

УДК 546.05'65'88

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$
ТА $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$)**

**А Сліпець^{1*}, Т. Войтенко¹, С. А. Неділько¹, С. Г. Неділько²,
О. Чукова², В. Щербацький²**

¹*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна
* e-mail: giva@online.ua*

²*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Просп. акад. Глушкова, 4^о, 01601 Київ, Україна*

Методом твердофазного синтезу отримано серію зразків ортованадатів рідкісноземельних елементів. Дані термогравіметричних досліджень засвідчили, що в інтервалі температур 300–718 °С шихта втрачає масу внаслідок втрати води, відновлення деяких сполук, що реагують, та розкладу кальцій карбонату. За температури вище 869 °С утворюється відповідний ортованадат рідкісноземельних елементів. Аналіз ІЧ-спектрів зразків дав змогу виявити незначний зсув смуги поглинання досліджуваних зразків у короткохвильову ділянку, що пояснюють поступовим утворенням аніона VO_4^{3-} . Визначено, що параметри та вид симетрії кристалічної ґратки системи залежать від ступеня заміщення x . Зі збільшенням ступеня заміщення простежується зміна об'єму кристалічної ґратки порівняно з чистим ортованадатом лантану, що можна пояснити різницею в іонних радіусах відповідних замісників та лантану.

З'ясовано, що отримані зразки є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту $\text{P2}_1/\text{n}$. Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ знято спектри люмінесценції в інтервалі $0 \leq x \leq 0,3$.

Ключові слова: твердофазний синтез, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$), люмінесценція, рідкісноземельні елементи.

Матеріали на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів наразі широко використовують у різних галузях науки і техніки [1, 2]. Ортованадати рідкісноземельних елементів мають особливі оптичні властивості, для них характерна висока хімічна інертність та прозорість в оптичному діапазоні, термостимульовані люмінесцентні та рентгенолюмінесцентні (РЛ) властивості. Ванадати, які опромінують за низьких температур світлом чи рентгеновським випромінюванням, мають термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) у широкому діапазоні температур. Відомо, що РЛ властивості цих сполук пов'язані з електронними переходами в аніонах VO_4^{3-} . Активація ортованадатів іонами лантаноїдів сприяє загасанню РЛ центрів VO_4^{3-} та посиленню ефекту температурного загасання. Це свідчить про перенесення енергії від аніона VO_4^{3-} до домішкових центрів. Отже, у разі збудження ортованадатів рентгеновським випромінюванням центри VO_4^{3-} або переходять в основний стан з випромінюванням, або передають енергію іонам-активаторам. В інтервалі високих концентрацій домішкових центрів важливу роль відіграють процеси безпосереднього збудження іонів-активаторів [3].

Нові матеріали на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, найчастіше шукають заміною катіонів, зокрема, частковим заміщенням La на Ca.

Усі зразки систем виготовляли методом твердофазного синтезу [4, 5]. Усі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче “х. ч.”. Для синтезу зразків використовували лантан, європій (III), ванадій (V) оксиди та кальцій карбонат.

Усі реактиви, які використовували для синтезу матеріалів проаналізовано на вміст катіона відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначали прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, ванадію – титруванням гідроксином з індикатором фероїном [6, 7].

Для синтезу зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ твердофазним методом порошки La_2O_3 , V_2O_5 та європій (III) оксиду ретельно гомогенізували і прожарювали, використовуючи ступінчасте нагрівання з проміжними перетираннями протягом 4 год. (рис. 1). Початкова температура нагрівання становила $200\text{ }^\circ\text{C}$ з кроком нагрівання $100\text{ }^\circ\text{C}$ до кінцевої температури $869\text{ }^\circ\text{C}$.



