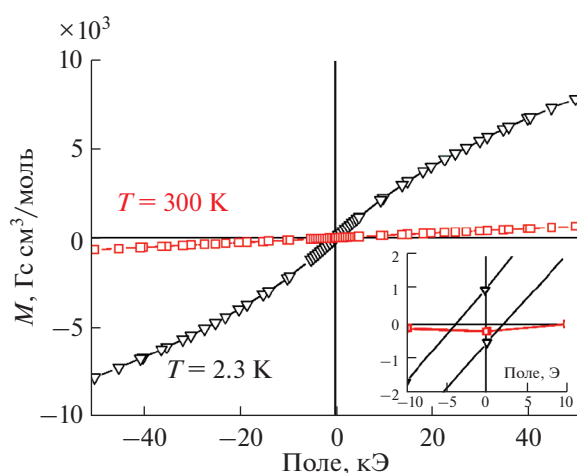
**Рис. 5.** Действительная часть магнитной восприимчивости  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ : 1 – эксперимент, 2 – расчет.

**Таблица 3.** Теоретические и расчетные магнитные моменты ( $\mu_{\text{теор}}$ ,  $\mu_{\text{эф}}$ ), температура Вейса ( $\Theta$ ), температурно-независимый парамагнетизм ( $\chi_0$ ) для  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ 

| Параметр                                     | $\Theta$ , К | $\mu_{\text{теор}}/\mu_B$ | $\mu_{\text{эф}}/\mu_B$ | $\chi_0$ , см <sup>3</sup> /моль |
|----------------------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ | –14.7(2)     | 6.03                      | 5.03(1)                 | 0.00344(8)                       |


**Рис. 7.** Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  для  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  при  $T = 300$  и  $2.3$  К. На вставке показана  $M(H)$  в малых полях.

присутствии небольшого количества антиферромагнитно взаимодействующих ионов в образце. Величина эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}} = 5.03\mu_B$  немного занижена по сравнению с теоретическим значением  $\mu_{\text{теор}} = [2(\mu_{\text{Sm}})^2 + (\mu_{\text{Fe}})^2]^{1/2} = 6.03\mu_B$  для этого сложного оксида. Значительная величина  $\chi_0 = 0.00344$  см<sup>3</sup>/моль свидетельствует о его существенном вкладе в общую намагниченность.

Полевые зависимости  $M(H)$  при  $T = 300$  и  $2.3$  К также являются типичными для парамагнетиков. На зависимости  $M(H)$  при температуре  $2.3$  К наблюдается большая намагниченность без насыщения моментов (рис. 7) и гистерезис с коэрцитивной силой  $\sim 4$  Э. Эти данные подтверждают отсутствие дальнего магнитного порядка в  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза нового соединения –  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ , относящегося к структурному типу эшинита. Рассчитана его структура и изучены магнитные свойства. Синтез данного соединения расширяет узкий круг известных синтетических фаз со структурой эшинита и показывает перспективность получения новых соединений путем гетеровалентного замещения.

Структурные данные  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  депонированы в Кембриджском банке структурных дан-

ных (CCDC № 2174416). Их можно получить по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФ (грант № 22-23-00365) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ercit T.S. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1291. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1291>
2. Gong W.L., Ewing R.C., Wang L. et al. // MRS Proceed. 1995. V. 412. P. 377. <https://doi.org/10.1557/PROC-412-377>
3. Котков А.И., Белопольский М.П., Чернорук С.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. С. 687.
4. Thorogood G.J., Avdeev M., Kennedy B.J. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 1263. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.036>
5. Sebastian M.T., Ratheesh R., Sreemoolanathan H. et al. // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. P. 1279. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00095-0)
6. Lei Y., Reaney I.M., Liu Y.C. et al. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 197–198. P. 285. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.285>
7. Zhang J., Zuo R. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 5249. <https://doi.org/10.1111/jace.15077>
8. John F., Solomon S. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. P. 126731. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126731>
9. John F., Solomon S. // J. Aust. Ceram. Soc. 2022. V. 58. P. 29. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00664-4>
10. Hirano M., Iwata T., Komaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. P. 875. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20124>
11. Ma Q., Zhang A., Lu M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 12693. <https://doi.org/10.1021/jp0739162>

12. *Hirano M., Sakurai M., Makino H.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 129. P. 432.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.21036>
13. *Su L., Fan X., Liu Y. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109403.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109403>
14. *Salmon R., Baudry H., Grannec J. et al.* // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 71.
15. *Jahnberg L.* // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 2548.  
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.17-2548>
16. *Ghara S., Suard E., Fauth F. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 224416.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224416>
17. *Yanda P., Mishra S., Sundaresan A.* // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. P. 074406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.074406>
18. *Dhital C., Dally R.L., Pham D. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 544. P. 168725.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168725>
19. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1342.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110056>
20. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1649.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362111005X>
21. *Ellert O.G., Egorysheva A.V., Golodukhina S.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 2397.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3359-0>
22. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 161. P. 106565.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565>