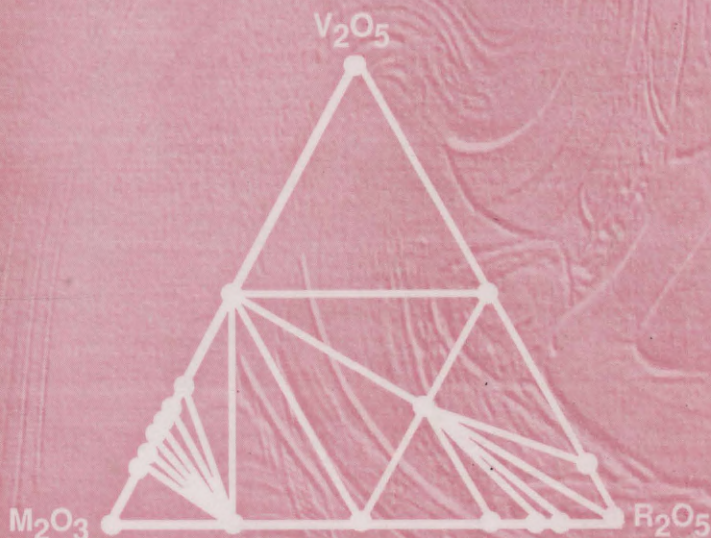


М. Г. ЗУЕВ, Л. П. ЛАРИОНОВ

**Соединения РЗЭ
с простыми и сложными
анионами
переходных металлов
V группы**



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

М. Г. ЗУЕВ, Л. П. ЛАРИОНОВ

СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

СИНТЕЗ. СОСТАВ.
СТРОЕНИЕ. СВОЙСТВА

ЕКАТЕРИНБУРГ • 1999



Зуев М. Г., Ларионов Л. П. Соединения РЗЭ с простыми и сложными анионами переходных металлов V группы. Синтез. Состав. Строение. Свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. ISBN 5—7691—0842—8.

Обобщены результаты современных исследований фазовых соотношений и закономерностей фазообразования в тройных системах, содержащих преимущественно оксиды редкоземельных элементов, ванадия, ниобия и тантала. Описаны методы получения, кристаллохимия, спектроскопия и области применения фаз.

Для специалистов по неорганической и физической химии и некоторым областям материаловедения и медицины.

Табл. 81. Ил. 123. Библиогр. 351 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук профессор **В. Г. Бамбуров**

Рецензенты

доктор химических наук профессор **Б. Ф. Джуринский,**

доктор химических наук профессор **Р. Н. Плетнев**

Zuev M. G., Larionov L. P. Compounds of rare-earth elements with simple and complex anions of V subgroup transition metals. Synthesis. Structure. Composition. Properties. Yekaterinburg: Ural Branch, 1999. ISBN 5—7691—0842—8.

The results of modern investigations of phase relations and regulation of phase formation in ternary systems, containing mostly rare-earth oxides (of vanadium, niobium, tantalum) are summarized. Methods of producing, crystallochemistry, spectroscopy and the fields of phase application are described.

Intrested for the specialists in inorganic and physical chemistry and some areas of meterial science and medicine.

81 tables. 123 figures. Ref. 351 sources.

ISBN 5—7691—0842—8

ПРП—1998—69(68)—143
3 8П6(03)1998 ПБ—1998

© ИХТТ УрО РАН, 1999 г.



ПРЕДИСЛОВИЕ

Одна из основных задач химии — разработка и создание новых материалов для различных областей техники. Простые и сложные оксиды широко применяются во многих отраслях промышленности. Синтез новых материалов и обоснование существующих технологий опираются как на изучение фазовых диаграмм систем оксидов, так и на фундаментальные исследования закономерностей в ряду состав—структура—свойства. Особый интерес вызывает изучение сложных оксидных соединений V, Ta, Nb и элементов III группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, что обусловлено большим разнообразием их свойств. В настоящее время актуален поиск люминесцентных и медицинских материалов, обладающих набором новых спектроскопических характеристик, которые можно ожидать от соединений с переходными элементами.

Оксидные кристаллы на основе элементов III и Vb групп применяют в качестве фото-, катодо- и рентгенолюминофоров. В последние годы все большее значение приобретают эффективные танталовые рентгенолюминофоры [1—3]. Ключевое преимущество их — плотность $(7.5—9.7)10^3$ кг/м³, что выше, чем у используемых рентгенолюминофоров. Благодаря этому можно получить усиливающие рентгеновские экраны с более высокой разрешающей способностью и коэффициентом усиления, что позволяет существенно снизить дозовые нагрузки на пациентов при рентгенологических исследованиях. Особенно это важно в детской рентгенодиагностике. Для обоснования существования известных и поиска новых люминесцентных материалов необходимо изучение фазовых диаграмм систем оксидов. Однако они остаются не только не изученными, но и почти не рассматриваются в физической химии кристаллофосфоров.

Танталаты редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся к кристаллам, эффективно поглощающим рентгеновское излучение с энергией квантов 10—150 кэВ, широко используемое в медицине. Сложные танталосодержащие оксиды РЗЭ применяют в качестве рентгеноконтрастных веществ (РКВ), которые оседают на тканях

организма и поглощают рентгеновское излучение, усиливая контрастность и позволяя диагностировать при низкой дозе облучения, полученной пациентом [4—7]. Физическая химия данных РКВ до настоящего времени не разработана. Она также должна опираться на фазовые диаграммы, обосновывающие существование соединений и твердых растворов, применяемых в качестве РКВ.

