

УДК 546. 05' 65' 88

А. Сліпець, асп., giva@online.ua,  
Т. Войтенко, канд. хім. наук,  
С. Неділько, д-р хім. наук,  
О. Чукова, канд. фіз.-мат. наук,  
С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
Ю. Шафорост, канд. хім. наук,  
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТКОВО ЗАМІЩЕНИХ $(\text{La,Ca})\text{VO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

*Синтезовано серію зразків складу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) гель-золь методом. Встановлено залежність зміни фазового складу, кристалографічних характеристик, морфологічних особливостей та люмінесцентних властивостей зразків при зміні ступеня заміщення в системі  $(\text{La,Ca})\text{VO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ . Показано, для системи  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) при ступені заміщення  $x = 0,1$  відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури. Для досліджуваної системи були зняті спектри люмінесценції.*

**Ключові слова:** гель-золь метод, ортованадати, рідкісно-земельні елементи, люмінесценція.

**Вступ.** Люмінесцентні матеріали, що містять у своєму складі лантанові, користуються великою популярністю серед різноманітних сполук. Особливу увагу приділяють матеріалам на основі оксидів перехідних металів, серед яких виділяють ванадій (V) оксид в оточенні рідкоземельних елементів. Ортованадати із загальною формулою  $\text{LnVO}_4$ , завдяки своїм особливим оптичним, магнітним, електрофізичним показникам, широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Перспективність використання ортованадатів для виготовлення люмінесцентних випромінювачів, панелей, екранів та індикаторів, міток для захисту документів, перетворювачів ультрафіолету надає поштовх до пошуку нових комбінацій складових частин [1, 2]. Вихідними матрицями для подальшої видозміни виступають  $\text{LaVO}_4$  та  $\text{EuVO}_4$ . Відомо, що існує два типу кристалічної структури  $\text{LaVO}_4$ : моноклінний тип монациту  $m\text{-LaVO}_4$  з просторовою групою  $I41/amd$  та тетрагональний тип циркону (як і для  $\text{EuVO}_4$ )  $t\text{-LaVO}_4$  з просторовою групою  $P21/n$ . Серед цих двох структур перевагу використання як люмінесцентного активатора має метастабільний  $t\text{-LaVO}_4$  (координаційне число кисню 8). Термодинамічно ж стабільний  $m\text{-LaVO}_4$  (координаційне число кисню 9) не підходить на цю роль у зв'язку з його структурними характеристиками [3, 4]. Згідно з науковими даними [5–6], введення в оточення люмінесцентного центру  $\text{VO}_4^{3-}$  різних замісників призводить до отримання все нових і нових типів ортованадатів з притаманними їм особливими властивостями.

**Об'єкт та мета дослідження.** Метою даної роботи є отримання серії зразків типу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) та вивчення структурних особливостей, морфологічних та люмінесцентних властивостей.

Система зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) була отримана гель-золь методом. Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х. ч.". Для синтезу зразків використовувалися розчини лантан (III), європій (III), ербій (III) та кальцій (II) нітрати, амоній метаванадат, амоній гідроксид, лимонна та нітратна кислоти.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу матеріалів, аналізували на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з інди-

катором ксиленоловим оранжевим, ванадію – титруванням гідрохіноном з індикатором фероїном [7–8].

Зразки типу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) синтезували гель-золь методом, де в ролі комплексуючого агента використовували лимонну кислоту. Схему синтезу зображено на рис. 1. Розчини лантан (III), європій (III), ербій (III) ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ) та кальцій (II) нітратів  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  поступово змішували у відповідних еквівалентних кількостях з розчином амоній метаванадату  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . В ролі розчинників та для регулювання pH утвореного розчину використовували нітратну кислоту  $\text{HNO}_3$  та дистильовану воду. На першому етапі синтезу розчиняємо  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в концентрованому розчині аміаку при нагріванні близько 70–80°C. Одночасно з цим готуємо розчин лимонної кислоти та додаємо його до розчину амоній метаванадату. В останню чергу поступово, невеликими кількостями додаємо розчини ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ) та  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Отриманий прозорий розчин переміщуємо у графітову чашку та випаровуємо при температурі 80–90°C. Отриманий золь прокалюємо близько 5 годин при температурі 150–630°C.

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 150–800°C.

