



Научная статья
2.6.17. – Материаловедение (технические науки)
УДК54-16.54.57.541.18-03

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031



СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГАЛЛАТА ГАДОЛИНИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Изабелла Сергеевна Губарева¹, Алина Александровна Гаан²,
Ольга Владимировна Белова³, Владимир Антонович Новоженев⁴,
Владимир Петрович Смагин⁵, Артем Игоревич Калинин⁶,
Лина Викторовна Затонская⁷

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ izabella.gubareva11@mail.ru

² gaan505@mail.ru

³ owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

⁴ novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

⁵ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁶ cool.ridd@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8013-5144>

⁷ zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

Аннотация. Сложные оксиды, особенно соединения со слоистой структурой, являются объектом пристального внимания исследователей. Особое внимание связано с наличием у них необычных электрических, магнитных, оптических свойств. К перспективным материалам следует отнести галлаты лантаноидов, в частности галлат гадолия. Их синтез является многостадийным. Он протекает при высоких температурах. В процессе синтеза применяется мехактивация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим отжигом. При этом большая часть работ посвящена получению гранатоподобных структур. Синтез и исследование сложных оксидов со структурой перовскита ограничены. Галлат гадолия состава $GdGaO_3$ с перовскитной структурой был синтезирован методом соосаждения гидроксидом аммония из азотнокислого раствора нитратов гадолия и галлия с последующим отжигом продуктов. Образовавшаяся после прибавления в исходный раствор нитратов металлов раствора аммиака смесь осадков гидратированных оксидов гадолия и галлия $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ была высушена при температуре 105 °С в течение 3 часов и прокалена при температуре 850 °С в течение 30 часов. Температурные параметры синтеза определены по результатам термического анализа. Изменения в составе смесей после проведения синтеза подтверждены методом ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров показал образование продуктов, не содержащих исходных веществ. Продукты взаимодействия идентифицированы методом рентгенофазового анализа. Установлено образование в системе гексагонального галлата гадолия $GdGaO_3$, принадлежащего к структурному типу $GdFeO_3$, с параметрами кристаллической решетки $a = b = 3,777 \text{ \AA}$, $c = 10,770 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: лантаноиды, неорганические материалы, перовскиты, галлаты гадолия, синтез, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, параметры решетки.

Благодарности: авторы выражают благодарность кандидату химических наук, доценту кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Л.С. Егоровой за помощь в проведении термического анализа.

Для цитирования: Синтез и характеристика галлата гадолия перовскитной структуры / И. С. Губарева [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 238–244. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031. EDN: <https://elibrary.ru/JZSKAR>.

Original article

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GADOLINIUM GALLATE PEROVSKITE STRUCTURE

Isabella S. Gubareva ¹, Alina A. Gaan ², Olga V. Belova ³,
Vladimir A. Novozhenov ⁴, Vladimir P. Smagin ⁵, Artem I. Kalinin ⁶,
Lina V. Zatonetskaya ⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}Altai State University, Barnaul, Russia

¹ izabella.gubareva11@mail.ru

² gaan505@mail.ru

³ owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

⁴ novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

⁵ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁶ cool.ridd@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8013-5144>

