

УДК 546.05'65'88

Т. Войтенко, канд. хім. наук
voitana@ukr.net;

С. Неділько, д-р хім. наук;

А. Сліпець, асп.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

С. Манченко, асист.

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук;

О. Чукова, канд. фіз.-мат. наук;

В. Щербацький, інж.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Синтезовано серію зразків складу $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) методом твердофазного синтезу та методом сумісного осадження компонентів. Досліджено залежність параметрів та виду симетрії кристалічної ґратки системи від ступеня заміщення x . Встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту $P2_1/n$. В усіх випадках при збільшенні концентрації Європію при заміщенні лантану на Європій відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури (просторова група $I41/amd$). Морфологію та розміри частинок, що можуть складатися з одного або кількох кристалітів, а також містити аморфну частину, було досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Для сполук $La_{1-x}Eu_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) також було отримано спектри люмінесценції.

Ключові слова: твердофазний синтез, співосадження, $La_{1-x}Eu_xVO_4$, люмінесценція.

Вступ. Сполуки на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, завдяки своїм особливим оптичним, магнітним, електрофізичним показникам, широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Відомо, що властивості складних оксидів, в більшості випадків, суттєво залежать від методу синтезу. Вибір того чи іншого способу одержання дозволяє впливати на структурні, морфологічні характеристики (ступінь кристалічності, пористість, розміри зерен), оптичні, електричні властивості [3–6, 8]. Так, в роботі [4] показано, що гідротермальним методом синтезу можна одержати і моноклінний, і тетрагональний $LaVO_4$, а визначальним чинником при одержанні тетрагонального $LaVO_4$ є використання ЕДТА. В роботі [5] описується одержання і тетрагонального, і моноклінного $LaVO_4$ поверхневим методом осадження, а значення рН є визначальним для встановлення кристалічної структури. Морфологія також відіграє важливу роль при дослідженні фізичних властивостей сполук даного типу [3]. Таким чином, одержання різних за структурою, морфологією зразків відповідно матиме вплив і на фізичні, зокрема люмінесцентні, властивості даних сполук [3–6]

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є вивчення впливу методу синтезу, зокрема, твердофазного та методу співосадження на структурні, морфологічні та люмінесцентні властивості сполук складу $La_{1-x}Eu_xVO_4$ $0 \leq x \leq 0,3$.

Всі зразки систем виготовляли методом твердофазного синтезу та методом сумісного осадження компонентів. Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Для синтезу зразків використовувалися лантан (III), Європій (III), ванадій (V) оксиди, розчини лантан (III), Європій (III) нітратів та натрій ванадату.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу матеріалів, аналізували на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, ванадію – титруванням гідрохіномом з індикатором фероїном [1–2].

Для синтезу зразків $La_{1-x}Eu_xVO_4$ твердофазним методом порошки La_2O_3 , V_2O_5 та Європію (III) оксиду ретельно гомогенізували та прожарювали, використовуючи ступінчастий нагрів з проміжними перетираннями протягом 10 годин. Початкова температура нагріву складала $200^\circ C$ з кроком нагріву $100^\circ C$ до кінцевої температури $680^\circ C$.

Для синтезу системи складу $La_{1-x}Eu_xVO_4$ були використано стехіометрично розраховані кількості розчинів $La(NO_3)_3$, Na_3VO_4 , $Eu(NO_3)_3$. Вихідні компоненти послідовно зливали, наприкінці додаючи краплями розчин Na_3VO_4 та перемішували на магнітній мішалці до встановлення рівноваги. Утворені осаді відфільтровували, висушували у сушильній шафі, ретельно гомогенізували та прожарювали у муфельній печі при $t=680^\circ C$ протягом 6 годин, використовуючи ступінчастий нагрів, з проміжним перетиранням.

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур $293-1223^\circ C$.

Формування ортованадат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі PerkinElmer у проміжку $1400-400\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з КВг.

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

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджуючого випромінювання: $50-200\text{ нм}$ (вакуумний ультрафіолет) і $200-330\text{ нм}$: синхротронне випромінювання, станція SUPERLUMI, лабораторія HASYLAB синхротрон DESY, м. Гамбург, Німеччина); ультрафіолет ($250-350\text{ нм}$) і збудження у видимому діапазоні $350-600\text{ нм}$ (НДЛ "Спектроскопія конденсованого стану речовини", фізичний факультет).

