

4. Розанцев Г.М. Изучение образования гетерополивольфрамат-анионов лантанидов иттриевой подгруппы / Г.М. Розанцев, В.И. Кривобок, Т.И. Банникова, О.И. Шелест // Журн. неорг. химии. — 1988. — Т. 33, № 6. — С. 1460–1465.

5. Розанцев Г.М. Математическое моделирование результатов pH-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах / Г.М. Розанцев, О.И. Сазонова, Ю.В. Холин // Журн. физ. химии. — 2002. — Т. 76, № 3. — С. 459–465.

6. Бугаевский А.А. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин // Журн. общей химии. — 1998. — Т. 68, № 5. — С. 753–757.

7. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations / G. Meinrath // Anal Bioanal Chem. — 2002. — V. 374. — P. 796–805.

8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K.S. Pitzer, G. Mayorga // J. Phys. Chem. — 1973. — V. 77, № 19. — P. 2300–2308.

9. Кривобок В.И. Таллиевые соли гетерополивольфраматов гольмия / В.И. Кривобок, Т.И. Пупейко, Г.М. Розанцев // Журн. неорг. химии. — 1986. — Т. 31, № 10. — С. 2567–2572.

© Розанцев Г.М., Ігнат'єва В.В., 2011

Надійшла до редколегії 21.06.2010.

УДК 546.05'64'657'661'881+ 54-165.2

**С.Л. Щур, К.Є. Левицька, С.А. Неділько** (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕНТГЕНОГРАФІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ В СИСТЕМІ $R_{1-x}R'_xVO_4$ ( $R=Y,La$ ; $R'=Nd, Eu$ ; $0 \leq x \leq 0,5$ )

*Досліджено вплив гомовалентного заміщення на параметри елементарної комірки в твердих розчинах заміщення складу  $R_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R=Y,La$ ;  $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ).*

*Ключові слова: ортованадати РЗЕ, рентгенофазовий аналіз, тверді розчини.*

#### Вступ

Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів завдяки своїм цікавим оптичним, магнітним, електрофізичним властивостям використовуються в різних галузях науки та техніки. Завдяки широкому інтервалу ступенів окиснення іону ванадію на його основі побудовано велику кількість різноманітних солей, що важливі своїми електрофізичними та хімічними властивостями. У зв'язку з цим неорганічні матеріали на основі сполук з комплексними кисневмісними аніонами, що є хімічно інертні та прозорі в широкому оптичному діапазоні, цікаві для дослідників. Перспективним та багатообіцяючим напрямом використання ортованадатів лантаноїдів є їх застосування в якості матриць для люмінесцентних матеріалів, а також в лазерній техніці. Деякі сполуки (наприклад,  $GdVO_4:Eu^{3+}$  та  $YVO_4:Eu^{3+}$ ) вже знайшли своє застосування при виготовленні катодних трубок, ламп, а також детекторів рентгенівського випромінювання [1,2].

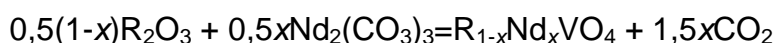
Як відомо, в ортованадатів РЗЕ спостерігається два структурні типи. За даними [3,4] більшість ортованадатів *d*- і *f*-металів третьої групи кристалізується зі структурою циркону з просторовою групою I41/amd, а ортованадат лантану зі структурою монациту P21/n. Відсутність у лантану ізоморфної структури циркону можна пояснити відмінністю іонних радіусів. Радіус іону лантану на 13% більше за ітрію. Тоді як радіус інших іонів відрізняється не більше як на 8–9%. Зіставлення співвідношень *c/a*, що отримані для ортованадатів, які кристалізуються зі структурою циркону, залежно від радіусу лантанодів дозволяє спостерігати ефект лантанодного стиснення.

Достатньо детально вивчена структура ітрію ортованадату [3]. Кожний атом ванадію в структурі оточений чотирма атомами кисню, що складають рівносторонній тетраедр, дещо стиснений вздовж осі *c*. Міжатомні відстані V-O = 1,64 Å, O-O = 2,7 Å. Атом ітрію оточений чотирма ближніми атомами кисню з відстанню Y-O(1) = 2,3 Å і чотирма дальніми атомами кисню Y-O(5)=2,73 Å. Кути між атомами: O(1)-Y-O(2) 155,6, O(1)-Y-O(3) 92,6, O(5)-Y-O(6) 65,1, O(5)-Y-O(7) 135,3, O(5)-V-O(6) 100,9, O(5)-V-O(9) 113,9 градусів. Таким чином, іон ітрію координований вісьмома іонами кисню, що утворюють викривлений куб (тетрагональний додекаедр). Симетрія іонів ітрію D2d.