В тройных системах $M_2O_3-V_2O_5-R_2O_3$, где $M = PЗЭ$, $R = Nb$, Ta , существуют соединения со сложными анионами с общей формулой MR_2VO_9 [8], на основе которых разработан новый тип кристаллофосфоров. В этих объектах оптическими центрами являются стабилизированные свободные радикалы VO_4^{4-} , спонтанно образующиеся в ходе твердофазных реакций синтеза. Кристаллы обладают узкополосной люминесценцией преимущественно в красной области спектра. Спектрально-люминесцентные свойства оптических центров слабо зависят от металлов матрицы M и R , что указывает на их фундаментальную природу. Эти кристаллофосфоры имеют необычную температурную зависимость излучения: при их нагревании интенсивность красного свечения центров VO_4^{4-} возрастает, а матрицы гасится [9, 10]. Проявляется роль структурно-анионного фактора в формировании спектрально-люминесцентных свойств кристаллов.

Изложенные свойства соединений с простыми и сложными анионами приводят к необходимости детального изучения прежде всего закономерностей их образования путем рассмотрения фазовых соотношений в тройных системах, условий синтеза соединений и их кристаллохимии. Этим вопросам и посвящена настоящая монография.

Книга состоит из семи глав. В первой описан фазовый состав двойных систем, содержащих оксиды $PЗЭ$, бора, алюминия и элементов VB подгруппы, некоторые кристаллохимические и физико-химические характеристики соединений. Во второй главе рассмотрены фазовые равновесия в тройных оксидных системах элементов VB подгруппы и $PЗЭ$, бора и алюминия. Изложена кристаллохимия тройных оксидов со сложными анионами. Даны закономерности фазообразования в системах. Третья глава посвящена динамике решетки двойных и тройных сложнооксидных кристаллов. Рассмотрен теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний ряда кристаллов. Проанализированы спектры инфракрасных колебаний (ИК) и комбинационного рассеяния света (КРС) различных фаз. В четвертой главе описаны спектрально-люминесцентные свойства оксидов, содержащих ионы переходных металлов. Изучены кристаллофосфоры нового типа на основе соединений со сложными анионами и спектры ЭПР тройных сложнооксидных кристаллов. В

пятой главе рассмотрены межионные взаимодействия и перенос энергии возбуждения в двойных и тройных оксидах, содержащих ионы переходных металлов. В шестой главе даны области применения соединений РЗЭ с простыми и сложными анионами. Описаны новые люминесцентные, керамические и медицинские материалы на базе этих соединений. В седьмой главе изложены методы синтеза материалов на основе оксидов с простыми и сложными анионами. В приложении представлены результаты исследования рентгеноконтрастного вещества $YTaO_4$ на животных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brixner L. H., Chen H.-Y // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 2435.
2. Radiology. 1985. V. 157. P. 54A.
3. Schipper W. J., Hoogendorp M. F., Blasse G. // J. Alloys and Comp. 1993. V. 202. P. 283.
4. Сергеев П. В., Свиридов Н. К., Шимановский Н. Л. Рентгеноконтрастные средства. М.: Медицина, 1993.
5. Карташов В. М., Зуев М. Г., Дмитриев А. Ф., Фотиев А. А. // Новые медицинские технологии в решении проблем медико-социальной реабилитации. [Информ. мат-лы]. Екатеринбург, 1995. С. 93.
6. Зуев М. Г., Журавлева Е. Ю., Ларионов Л. П. и др. Рентгеноконтрастные средства — сложные оксиды элементов III и V групп (ортотанталат иттрия). Екатеринбург, 1997. Деп. в ВИНТИ, № 2868—В97.
7. Пат. РФ № 2097361. Оpubл. в Б. И. 1997. № 33; Бальберт М. А. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Челябинск, 1998.
8. Зуев М. Г. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996.
9. Зуев М. Г. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 69.
10. Зуев М. Г. // Химия твердого тела: Сб. докл. Всерос. конф. Екатеринбург, 1996. С. 95.



ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ОКСИДОВ РЗЭ, БОРА, АЛЮМИНИЯ И ЭЛЕМЕНТОВ VB ПОДГРУППЫ. СОЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРА

1.1. СИСТЕМЫ M_2O_3 — Ta_2O_5 ($M=La, Y, Sc, V, B, Ln$)