Результати та їх обговорення. Фазову індивідуальність сполук системи $La_{1-x}R_xVO_4$ ($R=Eu, Sm$) $0 \leq x \leq 0,3$ характеризували за допомогою РФА. Було встановлено, що зразки, одержані твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів є однофазними. Симетрія чистого ортованадату лантану відповідає структурному типу монациту $P2_1/n$ (рис. 1). В усіх випадках при збільшенні концентрації Європію при заміщенні лантану на Європій відбувається перехід від моноклінної структури до тетрагональної (просторова група $I41/amd$) [6].

У випадку заміщення $La_{1-x}Eu_xVO_4$ спостерігається деяке зменшення об'єму елементарної комірки порівняно з чистою фазою $LaVO_4$ при збільшенні значення ступеня заміщення x , що узгоджується з різницею йонних радіусів лантану та Європію $La^{3+}=0,118\text{ нм}$, $Eu^{3+}=0,107\text{ нм}$ (табл. 1) [7].

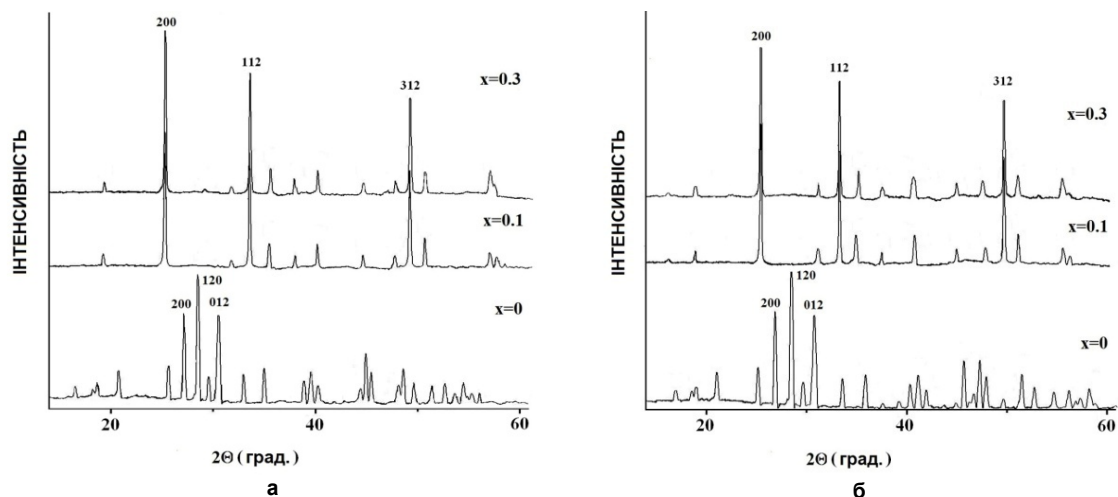


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$, одержаних твердофазним методом (а) і методом сумісного осадження компонентів (б)

Таблиця 1

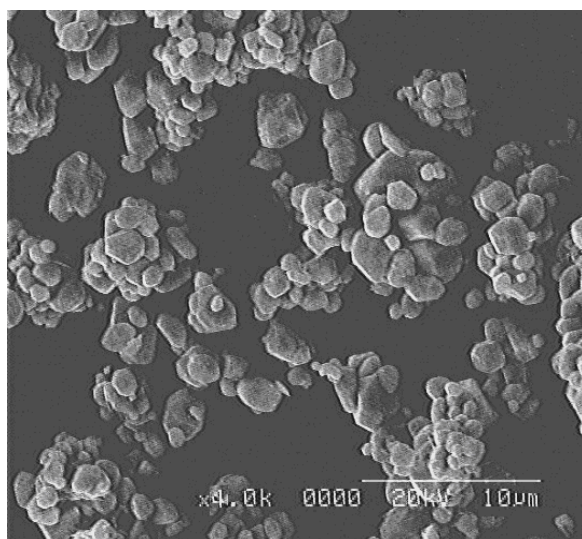
Параметри елементарної комірки для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$, одержаних твердофазним методом та методом сумісного осадження компонентів