⁷ zatonetskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

Abstract. Complex oxides, especially compounds with a layered structure, are the object of close attention of researchers. Particular attention is due to the presence of unusual electrical, magnetic, and optical properties. Promising materials include lanthanide gallates, in particular gadolinium gallate. Their synthesis is multistage. It flows at high temperatures. In the process of synthesis, mechanical activation of reagents is used, as well as repeated grinding of products followed by annealing. At the same time, most of the work is devoted to obtaining garnet-like structures. The synthesis and study of complex oxides with the perovskite structure are limited. Gadolinium gallate of the composition $GdGaO_3$ with a perovskite structure was synthesized by ammonium hydroxide coprecipitation from a nitric acid solution of gadolinium and gallium nitrates followed by annealing of the products. The mixture of precipitates of hydrated gadolinium and gallium oxides $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ formed after the addition of an ammonia solution to the initial solution of metal nitrates was dried at a temperature of 105 °C for 3 hours and calcined at a temperature of 850 °C for 30 hours. The temperature parameters of the synthesis were determined from the results of thermal analysis. Changes in the composition of the mixtures after the synthesis were confirmed by IR spectroscopy. The analysis of IR spectra showed the formation of products that do not contain starting substances. The interaction products were identified by X-ray phase analysis. The formation in the system of hexagonal gadolinium gallate $GdGaO_3$, which belongs to the $GdFeO_3$ structural type, with the crystal lattice parameters $a = b = 3,777 \text{ \AA}$, $c = 10,770 \text{ \AA}$.

Keywords: lanthanides, inorganic materials, perovskites, gadolinium gallates, synthesis, x-ray phase analysis, crystal structure, lattice parameters.

Acknowledgements: the authors are grateful to L.S. Egorova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University, for help with thermal analysis.

For citation: Gubareva, I.S., Gaan, A.A., Belova, O.V., Novozhenov, V.A., Smagin, V.P., Kalinin, A.I. & Zatonetskaya, L.V. (2023). Synthesis and characterization of gadolinium gallate perovskite structure. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 238-244. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031. EDN: <https://elibrary.ru/JZSKAR>.

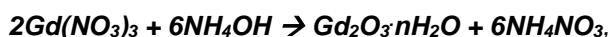
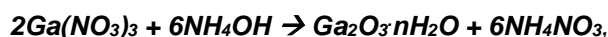
ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные оксиды, особенно соединения со слоистой структурой, являются объектом пристального внимания исследователей. Особое внимание к данным оксидам связано с наличием у них перспективных свойств, которые находят применение в различных технических устройствах. Показательными примерами являются материалы с повышенными значениями диэлектрической

проницаемости и малыми диэлектрическими потерями, сегнетоэлектрики, суперионные проводники, полупроводники, материалы с металлическим характером проводимости, высокотемпературные сверхпроводники, люминофоры, катализаторы, магнитные материалы, материалы с гигантским магнетосопротивлением [1]. К перспективным материалам следует отнести галлаты лантаноидов. Среди них выделим галлат гадолия. Большинство работ посвящено синтезу и свой-

ствам галлатов гадолия со структурой граната [2, 3]. Значительно меньшее число работ касается синтеза и характеристики галлата гадолия, имеющего структуру перовскита [4–6]. Галлаты лантаноидов получают преимущественно путем высокотемпературного синтеза из смесей оксидов или нитратов лантаноидов и галлия при температуре 1173–1673 К. В процессе синтеза применяется мехактивация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим отжигом.

Целью данной работы являлась разработка менее трудоемкого и энергозатратного метода синтеза и характеристика галлата гадолия перовскитной структуры состава $GdGaO_3$.



На следующей стадии синтеза продукты сушили в сушильном шкафу и отжигали в муфельной печи в течение 3 и 30 часов соответственно. Время нагревания выбрано исходя из имеющихся литературных данных [7] и фиксирования постоянной массы нагреваемых образцов. Температура отжига выбрана исходя из температуры взаимодействия гидратированных оксидов галлия и гадолия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осадки гидратированных оксидов гадолия и галлия $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ получены методом химического соосаждения из смеси азотнокислых растворов нитратов гадолия и галлия раствором гидроксида аммония, аналогично [6, 7]. При подготовке образцов нами была исключена стадия мехактивации, так как в растворах обеспечивается хорошее смешивание компонентов. Свежеосажденные продукты характеризуются повышенной химической активностью. Химические реакции на данной стадии синтеза имеют следующий вид:

при мольном соотношении 1 : 1. Температура взаимодействия оксидов определена методом ТГА-ДСК анализа. Термограмма смеси гидратированных оксидов зарегистрирована при температуре до 1000 °С на дериватографе NETZSCH STA 449 С со скоростью нагрева 10 град/мин при чувствительности ДТА = 1/3 (рисунок 1).