La_2O_3 — Ta_2O_5 . Фазовая диаграмма представлена в работе [1]. Обнаружены соединения La_3TaO_7 , $LaTaO_4$, $LaTa_3O_9$ и $La_2O_3 \cdot 6Ta_2O_5$. Ряд исследователей указывают на существование фазы $LaTa_5O_{14}$ [2, 3], а Шретъен и Бодио сообщили о синтезе политанталата состава $LaTa_7O_{19}$ [4]. По данным [5], паратанталат La_3TaO_7 относится к орторомбической фазе, структурный тип веберита, пространственная группа *Стсм*. Плотность танталата $\rho_{изм} = 7.29 \text{ г/см}^3$ [2]. Кристаллическая структура $LaTaO_4$ близка к структуре $NaNbO_2F_2$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$ [6]. Структура $LaTaO_4$ при комнатной температуре представлена на рис. 1.1. Ее детальное описание важно, как будет ясно ниже, для интерпретации спектрально-люминесцентных свойств кристаллофосфоров. Атомы Ta расположены вблизи центров тяжести слегка искаженных октаэдров (среднее расстояние Ta—O равно 2.00 \AA). Соединяясь общими вершинами, они образуют бесконечный в двух измерениях гофрированный слой, параллельный [100], причем каждый октаэдр имеет по четыре общих вершины с четырьмя соседними октаэдрами. Вдоль [001] тянутся ряды октаэдров, связанных между собой плоскостью *c*; период решетки вдоль этого направления приблизительно соответствует двум объемным диагоналям октаэдров, а расстояние между соседними атомами Ta равно 3.92 \AA . Вдоль [010] октаэдры нанизаны на ось 2_1 , проходящую через центры их ребер, слегка наклоненных по отношению к этой оси: октаэдры образуют зигзагообразные ряды, причем период *b* соответствует двум ребрам октаэдров. Октаэдрические слои трансляционно идентичны и разделены слоями из La-восьмивершинников, имеющих неправильную форму. Восемь расстояний La—O лежат в пределах 2.40 — 2.84 \AA , следующий девятый атом кислорода удален от La на 3.48 \AA . La-полиэдры в отличие от октаэдров объединены в слои общими ребрами. Плотность $LaTaO_4 \rho_{изм} = 7.9 \text{ г/см}^3$ [2].



Рис. 1.1. Структура LaTaO_4 при 25°C

Соединение LaTa_3O_9 — метатанталат — имеет три кристаллические модификации, производные от структуры перовскита, относящиеся к тетрагональной, гексагональной и орторомбической кристаллографическим системам [7, 8].

Детально кристаллическая структура политанталата $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$ не изучена. По данным [9], структура его производная от структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы. Состав — $\text{La}_{4.67}\text{Ta}_{22}\text{O}_{62}$. Соединение $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P\bar{6}c2$, характерной особенностью структуры является наличие TaO_7 -бипирамид, связанных с La—O и Ta—O координационными полиэдрами (рис. 1.2). Плотность танталата $\rho_{\text{изм}} = 8.53 \text{ г/см}^3$ [10].

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. В данной системе известны соединения Y_3TaO_7 , YTaO_4 , YTa_3O_9 и $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ [2]. Стехиометрический танталат Y_3TaO_7 имеет структуру пирохлора. Исследования Росселля [11] показали, что Y_3TaO_7 можно отнести к нестехиометрическим соединениям со структурой флюорита, пространственная группа может быть $Fm\bar{3}m$ [12].

Танталат YTaO_4 в области низких температур относится к моноклинной сингонии, $Z = 4$, структурный тип фергусонита. Для этой структуры характерны две формы — М и М' [2]. Строение М'-танталатов генетически связано со структурой флюорита. Атомы металла распределены по псевдокубической гранецентрированной решетке. Разносортные катионы Та и У расположены по чередующимся вдоль направления $[001]$ плоскостям, подобно распределению атомов W и катионов в структуре вольфрамита. Различия существуют

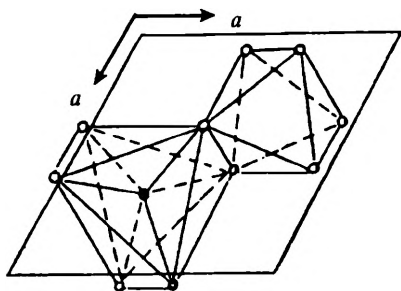
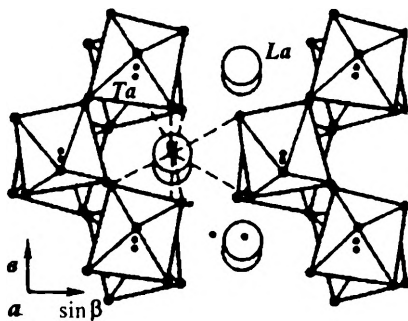
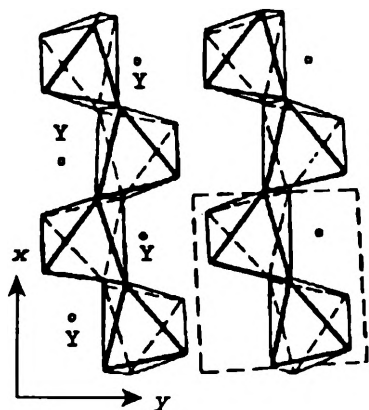


Рис. 1.2. Соединение координационных полиэдров, образованных La и Ta (1) (\circ — O; \bullet — Ta (1) с КЧ = 6; \circ — La с КЧ = 8) в структуре $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Рис. 1.3. Расположение рядов $[\text{TaO}_6]_\infty$ и ионов иттрия в структуре $\text{M}'\text{—YTaO}_4$



в анионной композиции. Пространственная группа $\text{M}'\text{—YTaO}_4$ — $P2_1a(C_{2h}^4)$ в нестандартной установке. M' -фаза может быть переведена в M -фазу нагреванием до 1400°C и последующим охлаждением ниже 1352°C . Эта фаза характеризуется шахматным чередованием атомов тантала и иттрия по базисным плоскостям катионного остова, она тесно связана со

структурой шеелита. Пространственная группа $I2/a$ при одном выборе элементарной ячейки или $C2/c(C_{2h}^6)$ — при другом [13]. Для обеих форм характерна координация (YO_8) по типу куба с незначительным додекаэдрическим искажением. В $\text{M}'\text{—YTaO}_4$ атомы кислорода более приближены к атомам тантала, чем в M—YTaO_4 [14]. При нагревании выше 1400°C осуществляется полиморфный переход фергусонит — шеелит. На рис. 1.3 показан фрагмент кристаллической структуры $\text{M}'\text{—YTaO}_4$. Плотность танталата $\rho_{\text{изм}} = 7.56 \text{ г/см}^3$ [2].