Склад	а, нм		b, нм		с, нм		β , °	
	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.	тверд.	осадж.
LaVO_4	0,7045(1)	0,7043(3)	0,7281(1)	0,7280(1)	0,6725(1)	0,6722(2)	104,855(1)	104,855(1)
$\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$	0,7043(1)	0,7041(1)	0,7043(1)	0,7041(1)	0,6723(1)	0,6723(1)	—	—
$\text{La}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{VO}_4$	0,7039(1)	0,7038(1)	0,7039(1)	0,7038(1)	0,6722(1)	0,6724(2)	—	—
$\text{La}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{VO}_4$	0,7037(1)	0,7035(1)	0,7037(1)	0,7035(1)	0,6722(1)	0,6724(2)	—	—

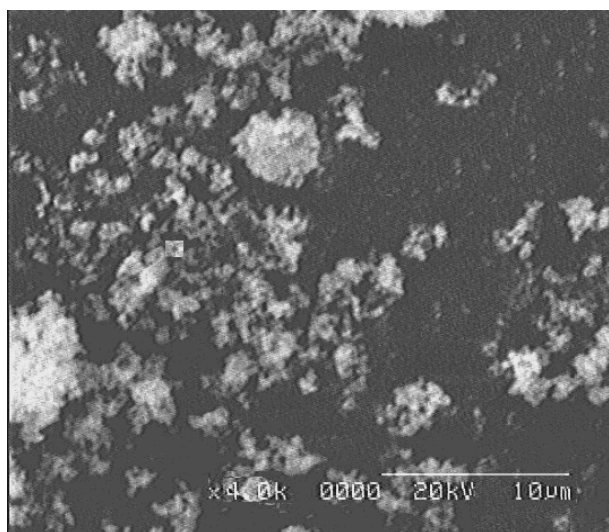
Показано, що поверхня кристалітів у випадку методу співосадження компонентів є більш рихлою і пористою. Розміри частинок при цьому, порівняно з матеріалом, отриманим твердофазним методом, зменшуються приблизно в 4 рази. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно частинки різної форми і середніми розмірами, зокрема, 2 мкм для твердофазного методу, 0,5 мкм для методу сумісного осадження компонентів.

Таким чином, використовуючи метод сумісного осадження компонентів вдається одержувати матеріал з меншим розміром полікристалітів (приблизно сотні нанометрів), що, можливо, буде мати вплив на люмінесцентні властивості одержаних сполук.

Так, згідно зображень, отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії, розміри зерен порошоків, отриманих методом сумісного осадження, значно менші, ніж у випадку порошоків, отриманих твердофазним синтезом. Тому, варто очікувати підвищення ролі поверхневих ефектів із збільшенням співвідношення поверхні наночастинок до їх об'єму, яке має місце із зменшенням розмірів зерен цих порошоків. Кількість іонів Eu^{3+} у поверхневому шарі, де їх локальне оточення відрізняється від оточення моноклінної ґратки, має бути вищою для зразків, отриманих методом сумісного осадження, і при підвищенні концентрації іонів Eu^{3+} до $x = 0,1$.



а



б

Рис. 2. СЕМ-фотографії LaVO_4 , одержаного твердофазним методом (а) і методом сумісного осадження компонентів (б)

Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ також було отримано спектри люмінесценції. Показано, що люмінесценція іонів Eu^{3+} у твердих розчинах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ може бути спричинена безпосередньо внутрішніми переходами в доміш-

кових йонах. Має місце і енергетичний перехід від кристалічної матриці до Eu^{3+} -йонів. Ефективність передачі енергії від матриці до Eu^{3+} -йонів залежить від методу синтезу і концентрації іонів Eu^{3+} .

Висновки. Таким чином, було досліджено вплив методів синтезу (твердофазного та сумісного осадження компонентів) на фазовий склад, кристалографічні характеристики, морфологічні особливості та люмінесцентні властивості сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$. Показано, що розміри зерен порошоків отриманих методом сумісного осадження значно менші, ніж у випадку порошоків отриманих твердофазним синтезом. Досліджено залежність пікової інтенсивності основних ліній на спектрах люмінесценції від вмісту Eu^{3+} . Встановлено, що характер зміни симетрії кристалічної ґратки залежить від складу та різниці йонних радіусів заміщених елементів, при збільшенні концентрації європію при заміщенні лантану на європій відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури.