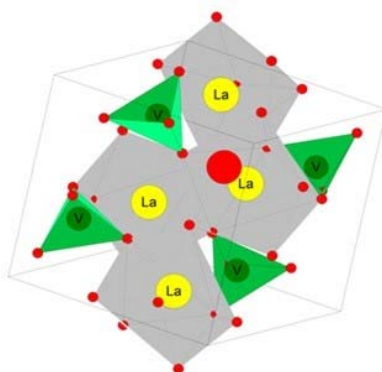
Рис. 1 Схема твердофазного синтезу зразків систем $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур $0\text{--}1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$.

Формування ортованадат-аніона контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі PerkinElmer у проміжку $1\ 400\text{--}400\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

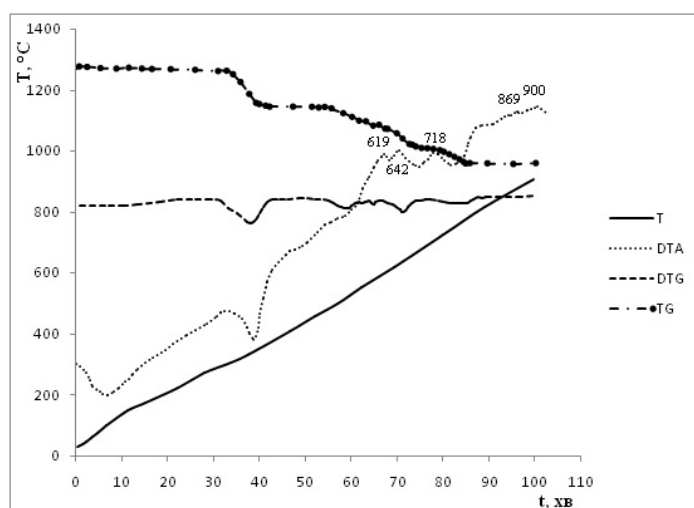
Кристалічна структура елементарної комірки зразка LaVO_4 (рис. 2) була побудовано за допомогою спеціальної програми Diamond 2.1 на підставі літературних даних.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром) та Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, діапазон кутів $10 < 2\Theta < 90^\circ$, зразки у вигляді порошків). Знімання проводили зі швидкістю 2 град./хв .

Рис. 2 Кристалічна будова елементарної комірки LnVO₄.

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджувального випромінювання: 50–200 нм (вакуумний ультрафіолет і 200–330 нм: синхротронне випромінювання, станція SUPERLUMI, лабораторія HASYLAB синхротрон DESY, м. Гамбург, Німечина); ультрафіолет (250–350 нм) і збудження у видимому діапазоні 350–600 нм (НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини», фізичний факультет).

На рис. 3 показано дериватограму зразка La_{0,8}Ca_{0,2}VO₄. Термогравіметричне дослідження засвідчило, що в інтервалі температур 300–340 °С шихта інтенсивно втрачає масу (крива TG на рис. 3). Процес супроводжується поглинанням теплоти внаслідок виділення води та відновлення деяких реагентів. За температури вище 500 °С маса зразка далі зменшується. Розклад CaCO₃ відбувається в інтервалі температур 619–718 °С та формування ванадат-іона VO₄³⁻. При температурі вищій 869 °С утворюється сполука La_{0,8}Ca_{0,2}VO₄.

Рис. 3 ДТГ зразка La_{0,8}Ca_{0,2}VO₄.

Ці перетворення простежуються й під час аналізу ІЧ-спектрів зразків (рис. 4), що засвідчив незначний зсув смуги поглинання ортованадатів у короткохвильову ділянку та поступове утворення аніона VO_4^{3-} . Смуги поглинання при 1 018–1 020 і 822–828 cm^{-1} характерні для валентних коливань $\nu(\text{V-O})$, а при 600–640 і 478–480 cm^{-1} простежується деформаційні коливання $\delta(\text{O-V-O})$.