Метатанталат YT_2O_9 имеет структуру типа искаженного пировскита и может быть представлен в виде $\text{Y}_{1/3}\text{TaO}_3$ [15]. Политанталат YT_7O_{19} кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mcm$.

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Надежно установлено образование ортоганталата ScTaO_4 , имеющего структуру вольфрамита. Сведения о других соединениях противоречивы. Например, в области, богатой скандием, сообщено о существовании соединений $\text{Sc}_{5.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{12}$, $\text{Sc}_6\text{TaO}_{11.5}$ или Sc_3TaO_7 [2, 7].

$\text{B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Здесь известна только одна фаза TaBO_4 или BTaO_4 , имеющая структуру циркона или бегирита [16]. Координация ионов Ta^{5+} — восемь, а B^{3+} — четыре.

$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. В системе существуют следующие фазы: CeTaO_4 , CeTa_3O_9 и $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$. Сообщено также о синтезе $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}$ [2]. В работе [17] отмечено, что фаза $3\text{CeO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ не обнаружена, а установлено лишь образование твердого раствора Ta_2O_5 в флюоритоподобной решетке CeO_2 . Структура CeTaO_4 совпадает с LaTaO_4 , следовательно, имеет пространственную группу $P2_1/c$ [18]. Получены различные модификации CeTa_3O_9 — две ромбические и

моноклинная; пространственные группы соответственно $Pmmm$, $Pnma$, $C2/m$ [19].

Подробнее остановимся на соединении $CeTa_7O_{19}$. Оно кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mcm$ [20]. Структура его состоит из двух типов полиэдров. Первый тип — искаженная двухвершинная тригональная антипризма, содержащая атомы церия и тантала. Второй тип полиэдров с атомами тантала и кислорода может быть описан двумя способами: как искаженная пентагональная бипирамида или как искаженный октаэдр с седьмой связью $Ta—O$, проходящей посередине октаэдрического угла. По данным работы [21], этот танталат может иметь также пространственную группу $P\bar{6}c2$. Плотность танталата $\rho_{изм} = 8.520 \text{ г/см}^3$ [7].

$Pr_2O_3—Ta_2O_5$. Известны следующие соединения: Pr_3TaO_7 , $PrTaO_4$, $PrTa_3O_9$ и $PrTa_7O_{19}$. Паратанталат имеет ромбическую структуру (типа веберита). Танталат $PrTaO_4$ изоструктурен $CeTaO_4$ [7]. Методом химического транспорта получена моноклинная модификация $M1—PrTa_3O_9$ при температуре $1000—1100^\circ\text{C}$, при нагревании до 1200°C она необратимо переходит в ромбическую перовскитоподобную модификацию, которая в свою очередь при растирании снова переходит в моноклинную $M2$ -структуру [22]. Полинтанталат $PrTa_7O_{19}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии [23].

$Nd_2O_3—Ta_2O_5$. Синтезированы соединения Nd_3TaO_7 , $NdTaO_4$, $NdTa_3O_9$ и $NdTa_7O_{19}$ [2]. Паратанталат неодима имеет орторомбическую структуру, пространственная группа $C222_1$ [24]. Танталат $NdTaO_4$ изоструктурен M -фергусониту, пространственная группа $I2/a$ [2, 18]. Метатанталат $NdTa_3O_9$ обладает такими же полиморфными превращениями, как и $PrTa_3O_9$ [22]. Политанталат $NdTa_7O_{19}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mcm$, плотность $\rho_{экв} = 8.508 \text{ г/см}^3$ [7, 23].

$Sm_2O_3—Ta_2O_5$. В данной системе установлено существование следующих соединений: Sm_3TaO_7 — ромбическая структура (тип веберита), $SmTaO_4$ — M -фергусонит, $SmTa_3O_9$ — перовскитоподобная фаза и $SmTa_7O_{19}$ — решетка гексагональной сингонии [2].

$Eu_2O_3—Ta_2O_5$. Здесь тоже известны фазы Eu_3TaO_7 , $EuTaO_4$, $EuTa_3O_9$ и $EuTa_7O_{19}$, структуры соединений такие же, как у соответствующих соединений в системе $Sm_2O_3—Ta_2O_5$ [2].

$Gd_2O_3—Ta_2O_5$. Существуют соединения Gd_3TaO_7 , $GdTaO_4$ (M - и M' -фергусонит), $GdTa_3O_9$ (тетрагональная сингония, пространственная группа $P4/mmm$) и $GdTa_7O_{19}$ (пространственная группа $P6_3/mcm$ [2, 25, 26]).

$Tb_2O_3—Ta_2O_5$. Для Tb_3TaO_7 получены две модификации: ромбическая (тип веберита) и кубическая (тип пироклора) [7]. Танталат

TbTaO_4 кристаллизуется в структуре М-фергусонита [25]. Структура TbTa_3O_9 перовскитоподобная, $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ — гексагональная [2].