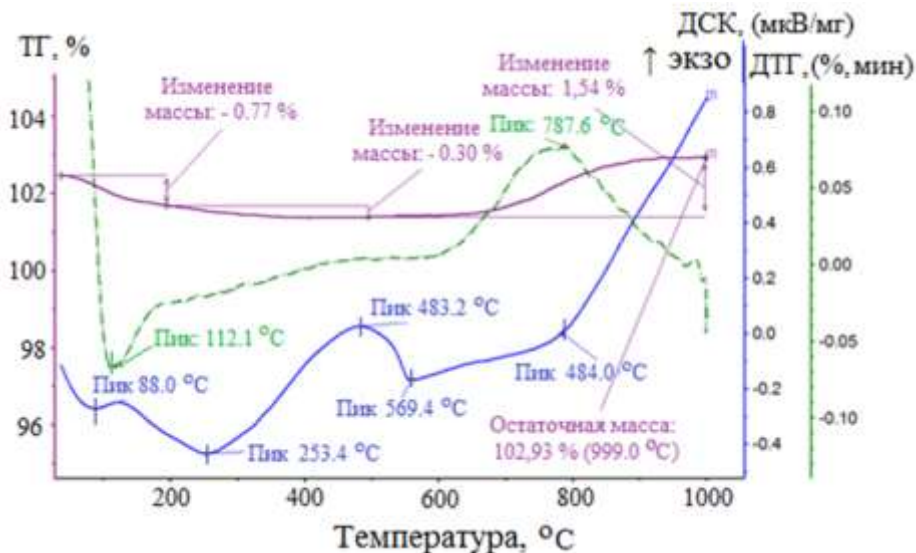


Рисунок 1 – Термограмма нагрева смеси оксидов галлия и гадолия

Figure 1 – Thermogram of heating of a mixture of gallium and gadolinium oxides

На термограмме представлены зависимости изменения массы образца (ТГ, %), дифференциальная кривая ДТГ (%/мин) и кривая тепловыделения (ДСК, мкВ/мг). Анализ кривой ДСК показал наличие четырех эффектов разной направленности. Их температуры, вид и отнесение приведены в таблице 1. На кривой ТГ отмечены две области уменьшения

массы образцов ($T < 600$ °С) и одна область увеличения массы образца ($T > 600$ °С), %. Первые связаны с удалением молекул воды до начала взаимодействия и в процессе взаимодействия оксидов, а также удаления примесных аммиака и продуктов разложения нитратов. Высокотемпературное увеличение массы образца (787 °С) составляет 1,54 %. Оно

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГАЛЛАТА ГАДОЛИНИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ

связано с заменой примесных атомов азота на превращения продуктов.
 атомы кислорода в процессе полиморфного

Таблица 1 – Результаты термического анализа смеси оксидов галлия и гадолиния

Table 1 – Results of thermal analysis of a mixture of gallium and gadolinium oxides

Т, °С	Вид эффекта	Процесс
88.0	Эндо-	Потеря воды
253.4	Эндо-	Результирующий эффект удаления воды, аммиака и продуктов разложения примесных нитратов
253.4	Экзо-	Начало взаимодействия оксидов
483.2		Максимум взаимодействия оксидов
559.4		Окончание реакции взаимодействия оксидов
784.0	Эндо-	Полиморфное превращение продукта реакции

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из полученных результатов, вы-
 браны температуры высушивания (105 °С) и

прокаливали (850 °С) продуктов синтеза, ко-
 торые проводили, соответственно, в течение
 3 и 30 часов. После прокаливания образуются
 продукты в соответствии с уравнением:

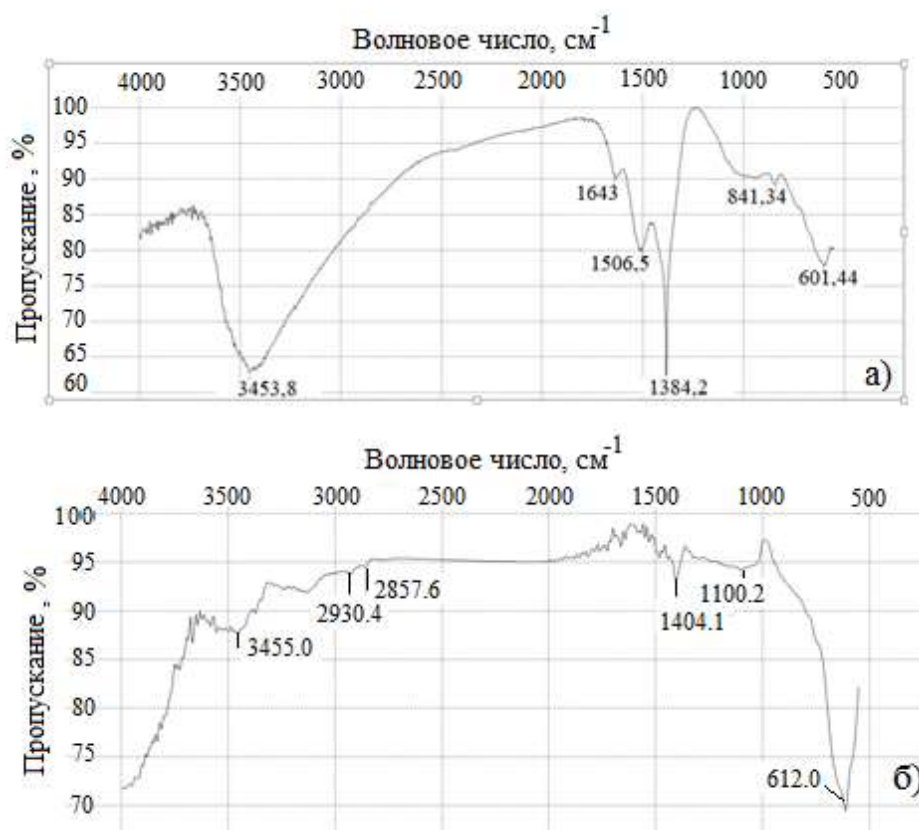


Рисунок 2 – ИК-спектры смеси гидратированных оксидов галлия и гадолиния (а) и прокаленного галлата гадолиния (б) при соотношении компонентов 1:1

Figure 2 – IR spectra of a mixture of hydrated gallium and gadolinium oxides (a) and calcined gadolinium gallate (b) at a ratio of components 1 : 1

Для контроля протекания реакции были
 зарегистрированы ИК-спектры исходных сме-

сей гидратированных оксидов гадолиния и
 галлия и прокаленного галлата гадолиния.

Спектры поглощения образцов в инфракрасной области снимали на спектрофотометре Вrusker в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹ (рисунок 2).

В ИК-спектре смеси гидратированных оксидов галлия и гадолиния присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумами при значениях волновых чисел > 3000 см⁻¹, в диапазоне 1700–1250 см⁻¹ и < 1200 см⁻¹. Интенсивная широкая полоса с максимумом 3454 см⁻¹ отнесена к валентными колебаниями O–H- и N–H-связей в молекулах воды и аммиака, соответственно [8]. Полосы в области средних значений волновых чисел являются аддитивными. Они связаны как с колебаниями связей Gd–O и Ga–O, так и связей и углов в примесных нитрат-ионах и молекулах аммиака. Низкочастотные полосы отнесены к колебаниям связей в оксидах галлия и гадолиния, а также в продукте их взаимодействия.