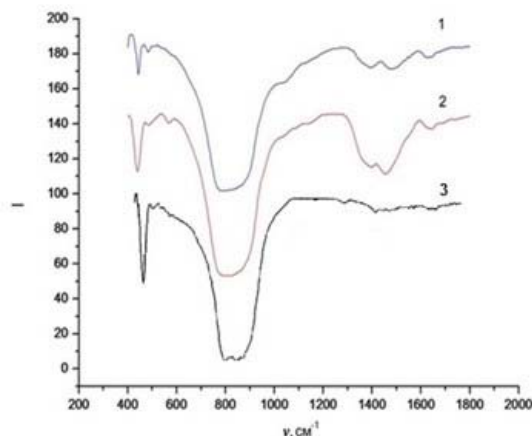
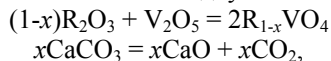


Рис. 4 ІЧ-спектри зразків: 1- LnVO_4 ; 2- $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$; 3 - $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{VO}_4$.

У температурному інтервалі 619–718 °С відбуваються твердофазні реакції:



а за температури вище 869 °С простежується взаємодія компонентів з утворенням кінцевого продукту за загальною реакцією:



Рентгенографічні дослідження (рис. 5) виявили, що тверді розчини в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ утворюються в інтервалі концентрацій кальцію та європію ($0 \leq x \leq 0,5$). У випадку заміщення частини La на Ca чи Eu зі збільшенням ступеня заміщення x простежується зміна об'єму кристалічної ґратки, порівняно з чистим LaVO_4 , що, можливо, пов'язане з різницею в іонних радіусах відповідних замісників та лантану ($\text{La}^{3+} = 0,118$ нм, $\text{Eu}^{3+} = 0,107$ нм [8], див. таблицю).

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,3$

Зразок	Структурний тип / просторова група	a , нм	b , нм	c , нм	β , град.
LaVO_4	$\text{Ce}[\text{PO}_4] / \text{P2}_1/\text{n}$	0,7045(1)	0,7281(1)	0,6725(1)	104,855(1)
$\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$	$\text{Zr}[\text{SiO}_4] / \text{i4}_1/\text{amd}$	0,7043(1)	0,7043(1)	0,6723(1)	
$\text{La}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{VO}_4$	$\text{Zr}[\text{SiO}_4] / \text{i4}_1/\text{amd}$	0,7039(1)	0,7039(1)	0,6722(1)	
$\text{La}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{VO}_4$	$\text{Zr}[\text{SiO}_4] / \text{i4}_1/\text{amd}$	0,7037(1)	0,7037(1)	0,6722(1)	
$\text{La}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{VO}_4$		0,7035(1)	0,7035(1)	0,6721(1)	
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$		0,7033(1)	0,7033(1)	0,6721(1)	

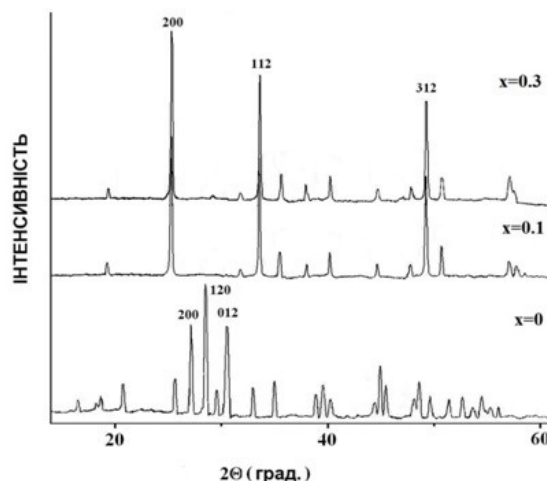


Рис. 5 Дифрактограми зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ також знято спектри люмінесценції [5]. Виявлено, що люмінесценція йонів Eu^{3+} у твердих розчинах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ може бути зумовлена безпосередньо внутрішніми переходами в домішкових іонах. Є й енергетичний перехід від кристалічної матриці до Eu^{3+} -йонів. Ефективність передавання енергії від матриці до Eu^{3+} -йонів залежить від методу синтезу і концентрації йонів Eu^{3+} .