$\text{Dy}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Dy_3TaO_7 кристаллизуется в кубической структуре (тип пирохлора) [7], DyTaO_4 — в структуре М-фергусонита. Соединения DyTa_3O_9 и $\text{DyTa}_7\text{O}_{19}$ изоструктурны соответствующим фазам в системе $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ [2, 25].

$\text{Ho}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Ho_3TaO_7 — тип пирохлора [7], HoTaO_4 — тип М-фергусонита [25]. В системе известны также соединения HoTa_3O_9 (пространственная группа $P4/mmm$ [26]) и $\text{HoTa}_7\text{O}_{19}$ (гексагональная сингония) [2].

$\text{Er}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Фазовая диаграмма представлена в работе [27]. Известны соединения Er_3TaO_7 с кубической структурой (тип пирохлора), ErTaO_4 — М-фергусонит [25], ErTa_3O_9 — перовскитоподобная и $\text{ErTa}_7\text{O}_{19}$ — гексагональная структура [2, 7].

$\text{Tm}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Как и в описанной выше системе, здесь существуют соединения Tm_3TaO_7 (пирохлор), TmTaO_4 (М'-фергусонит), TmTa_3O_9 (пространственная группа $P4/mmm$), $\text{TmTa}_7\text{O}_{19}$ (пространственная группа $P6_3/mcm$) [2, 7, 25, 26].

$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Фазовый состав этой системы отличается от такового для других систем иттриевой подгруппы. Паратанталат Yb_3TaO_7 кристаллизуется в кубической структуре типа пирохлора, YbTaO_4 — М'-фергусонита [25], YbTa_3O_9 — в перовскитоподобной структуре. Политанталаты иттербия не обнаружены [2].

$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Получены соединения Lu_3TaO_7 (тип пирохлора), LuTaO_4 — М'-фергусонит, LuTa_3O_9 — перовскитоподобная структура [2, 7, 25].

1.2. СИСТЕМЫ $\text{M}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{La, Y, Sc, B, Ln}$)

$\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$. В данной системе получены ниобаты следующего состава: La_3NbO_7 , LaNbO_4 , LaNb_3O_9 и $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ [2, 28]. Параниобат относится к структурному типу веберита, пространственная группа $Stct$ [24]. Ортониобат изоструктурен М-фергусониту. Структура метаниобата производна от структуры перовскита, пространственная группа $Pm\bar{m}m$. Полиниобат $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет полиморфный переход при 1200°C [7]. В работе [29] сообщается о синтезе полиниобата $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$, относящегося к тригональной сингонии с пространственной группой $P3$. Синтез начинается только при 900°C . Однако пока нет других работ, подтверждающих существование этой фазы.

$Y_2O_3-Nb_2O_5$. В отличие от предыдущей системы здесь известны только две фазы [7]: Y_3NbO_7 — кубическая структура типа пироклора, пространственная группа $P2_1/m$, $Z = 8$, и $YNbO_4$ — структура М-фергусонита, пространственная группа в нестандартной установке $I2/a$, $Z = 4$, а в стандартной — $C2/c$, $Z = 4$ [2].

$Sc_2O_3-Nb_2O_5$. Твердофазным методом синтезировано только одно соединение $ScNbO_4$ со структурой вольфрамита, пространственная группа $P2_1/n$ [2, 7].

$B_2O_3-Nb_2O_5$. Экспериментально обнаружено одно соединение, состав которого близок к $3Nb_2O_5 \cdot B_2O_3$, инконгруэнтно плавящееся около $1150^\circ C$ с образованием высокотемпературной модификации Nb_2O_5 и жидкости, богатой B_2O_3 [30].

$Ce_2O_3-Nb_2O_5$. В монографиях [2, 7, 26] сообщается о существовании соединений $Ce_3NbO_{7,91}$, $CeNbO_4$ с пространственной группой $I4/a$, $Z = 4$, $CeNb_3O_9$ — $Pmmm$, $CeNb_5O_{14}$ — $P2_1/nb$ и $CeNb_7O_{19}$ (пространственная группа $P3$) [29]. Следует отметить, что параниобат Ce_3NbO_7 удалось получить прокаливанием гидроксидов при $1600^\circ C$ в водороде.

$Pr_2O_3-Nb_2O_5$. Известны фазы Pr_3NbO_7 (ромбическая структура), $PrNbO_4$ — структура типа М-фергусонита $PrNb_3O_9$, пространственная группа $Pmmm$, и $PrNb_5O_{14}$ — $P2_1nb$ [2, 26].

$Nd_2O_3-Nb_2O_5$. Как и в предыдущей системе, в настоящей известны соединения Nd_3NbO_7 (тетрагональная сингония), $NdNbO_4$ — М-фергусонит, $NdNb_3O_9$ и $NdNb_5O_{14}$, относящиеся к ромбической сингонии с пространственными группами $Pmmm$ и $P2_1nb$ соответственно [2, 26].

$Sm_2O_3-Nb_2O_5$. В системе существуют фазы Sm_3NbO_7 — ромбическая сингония, $SmNbO_4$ (М-фергусонит), $SmNb_3O_9$ — ромбическая сингония. Неизвестны полиниобаты самария [2, 26].