Формування ортованадат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували у діапазоні 1400–400  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою спектрофотометра PerkinElmer, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром) та ДРОН-7 ( $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання з Mn-фільтром). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв.

Мікроструктуру одержаних зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) Hitachi S – 2400.

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджуючого випромінювання: ультрафіолет (250–350 нм) та збудження у видимому діапазоні 350–600 нм (НДЛ "Спектроскопія конденсованого стану речовини", фізичний факультет).

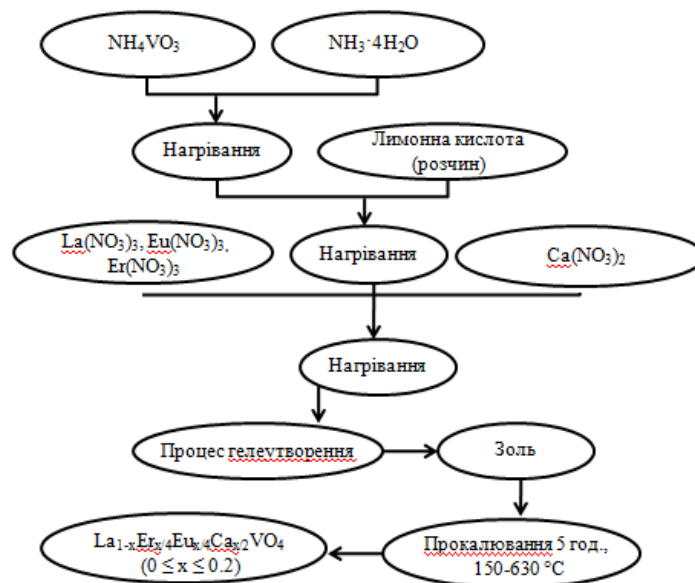


Рис. 1. Схема синтезу серії зразків типу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )

**Результати та їх обговорення.** Фазову індивідуальність сполук системи  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) характеризували за допомогою РФА, результати якого наведено на рис. 2а. Встановлено, що при незначному введенні замісників у вихідну структуру матриці  $\text{LaVO}_4$ , при ступені заміщення  $x = 0,05, 0,1$ , були отримані зразки  $\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,025}\text{Eu}_{0,025}\text{Ca}_{0,05}\text{VO}_4$  та

$\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_4$  моноклінної структури з просторовою групою  $P21/n$ . Наступне збільшення ступеня заміщення  $x$  призводить до утворення нової кристалічної структури, зокрема зразки  $\text{La}_{0,65}\text{Er}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0,5}\text{Er}_{0,15}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,2}\text{VO}_4$  мали тетрагональну структуру (просторова група  $I41/amd$ ).

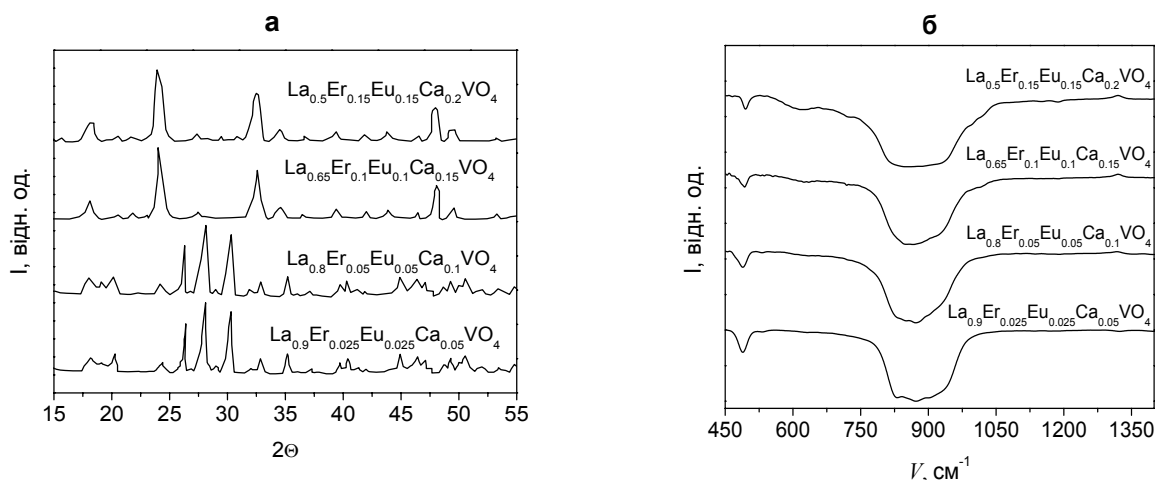


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми (а) та ІЧ-спектри (б) серії зразків типу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ )

Описану залежність можна простежити і в зміні характеру піків ІЧ-спектрів досліджуваних зразків, що зображені на рис. 2б. Ідентифікувати ортованадат іон можна за двома смугами в діапазоні  $460\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням групи  $\text{VO}_4^{3-}$  та деформаційним, які фіксуються при  $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . Область валентних коливань групи  $\text{VO}_4^{3-}$  характеризується єдиним піком близько  $480\text{ cm}^{-1}$  та не зазнає змін при збільшенні ступеня заміщення досліджуваних зразків серії. Для зразків  $\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,025}\text{Eu}_{0,025}\text{Ca}_{0,05}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_4$  спостерігається розщеплення піків деформаційних коливань в той час, як зразки  $\text{La}_{0,65}\text{Er}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_4$  та  $\text{La}_{0,5}\text{Er}_{0,15}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,2}\text{VO}_4$  мають неспотворену тетраедричну симетрію центрального іону. Цей результат підтверджує висновок за

даними РФА про перехід від тетрагональної структури до моноклінної при збільшенні кількості замісників в серії зразків типу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

Вивчення морфологічних особливостей синтезованих сполук складу  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) було проведено методом скануючої електронної мікроскопії. Показано (рис. 3), що поверхня кристалітів є рихлою і пористою. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно частинки різної форми з середніми розмірами близько  $0,5\text{--}1\text{ мкм}$ .

Для сполук  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) також було отримано спектри люмінесценції. Зафіксовано широкі смуги випромінювання матричної частини та вузькі лінії на спектрах, що характерні f-f переходам у  $\text{RE}^{3+}$  йонах.

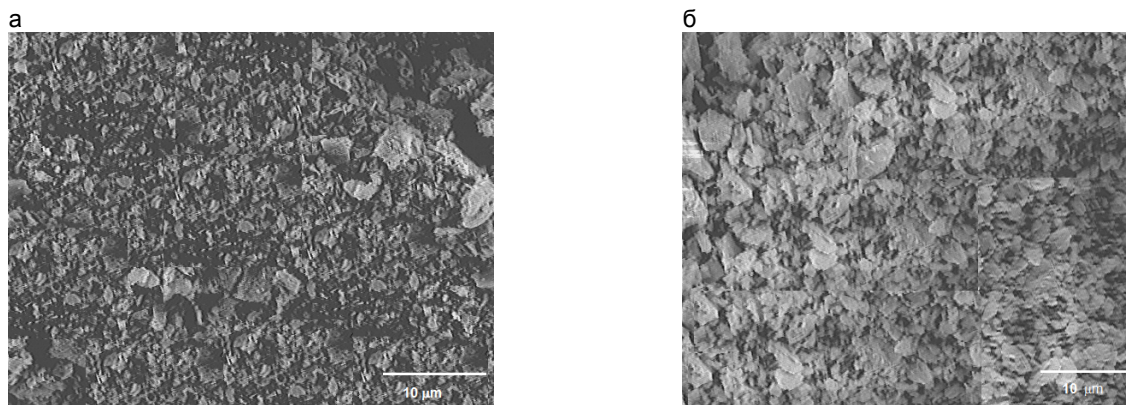


Рис. 3. СЕМ-фотографії  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) з  $x=0$  (а) і  $x = 0,1$  (б).

**Висновки.** Таким чином, було досліджено вплив часткового заміщення в системі  $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  на фазовий склад, кристалографічні характеристики, морфологічні особливості та люмінесцентні властивості. Встановлено, що характер зміни симетрії кристалічної ґратки для зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) залежить від складу та різниці йонних радіусів заміщених елементів, при збільшенні ступеня заміщення  $x$ , зокрема, при  $x = 0,1$  відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури.

#### Список використаних джерел

1. Акмаева Т.А., Дмитриенко А.О., Дмитриенко В.П., Кудрявцев С.В. Цветные металлы, 2009, 11, 39–41.  
Akmaeva T.A., Dmitrienko A.O., Dmitrienko V.P., Kudryavtsev S.V. Tsvetnye metally, 2009, 11, 39–41 (in Russian).