Метою даної роботи був синтез твердих розчинів заміщення складу R<sub>1-x</sub>R'<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (R=Y,La; R'= Nd, Eu; 0≤x≤0,5) і дослідження їх рентгенографічних особливостей.

### Експериментальна частина

Як вихідні речовини для синтезу зразків R<sub>1-x</sub>R'<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (R=Y,La; R'= Nd, Eu; 0≤x≤0,5) використовували порошки ітрію, самарій, лантан, європій, ванадій(V) оксидів, а також неодим карбонату у стехіометричних співвідношеннях. Суміш вихідних компонентів ретельно гомогенізували в агатовій ступці і прожарювали в фарфорових тиглях в муфельній печі протягом 10 годин при температурі 680°C, використовуючи попередній ступінчастий нагрів шихти та проміжні перетирання в агатовій ступці. Синтез проводився за наступними схемами (R=Y, La):



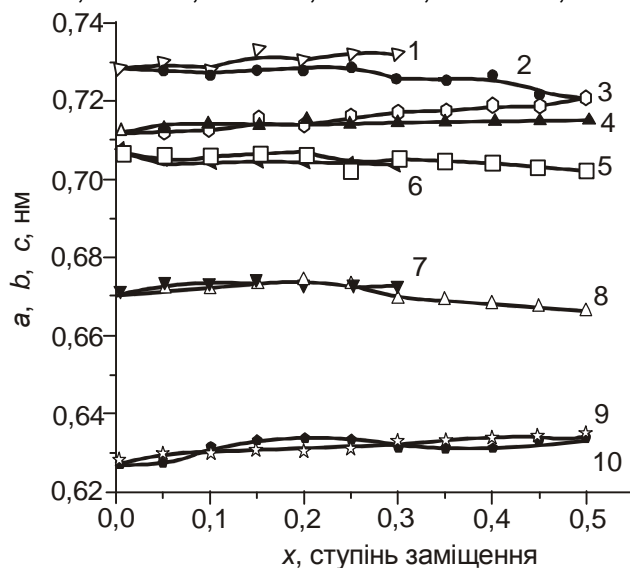
Процес утворення продуктів взаємодії вихідних компонентів реакції контролювали методом інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на спектрофотометрі UR-10 в області 400–4000 см<sup>-1</sup>, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних решіток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрах ДРОН-3М (Cu<sub>Kα</sub>-випромінювання з Ni-фільтром, діапазон кутів 12<2θ<74°, зразки у вигляді порошоків) та Shimadzu LabX XRD-6000 (Cu<sub>Kα</sub>-випромінювання, діапазон кутів 10<2θ<90°, зразки у вигляді порошоків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК,

використовуючи програми Origin, Match, FullProf, X-ray та Difwin. Розрахунок дифрактограм завжди проводився для однакового набору рефлексів.

### Результати та їх обговорення

Області гомогенності синтезованих в даній роботі високотемпературним твердофазним методом твердих розчинів заміщення на основі ортованадатів лантану та ітрію складали  $0 \leq x \leq 0,3$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$  для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ . Менша область гомогенності для  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  обумовлена найбільшою різницею між іонними радіусами лантану та європію порівняно з іншими РЗЕ, використаними в наших дослідженнях ( $\text{Y}^{3+}=0,101$  нм,  $\text{La}^{3+}=0,118$  нм,  $\text{Nd}^{3+}=0,112$  нм,  $\text{Eu}^{3+}=0,107$  нм, радіуси наведені за Шенноном для к.ч.8).



**Рис.1.** Параметри елементарної комірки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  досліджуваних твердих розчинів заміщення: 1 – параметр  $b$  системи  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ; 2 –  $b$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ ); 3 –  $a$  ( $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ); 4 –  $a$  ( $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ ); 5 –  $a$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ ); 6 –  $a$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ); 7 –  $c$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ); 8 –  $c$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ ); 9 –  $c$  ( $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ); 10 –  $c$  ( $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$ )

залежності параметрів елементарної комірки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для синтезованих твердих розчинів заміщення на основі ортованадатів РЗЕ. У випадку  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  (лінії 1,6,7) спостерігається деяке зменшення значень параметру  $a$  при збільшенні значення ступеня заміщення  $x$ , що узгоджується з різницею іонних радіусів лантану та європію (див. вище), для параметрів  $b$  та  $c$  однозначної залежності від ступеня заміщення  $x$  не спостерігається, що очевидно пов'язане з можливими структурними розупорядкуваннями внаслідок великої різниці іонних радіусів. Параметри елементарної комірки при  $x > 0,3$  встановити не вдалося внаслідок гетерогенності зразків, що призводить до появи додаткових піків на рентгенограмах, а також до зсуву піків, притаманних основній фазі  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ .

У випадку системи  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{VO}_4$  (лінії 2, 5, 8 на рис.1) спостерігається повне узгодження зміни параметрів елементарної комірки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  при збільшенні ступеня заміщення  $x$  з різницею іонних радіусів лантану та неодиму, а саме спостерігається поступове зменшення всіх параметрів елементарної комірки при збільшенні ступеня заміщення в інтервалі гомогенності твердих розчинів цього типу.

Для твердих розчинів заміщення на основі ортованадатів ітрію з тетрагональною будовою спостерігалось повне узгодження зміни параметрів

Зразки твердих розчинів заміщення на основі ортованадату ітрію за даними рентгенофазового аналізу мали тетрагональну будову (структурний тип циркону, просторова група симетрії  $I41/amd$ ), а на основі ортованадату лантану — моноклінну будову зі структурою монациту, просторова група  $P21/n$ . Така різниця в формуванні структури між ортованадатами на основі лантану та ітрію пов'язана з суттєво більшим значенням іонного радіусу лантану порівняно з іншими РЗЕ, використаними в даній роботі.

На рис. 1 наведені

елементарної комірки при зміні ступеня заміщення з різницею значень іонних радіусів ітрію, європію та неодиму. У випадку  $Y_{1-x}Eu_xVO_4$  (лінії 3, 9 на рис.1), так само, як і у випадку  $Y_{1-x}Nd_xVO_4$  (лінії 4, 10 на рис.1) спостерігається поступове збільшення параметрів елементарної комірки при збільшенні ступеня заміщення  $x$ .

Зміна об'ємів елементарної комірки всіх досліджених твердих розчинів заміщення на основі ортованадатів ітрію та лантану не суперечить різниці між іонними радіусами РЗЕ та зміні інших параметрів елементарної комірки. Встановити точну залежність кута  $\beta$  від ступеня заміщення  $x$  для твердих розчинів на основі ортованадату лантану не вдалося.

### Висновки

Синтезовано ряд зразків складу  $RVO_4$  ( $R=La, Y$ ), тверді розчини заміщення складу  $R_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R=Y, La$ ;  $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ). Встановлено, що зразки складу  $Y_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ) мали тетрагональну будову (структурний тип цирконію), в той час як тверді розчини заміщення на основі  $La_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ) виявились моноклінними зі структурним типом монациту, що пов'язане з суттєвою різницею між іонними радіусами лантану та інших РЗЕ. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток  $R_{1-x}R'_xVO_4$  ( $R=Y, La$ ;  $R'=Nd, Eu$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ) від складу. Показано, що при заміщенні ітрію та лантану на рідкісноземельний елемент при збільшенні значення ступеня заміщення  $x$  відбувається зміна параметрів елементарної комірки досліджуваних систем симбатно різниці іонних радіусів ітрію, лантану та РЗЕ, на які проходило заміщення.

### Література

1. Yanhong L. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline  $YVO_4:Eu^{3+}$  / L. Yanhong, Guangyan H. // Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — V. 178. — P. 645–649.
2. Sun L.D. Rare earth activated nanosized oxide phosphors: synthesis and optical properties / Sun L.D., Yao J., Liu C.H. et al. // Journal of Luminiscence. — 2000. — V. 87–89. — P. 447–450.
3. Фотиев А.А. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. / А.А. Фотиев, Б.В. Шульгин, А.С. Москвин. — М.: «Наука», 1976. — 205 с.
4. Chakoumakos B.C. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type  $MVO_4$  ( $M=Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) / Chakoumakos B.C., Abraham M.M., Boatner L.A. // Journal of Solid State Chemistry. — 1994. — V. 197–202. — P. 197–202.

© Щур С.Л., Левицька К.Є., Неділько С.А., 2011

Надійшла до редколегії 02.03.2011

УДК 546.42'82

**В.В. Приседский, В.М. Погибко** (ДонНТУ, НТЦ «Реактивэлектрон» НАН України)

### МЕХАНІЗМ СИНТЕЗА $SrTiO_3$ ИЗ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА

Методами ДТА, ТГ, РФА, ИК-спектроскопии изучен механизм термического разложения оксалатного прекурсора  $SrTiO_3$  — гексагидрата дигидродиксалатотитаната стронция  $SrH_2[TiO_2(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ . Показано, что прекурсор разлагается по нескольким параллельным механизмам, что приводит к его фазовой сегрегации и последующему разделению процесса синтеза перовскитовой фазы на низко- и высокотемпературную части.