$M_2O_3-Nb_2O_5$ ($M = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Обнаружены только соединения состава M_3NbO_7 , $MNbO_4$ и $ErNb_5O_{14}$ [7, 31]. Для параниобатов европия, гадолиния и тербия характерна ромбическая структура, а для остальных соединений этого состава — кубическая структура (тип пироклора). Ортониобаты кристаллизуются в структуре М-фергусонита. При температуре около $900^\circ C$ наблюдается полиморфный переход в тетрагональную форму типа шеелита. Полиниобат $ErNb_5O_{14}$ относится к тетрагональной сингонии.

1.3. СИСТЕМЫ $M_2O_3-V_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, Ln, B$)

$La_2O_3-V_2O_5$. В данной системе образуются соединения $LaVO_4$ (структурный тип монацита, пространственная группа $P2_1/n$), La_3VO_7 , $La_{1.62}V_{0.38}O_{3.38}$, $La_{1.42}V_{0.58}O_{3.58}$, $La_8V_2O_{17}$ (при температуре вы-

ше 1400 °C) [31—33]. В работе [34] подтверждено существование этих фаз. Кроме того, сообщается о синтезе соединения $\text{La}_6\text{V}_2\text{O}_{14}$ (при температуре около 1200 °C).

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Построена диаграмма фазовых соотношений [35]. Показано существование соединений YVO_4 (структура типа циркона, пространственная группа $I4_1/amd$), $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ и Y_5VO_{10} [32], относящихся к моноклинной сингонии [36, 37]. По данным [38], соединение Y_5VO_{10} образуется при температуре до 1100 °C, а не 1500 °C, как отмечалось в работе [35].

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. В данной системе описано только одно соединение ScVO_4 с пространственной группой $I4_1/amd$ [32].

$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Установлено образование соединений CeVO_4 (структура циркона) и $\text{Ce}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ [32].

$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Авторы [39, 40] обнаружили соединения PrVO_4 (циркон), $\text{Pr}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ и $\text{Pr}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$.

$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Диаграмма фазовых соотношений построена авторами [41], однако требует уточнения. Обнаружены ванадаты состава NdVO_4 (циркон), $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Nd}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Nd}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [32]. Кроме того, по данным Брюссе и Китаямы с соавторами, обнаружены также соединения Nd_3VO_7 , $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ [39, 42].

$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Фазовый состав данной системы также требует уточнения. Согласно работе [41], существуют соединения SmVO_4 (циркон), $\text{Sm}_6\text{V}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sm}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$. Брюссе наряду с ортованадатами обнаружил соединения $\text{Sm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ [39, 40]. Авторы [43] при 1200 °C обнаружили только две фазы: SmVO_4 и $\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$.

$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$. Известны соединения EuVO_4 (циркон), $\text{Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Eu}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$, $\text{Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ ^{41.53} и Eu_3VO_7 ⁵⁴.

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$). Фазовый состав систем, содержащих лантаноиды с элементами иттриевой подгруппы, несколько проще, чем для элементов цериевой подгруппы. Здесь существуют ортованадаты LnVO_4 со структурой типа циркона [32]. Для $\text{Ln} = \text{Gd, Tb}$ обнаружены соединения с общей формулой $\text{Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$, относящиеся, по-видимому, к моноклинной сингонии [44] для $\text{Ln} = \text{Dy, Ho—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ [38, 45, 46].

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Er, Tm, Yb, Lu}$). Существуют соединения LnVO_4 (циркон) [32]. Авторы [47, 48] получили на воздухе фазы $\text{Er}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (моноклинная сингония) [49] и $\text{Tm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ при температуре до 1200 °C. В работе [30] сообщается о получении соединений $\text{Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Er, Tm, Yb}$) только при 1400 °C, а ванадата $\text{Lu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — при 1550 °C. В [47] сообщается о синтезе ванадата $\text{Er}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$.

$B_2O_3-V_2O_5$. В стеклообразном состоянии получен состав BVO_4 , в котором в виде структурных элементов присутствуют группы BO_3 и VO_4 [51]. В субсолидусной области наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов [32].

1.4. СИСТЕМЫ $M_2O_3-B_2O_3$ ($M=La, Y, Sc, B, Ln$)

В настоящее время детально изучены только диаграммы состояния систем $La_2O_3-B_2O_3$ и $Sc_2O_3-B_2O_3$ [52].

$La_2O_3-B_2O_3$. Найдены три соединения: La_3BO_6 , $LaBO_3$ и $La(BO_2)_3$. Оксоборат кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 8$, имеет структурный тип арагонита с пространственной группой $Pmcm$, $Z = 4$. Метаборат лантана относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $I2/a$, $Z = 4$ [7].

$Y_2O_3-B_2O_3$. При $1250^\circ C$ образуется соединение $2Y_2O_3 \cdot B_2O_3$, устойчивое в интервале температур $1000-1250^\circ C$. При $1200^\circ C$ образуется соединение Y_3BO_6 . Однако сведения о его получении противоречивы. Ортоборат иттрия YBO_3 изоструктурен фатериту. Образуется также метаборат иттрия $Y(BO_2)_3$ [52].

$Sc_2O_3-B_2O_3$. В системе известно только одно соединение — ортоборат скандия $ScBO_3$ со структурой типа кальцита.