А. Слепец, асп., giva@online.ua,  
Т. Войтенко, канд. хим. наук,  
С. Неділько, д-р хим. наук,  
О. Чукова, канд. физ.-мат. наук,  
С. Неділько, д-р физ.-мат. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,  
Ю. Шафорост, канд. хим. наук,  
ЧНУ имени Богдана Хмельницкого, Черкассы

- Sun S.Q., Yu H.H., Wang Y.C., Zhang H.J., Wang J.Y. Opt Express, 2013, 21 (25), 31119–31129.
- Jia C.J., Sun L.D., Luo F., Jiang X.C., Wei L.H., Yan C.H. Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 5305–5307.
- Jia C.J., Sun L.D., Yan Z.G., Pang Y.C., Lu S.Z., Yan C.H. Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 18, 2626–2635.
- Huang Z., Huang S., Ou G. Nanoscale, 2012, 4, 5065–5070.
- Сліпець А., Войтенко Т., Неділько С. А., Неділько С. Г., Чукова О., Щербаський В. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 2016, 57(1), 122–127.
- Slepets A.A., Voitenko T.A., Nedilko S.A., Nedilko S.G., Chukova O.V., Scherbatsky V.A. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry, 2016, 57(1), 122–127.
- Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
- Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Himija, 1970, 360 p. (in Russian).
- Bashir J., Nazir Khan M. Mater. Lett., 2006, 60, 470–473.

Надійшла до редколегії 20.01.17

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$

Синтезирована серия образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) гель-золь методом. Исследована зависимость изменения фазового состава, кристаллографических характеристик, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов во время изменения степени замещения в системе  $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) при степени замещения  $x = 0,1$  наблюдается переход от моноклинной к тетрагональной структуре. Для исследованных образцов также были сняты спектры люминесценции.

Ключевые слова: гель-золь метод, ортованадаты, редкоземельные элементы, люминесценция.

A. Slepets, PhD-Student, giva@online.ua,  
T. Voitenko, PhD,  
S. Nedilko, Dr. Sci.,  
O. Chukova, PhD,  
S. Nedilko, Dr. Sci.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
Y. Shaforost, PhD,  
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF PARTLY SUBSTITUTED OF $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$

Nowadays, useful materials based on lanthanides elements. Among different types of modern materials, orthovanadates are an important family of rare earth compounds and have potential applications in the fields of laser hosts, catalysts, phosphors, sensors and polarizers. The search for new rare earth orthovanadates lead to created cations of europium ( $\text{EuVO}_4$ ) and lanthanum ( $\text{LaVO}_4$ ) vanadates. In general, the orthovanadates compounds crystallize in two polymorphs, a tetragonal zircon-type structure (space group:  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ) and a monoclinic monazite-type (space group:  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ). Compounds with small rare-earth cations, such as  $\text{EuVO}_4$  have zircon-type structure. Compounds with a large rare-earth cation, such as  $\text{LaVO}_4$ , will experience zircon to monazite phase transitions. However, zircon-type structure of  $\text{LaVO}_4$  compound is metastable. The aim of this work was to synthesize and investigating their X-Ray and structural features, morphological and physical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) compounds. The  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) samples were prepared by aqueous nitrate-citrate gel-sol synthesis route taking citric acid (CA) as a complexing agent. Infrared spectra (IR) of the samples were recorded on PerkinElmer IR spectrometer using the KBr pellet method in the range  $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The phase composition and crystal lattice parameters were determined using x-ray diffractometers DRON-3M ( $\text{CuK}\alpha$ -radiation with a Ni filter) and DRON-7 ( $\text{FeK}\alpha$ -radiation with a Mn filter). The diffraction patterns were taken at a step of  $2\text{ deg./min}$ . The microstructure of the compounds obtained was studied with a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S – 2400. The pattern fits of  $\text{La}_{0.9}\text{Er}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{Ca}_{0.05}\text{VO}_4$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Er}_{0.05}\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$  compounds well with monoclinic monazite-type, and  $\text{La}_{0.65}\text{Er}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.15}\text{VO}_4$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Er}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$  samples crystallized in a tetragonal zircon-type structures. The photoluminescence spectra contain wide bands of matrix emission and narrow lines caused by f-f transitions in the  $\text{RE}^{3+}$  ions.

Key words: gel-sol method, orthovanadates, rare earth element, luminescence.