В ИК-спектре продуктов, полученных после прокаливания, наблюдаются очевидные изменения. Уменьшение интенсивности широкой высокочастотной полосы с максимумом в области 3456 см⁻¹ объясняется потерей воды и примесных молекул аммиака в процессе прокаливания. При этом, следует отметить, увеличение интенсивности поглощения в области 4000 см⁻¹, которое может быть связано с молекулами воды, которые оказались захваченными в междоузлия при формировании кристаллической структуры продукта. Их присутствие подтверждается небольшой потерей массы образца (0,77 % и 0,30 %) при температурах < 300 °C (рисунок 1). Суще-

ственное уменьшение интенсивности полос в области средних частот также связано с удалением при нагревании и отжиге из состава продуктов молекул воды и примесных молекул аммиака и нитрат-ионов. Малоинтенсивные полосы в этой спектральной области связаны с колебаниями связей Gd–O и Ga–O в оксидах галлия и гадолиния. Появление интенсивной полосы с максимумом при 612 см⁻¹ указывает на образование сложного оксида галлия и гадолиния, подтверждая протекание реакции при выбранных условиях.

Количественный и фазовый состав продукта установлен с помощью химического [9] и рентгенофазового анализа. Химический анализ подтвердил сохранение мольного соотношения Gd : Ga = 1 : 1 в продукте после отжига образца. Исследование фазового состава и определение структурных параметров проведено на дифрактометре XRD-6000 на CuK α -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4. Исследования выполнены в Материаловедческом центре коллективного пользования ТГУ, г. Томск.

Рентгенограмма продукта отжига приведена на рисунке 3. Она соответствует галлату гадолиния перовскитной структуры GdGaO₃ с параметрами кристаллической решетки: a = b = 3,777 Å, c = 10,770 Å. Полученные параметры хорошо совпадают с параметрами, приведенными в [6]: a = b = 3,781 Å, c = 10,768 Å. В качестве примесей в продуктах обнаружены оксиды гадолиния и галлия.

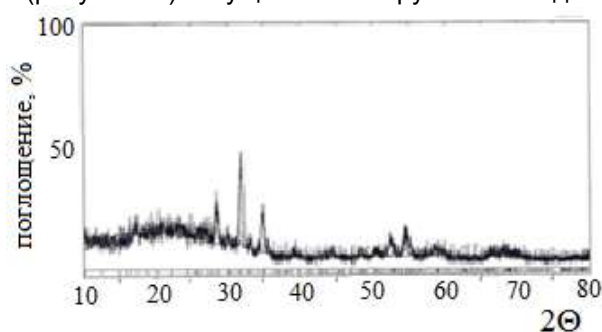


Рисунок 3 – Рентгенограмма продукта синтеза после отжига

Figure 3 – X-ray of the synthesis product after annealing

Широкая полоса области малых значений 2θ указывает на присутствие аморфной фазы, что можно связать с незаконченностью формирования структуры продуктов с образованием частично слоистой структуры.

Истинную плотность полученного продукта определяли в соответствии с методи-

кой, приведенной в [10]. Плотность продукта равна 7,06 ± 0,12 г/см³, что удовлетворительно совпадает с величиной плотности, приведенной в [2] для GdGaO₃, 6,85 г/см³.