$Ln_2O_3-B_2O_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$) [7, 52]. Оксобораты $3Ln_2O_3 \cdot B_2O_3$ известны почти для всех лантаноидов. С увеличением ионного радиуса Ln^{3+} температура синтеза повышается, оксобораты празеодима и неодима образуются при $1400^\circ C$. Они относятся к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$, $Z = 8$. Для $Ln = Sm, Eu$ вероятные пространственные группы $C2/m$, $C2$ или Cm , $Z = 6$. Ортобораты рассматриваемых лантаноидов получены при $1200-1400^\circ C$ на воздухе. Для ионов $Ln = Ce-Nd$ при низкой температуре характерен тип арагонита, а для $Ln = Sm, Eu$ — тип фатерита. Метабораты известны для всех лантаноидов. Соединение $Ce(BO_2)_3$ получено только в вакууме из-за окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} на воздухе.

$Ln_2O_3-B_2O_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) [7, 52]. В этих системах также известны оксобораты. Причем соединение $3Lu_2O_3 \cdot B_2O_3$ получается только при $1500^\circ C$, структура относится к моноклинной сингонии. Ортобораты относятся к структурному типу фатерита, кроме $LuBO_3$ и $YbBO_3$, для которых характерен структурный тип кальцита. Метабораты известны для всех рассматриваемых лантаноидов. Структурные данные имеются не для всех метаборатов.

1.5. СИСТЕМЫ V_2O_5 — Ta_2O_5 (Nb_2O_5) и Ta_2O_5 — Nb_2O_5

В работе [53] сообщается об исследовании систем V_2O_5 — Ta_2O_5 и V_2O_5 — Nb_2O_5 , в которых найдено два изоструктурных соединения — $TaVO_5$ и $NbVO_5$. Соединение $TaVO_5$ имеет две модификационные структуры, а $NbVO_5$ — одну, изоструктурную β - $TaVO_5$. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдается около 885 °С. Ванадат $NbVO_5$ плавится при 1250 °С, а $TaVO_5$ — при 1480 °С. Авторы [54, 55] в этих системах не обнаружили $TaVO_5$ и $NbVO_5$, а зафиксировали образование соединений VTa_9O_{25} и VNb_9O_{25} (тетрагональная сингония) [56]. Начало образования VNb_9O_{25} примерно при 500 °С, плавление — около 1290 °С. Кроме того, в [54] найден состав $V_2Nb_{23}O_{62}$, который образуется около 1290 °С. В работах [55, 57] сообщается о получении в системе Ta_2O_5 — Nb_2O_5 соединения $Ta_2Nb_4O_{15}$, распадающегося ниже 1450 °С с образованием твердых растворов на основе α - Nb_2O_5 (до 25 мол. %) и β - Ta_2O_5 (до 51 мол. %). Эти же твердые растворы описаны в монографии [58].

Отметим, что гидрохимическим методом получены соответствующие прекурсоры, из которых после прокалики на воздухе в интервале температур 525—755 °С получены соединения $9Nb_2O_5 \cdot 2V_2O_5$ и $9Ta_2O_5 \cdot 2V_2O_5$. Эти соединения разлагаются при 810—930 °С на $9Nb_2O_5 \cdot V_2O_5$ и V_2O_5 , а также $9Ta_2O_5 \cdot V_2O_5$ и V_2O_5 [59].

1.6. СИСТЕМЫ Al_2O_3 — R_2O_5 (R — Ta, Nb, V)

В системе Al_2O_3 — Ta_2O_5 обнаружено одно соединение $AlTaO_4$ [26, 60, 61] с орторомбической структурой. В системе Al_2O_3 — Nb_2O_5 известны фазы $AlNbO_4$, $AlNb_{11}O_{29}$, $Al_{0.5}Nb_{24.5}O_{62}$, $(AlNb)O_{2.483}$ и $Al_2O_3 \cdot 25Nb_2O_5$ [62—67]. В области температур до 1100 °С существуют только соединения $AlNbO_4$ и $AlNb_{11}O_{29}$. Известны три описания структуры $AlNbO_4$: орторомбическая [63], моноклинная с пространственной группой $C2/m$ [68] и модификация, полученная в работе [67]. Соединение $AlNb_{11}O_{29}$ относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $A2/a$. В системе Al_2O_3 — V_2O_5 существует только одно соединение — ортованадат алюминия $AlVO_4$ [32], плавящийся в интервале температур 775—800 °С с образованием α - Al_2O_3 и V_2O_5 [69].