1. Juzenas P., Chen W., Sun Y.-P. et al. Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2008. Vol. 60. – P. 1600–1614.
2. Isakau H. A., Parkhats M. V., Khyukshto V. N. et al. Toward understanding the high DT efficacy // *J. of Photochem. and Photobiology.* 2008. Vol. B 92. P.165–174.
3. Фотиев А. А., Шульгин Б. В., Москвин А. С., Гаврилов Ф. Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. М.: Наука, 1976.
4. Morten H., Truls N. Reidar Haugrud Proton Conductivity in Acceptor-Doped LaVO_4 // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158 (8). P. B857–B865.
5. Chukova O.V., Nedilko S.G. Nedilko S.A. et al. Comparable structural and luminescent characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ solid solutions synthesized by solid state and coprecipitation methods. // *Solid State Phenomena.* 2013. Vol. 200. P. 186–192.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969.
7. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. Vol. A 32. P. 751–752.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ AND $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) COMPOUNDS

**A. Slepets^{1*}, T. Voitenko¹, S. A. Nedilko¹, S. G. Nedilko²,
O. Chukova², V. Scherbatsky²**

¹*National Taras Shevchenko University of Kyiv,
Volodymyrska, Str., 64/13, 01601 Kyiv, Ukraine
* e-mail: giva@online.ua*

²*National Taras Shevchenko University of Kyiv,
acad. Hlushkov Ave., 4-b, 01601 Kyiv, Ukraine*

Alkaline-earth metal orthovanadates have very important applications in various fields that involve chemical and biological applications, luminescent devices and optical fibers. Orthovanadates exhibited special optical, thermally-activated and X-ray luminescences properties. The search for new rare earth orthovanadates lead to created cations, including partial substitution $\text{La}^{3+}/\text{R}^{3+}$ (R-Y, Eu, Sm) and $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$.

Therefore, the aim of this work was to study the conditions of synthesis of compounds of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 \leq x \leq 0,5$) and investigating their X-Ray and structural features, morphological and physical properties.

The phase composition and crystal lattice parameters were determined using x-ray diffractometers DRON-3M ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -radiation with a Ni filter) and Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -radiation, $10 < 2\theta < 90^\circ$ angle range, samples in the form of powder). The diffraction patterns were taken at a step of 2 deg./min.

The microstructure of the compounds obtained was studied with a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S – 2400.

The luminescence and excitation spectra were investigated using synchrotron radiation with the 3.7 – 20 eV energy range. Experiments with synchrotron radiation were made on SUPERLUMI station at HASYLAB (DESY), Hamburg, Germany. Primary 2 m normal incidence monochromator in 15° Mc Pherson mounting has the working UV and VUV spectral range from 3.7 eV to 25 eV. Registering ARC 0.3 m Czerny-Turner monochromator/spectrograph “Spectra Pro 300i” (f/4) and three interchangeable gratings. Detectors are liquid nitrogen cooled CCD detector from Princeton Instruments (200-1050 nm) and HAMAMATSU R6358P photomultiplier (200-800 nm).

The samples $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, ($0 \leq x \leq 0,5$) obtained by the solid state method, by the general reaction:



The $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ compounds were identified using x-ray diffraction (XRD). The crystal structure of pure lanthanum orthovanadates LaVO_4 is monoclinic (monazite type), space group $\text{P}2_1/\text{n}$ with $a = 0.7043(3)$ nm, $b = 0.7280(1)$ nm, $c = 0.6722(2)$ nm, $\beta = 104.855(1)$. For the samples $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ with increasing component concentration of europium at substitution lanthanum on europium the changing from monoclinic phase (space group $\text{P}2_1/\text{n}$) to tetragonal (space group $\text{I}41/\text{amd}$) is observed.

Key words: solid-state synthesis, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$), luminescence.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2015

Прийнята до друку 12.01.2016