ВЫВОДЫ

На основе разрабатываемого способа синтеза [7] получен галлат гадолия $GdGaO_3$, имеющий гексагональную структуру перовскита. Синтез проведен при более низкой температуре (850 °C), относительно аналогов, сокращении стадий, в результате исключения мехактивации и многократного размола и при меньших затратах времени. Инструментальными методами подтвержден химический и фазовый состав продукта, определены параметры его кристаллической решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов : Справ. изд. М. : Metallurgy, 1986. 480 с.
2. Structural and thermal investigation of gadolinium gallium mixed oxides obtained by coprecipitation: Observation of a new metastable phase / M. Bazzoni [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178(7). P. 2301-2305. doi: 10.1016/j.jssc.2005.05.017.
3. Phase Equilibria in the Gd_2O_3 - Ga_2O_3 System / I.A. Bondar [et al.] // *Journal of Inorganic Chemistry*. 1988. V. 33. P. 1820-1823.
4. Li C., Soh K.C.K., Wu P. Formability of ABO_3 perovskites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 372(1-2). P. 40-48. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
5. Computational study of $LnGaO_3$ ($Ln = La-Gd$) perovskites / A. Senyshyn [et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2005. V. 17(39). P. 6217. doi: 10.1088/0953-8984/17/39/008.
6. Guitel J.C., Marezio M., Mareschal J. Single-crystal synthesis and structural refinement of $GdGaO_3$ // *Materials Research Bulletin*. 1976. V. 11(6). P. 739-744. doi: 10.1016/0025-5408(76)90153-7.
7. Способ получения галлата лантана $LaGaO_3$: пат. 2663736 Рос. Федерация № 2016126014; заявл. 08.11.2016; опубл. 09.08.2018, Бюл. № 22. 7 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.
9. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1978. 432 с.
10. Определение плотности сыпучего наноматериала : метод. разработки /сост. А.Е. Бураков. Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 16 с.

Информация об авторах

И. С. Губарева – студент кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

А. А. Гаан – студент кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

О. В. Белова – ведущий инженер кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. А. Новоженев – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. П. Смагин – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры техноферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

А. И. Калинин – аспирант кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

Л. В. Затонская – кандидат химических наук, доцент кафедры техноферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

REFERENCES

1. Portnoy, K.I. & Timofeeva, N.I. (1986). *Oxygen compounds of rare earth elements: Ref. ed.* Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
2. Bazzoni, M., Bettinelli, M., Daldosso, M., Enzo, S., Serra, F. & Speghini, A. (2005). Structural and thermal investigation of gadolinium gallium mixed oxides obtained by coprecipitation: Observation of a new metastable phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(7), 2301-2305. doi: 10.1016/j.jssc.2005.05.017.
3. Bondar, I.A., Degtyareva, V.Ya., Tseitlin, P.A., Derbeneva, T.A., Mezentseva, L.P., Raiskaya, L.N. & Domanskii, A.I. (1988). Phase Equilibria in the Gd_2O_3 - Ga_2O_3 System. *Journal of Inorganic Chemistry*, (33), 1820-1823.
4. Li, C., Soh, K.C.K. & Wu, P. (2004). Formability of ABO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1-2), 40-48. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
5. Senyshyn, A., Ehrenberg, H., Vasylechko, L., Gale, J.D. & Bismayer, U. (2005). Computational study of $LnGaO_3$ ($Ln = La-Gd$) perovskites. *Journal of Physics Condensed Matter*, 17(39), 6217. doi: 10.1088/0953-8984/17/39/008.
6. Guitel, J.C., Marezio, M. & Mareschal, J.

(1976). Single-crystal synthesis and structural refinement of $GdGaO_3$. *Materials Research Bulletin*, 11(6), 739-744. doi: 10.1016/0025-5408(76)90153-7.

7. Novozhenov, V.A., Novozhenov, A.V. & Belova, O.V. (2018). Method for producing the $LaGaO_3$ lanthanum gallate. Pat. 2663736. *Russian Federation, published on 09.08.2018*. Bull. No. 22. (In Russ.).

8. Nakamoto, K. (1991). *IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Moscow: World. (In Russ.).

9. Busev, A.I., Tiptsova, V.G. & Ivanov, V.M. (1978). *Guide to the analytical chemistry of rare elements*. Moscow: Chemistry. (In Russ.).

10. Burakov, A.E. (2012). *Determination of the density of bulk nanomaterial: method. development*. Tambov. TSTU. (In Russ.).

Information about the authors

I.S. Gubareva - student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

A.A. Gaan - student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

O.V. Belova - lead engineer of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V.A. Novozhenov - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V.P. Smagin - Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

A.I. Kalinin - graduate student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

L.V. Zatonskaya - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.