T. Войтенко, канд. хим. наук,
voitana@ukr.net,
С. Недилько, д-р хим. наук,
А. Слепец, асп.,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
С. Манченко, асист.,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Київ,
С. Недилько, д-р физ.-мат. наук,
О.В. Чукова, канд. физ.-мат. наук,
В.П. Щербацкий, инж.,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Синтезирована серия образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$ методом твердофазного синтеза и методом совместного осаждения компонентов. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки системы от степени замещения x . Симметрия чистого ортованадата лантана соответствует структурному типу монацита, пространственная группа $P2_1/n$. С увеличением концентрации европия при замещении лантана на европий происходит переход от моноклинной к тетрагональной структуре (пространственная группа $I41/amd$). Морфология и размеры частичек были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Для соединений состава $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,3$ также были получены спектры люминесценции.

Ключевые слова: твердофазный синтез, соосаждение, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, люминесценция.

T. Voitenko, PhD, voitana@ukr.net,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
A. Slepets, PhD Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
S. Manchenko, assistant
Bogomolets National Medical University, Kyiv,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
O. Chukova, PhD,
V. Scherbatsky, engineer,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Rare earth orthovanadates are widely used in optical electronic devices due to their interesting optic, magnetic and electrophysical properties. It is known that properties of composite oxides can essentially depend on method of synthesis. Choosing one or other method of preparation enables one to influence the structural and morphological characteristics (degree of crystallinity, porosity, grain size) as well as optical and electrical properties. Therefore, aim of our work is to investigate dependencies of spectral properties on method of synthesis. The samples $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, obtained by the solid-state reaction and co-precipitation method. The $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) compounds were identified using x-ray diffraction (XRD). It was found that the samples obtained by the solid state method are single phase, as well as those obtained using co-precipitation of components. The crystal structure of pure lanthanum orthovanadates LaVO_4 is monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 0.7045(1)$ nm, $b = 0.7281(1)$ nm, $c = 0.6725(1)$ nm, $\beta = 104.854(1)$ for solid state synthesis method and $a = 0.7043(3)$ nm, $b = 0.7280(1)$ nm, $c = 0.6722(2)$ nm, $\beta = 104.855(1)$ for co-precipitation synthesis method. In two series of the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ solid solutions with increasing component concentration of europium at substitution lanthanum on europium the changing from monoclinic phase to tetragonal (space group $I41/amd$) is observed. We have studied the morphology (that may consist of one or several crystallites) and size of particles using scanning electron microscopy (SEM). Luminescence of the Eu^{3+} ions can be excited in the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ solid solutions directly by inner transitions in the impurity ions. Energy transfer from the crystal matrix to the Eu^{3+} ions takes place. Efficiency of energy transfer from matrix to the Eu^{3+} ions depends on method of synthesis of and on concentration of the Eu^{3+} ions. We consider that features of crystal microstructures and neighbor surrounding of the Eu^{3+} ions influence on efficiency of energy transfer to centers of the Eu^{3+} emission.

Keywords: solid-state synthesis, coprecipitation, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, luminescence.

Список використаних джерел

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.
2. Шарло Г. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Moscow, Chemistry, 1969, 1206 p. (in Russian).
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
4. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).
5. Bashir J., Nasir Khan M. Mater. Lett., 2006, 60, 470–473.
6. Huang Z., Huang S., Ou G. Nanoscale, 2012, 4, 5065–5070.
7. Labis Joselito P., Alrokayan Salman A.H. J. Nanopart. Res., 2012, 14, 999–1002.
8. Ma Jie, Wu Qingsheng, Ding Yaping. J. Nanopart. Res., 2008, 10, 775–786.
9. Shennon R.D. Acta Crystallogr., 1976, A32, 751–752.
10. Wang L.-P., Chen L.-M. Mater. Charact., 2012, 69, 108–114.

Надійшла до редколегії 12.05.15