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афонский Н. С., Нейман М. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1967. Т. 3. С. 1280.
2. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. Химия редких элементов / П. А. Арсеньев, В. Б. Глушкова, А. А. Евдокимов и др. М.: Наука, 1985.
3. Iyer P. N., Smith A. Y. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 740.
4. Chrétien A., Bodiot D. // Cont. Rend. Acad. Sci. Paris. 1966. T. 263. Sér. C. P. 882.
5. Yoshimura M., Yokogawa Y., Somiya S. // Nippon Kadakukai-shi: J. Chem. Soc. Japan. 1986. N 12. P. 1721.
6. Курова Т. А., Александров В. Б. // ДАН СССР. 1971. Т. 201. С. 1095.
7. Портной К. И., Тимофеева Н. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ. изд. М.: Металлургия, 1986.
8. Langenbach-Kuttert B., Sturm J., Gruehn R. // Zs anorg. allgem. Chem. 1987. Bd 548. S. 33.
9. Schaffrath V., Gruehn R. // Ibid. 1989. Bd 573. S. 107.
10. Langenbach-Kutter B., Sturm J., Gruehn R. // Ibid. 1986. Bd 543. S. 117.
11. Rossell H. J. // J. Solid St. Chem. 1979. V. 27. P. 115.
12. Tanaka T. Ishizawa N., Yoshimura M. et al. // Ibid. 1995. V. 114. P. 79.
13. Александров В. Б., Курова Т. А., Угрюмов Д. Г. // Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., 1973. С. 69.
14. Трунов В. К., Кинжибало Л. Н., Ефремов В. А., Кронгауз В. Г. // ДАН СССР. 1981. Т. 260. С. 103.
15. Трунов В. К., Лыкова Л. Н., Афонский Н. С. // Вестн. МГУ. Химия. 1968. № 1. С. 55.
16. Заславский А. И., Звинчук Р. А. // ДАН СССР. 1953. Т. 90. С. 781.
17. Rooksby H. P., White E. A. D. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 94.
18. Santoro A., Marezio M., Roth R. S., Minor D. // J. Solid St. Chem. 1980. V. 35. P. 167.
19. Schaffrath U., Gruehn R. // Zs anorg. allgem. Chem. 1988. Bd 565. S. 67.
20. Gatehouse B. M. // J. Solid St. Chem. 1979. V. 27. P. 209.
21. Johnson A. W. S., Gatehouse B. M. // Acta Cryst. 1980. V. 36, P. 523.
22. Schaffrath U., Steinmann G., Gruehn R. // Zs anorg. allgem. Chem. 1988. Bd 565. S. 54.
23. Путилин С. Н., Крылов Е. А., Меньшенина Н. Ф., Евдокимов А. А. // ЖНХ. 1985. Т. 30. С. 650.
24. Allpress J. G., Rossell H. J. // J. Solid St. Chem. 1979. V. 27. P. 105.
25. Brixner L. H., Chen H.-Y. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 2435.
26. Волошин А. В. Танталониобаты. Систематика. Кристаллохимия. Эволюция. Минералообразование в гранитных пегматитах. СПб.: Наука, 1993.
27. Исупова Е. Н., Савченко Е. П., Келер Э. К. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1975. Т. 11. С. 1407.

28. Kahn-Harari A., Mazerolles L., Michel D., Robert F. // *J. Solid. St. Chem.* 1995. V. 116. P. 103.
29. Hofmann R., Gruehn R. // *Zs anorg. allgem. Chem.* 1991. Bd 602. S. 105.
30. Levin E. M. // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1966. V. 70A. P. 11.
31. Kitayama K., Zoshima D., Katsura T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1983. V. 56. P. 689.
32. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988.
33. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. (Химия редких элементов) / И. А. Бондарь, Н. В. Виноградова, Л. Н. Демьянец и др., М.: Наука, 1983.
34. Фотиев В. А., Базуев Г. В. // *ЖНХ.* 1984. Т. 29. С. 1337.
35. Levin E. M. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. P. 381.
36. JCPDS—ICDD. Card N 44—391.
37. JCPDS—ICDD. Card N 44—392.
38. Kitayama K., Katsura T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 948.
39. Brusset H., Madaule-Aubry F., Blank B. et al. // *Canad. J. Chem.* 1971. V. 49. P. 3700.
40. Brusset H., Mane R., Laude J. P. // *Bull. Soc. Chem. France.* 1973. N 2, pt. 1. P. 495.
41. Ремизов В. Г., Молодкин А. К., Скориков В. М., Богатов Ю. Э. // *ЖНХ.* 1976. Т. 21. С. 1323.
42. Kitayama K., Mizokuchi Ch., Katsura T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1983. V. 56. P. 695.
43. Kitayama K., Katsura T. // *Ibid.* 1977. V. 50. P. 889.
44. JCPDS—ICDD. Card N 36—142.
51. Kitayama K., Sou H., Katsura T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1983. V. 56. P. 3415.
45. Kitayama K., Katsura T. // *Ibid.* 1982. V. 55. P. 1820.
46. Kitayama K., Katsura T. // *Ibid.* 1984. V. 57. P. 1222.
47. Kitayama K., Sygihara T., Katsura T. // *Ibid.* 1979. V. 52. P. 458.
48. Kitayama K., Katsura T. // *Ibid.* 1983. V. 56. P. 1084.
49. ICPDS—ICDD. Card N 25—1415.
50. Усталова О. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1980.
51. Beekenkamp P. // *Verres et refract.* 1964. V. 18. P. 39.
52. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I—III групп (Химия редких элементов) // П. А. Арсеньев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров и др. М.: Наука, 1983.
53. Brown J. J., Hummel F. A. // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1965. V 64. P. 419.
54. Waring J. L., Roth R. S. // *J. Rese. Nat. Bur. Stand.* 1965. V. 69A. P. 119.
55. Waring J. L., Roth R. S. // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. Pt 4. P. 455.
56. JCPDS—ICDD. Card 18—1447.
57. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Т. 1. Л.: Наука, 1969.
58. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев: Наук. думка, 1965.
59. Yamaguchi O., Mukaida Y. Shigeta H. // *Zs anorg. allgem. Chem.* 1989. Bd 574. S. 235.
60. Burdese A., Borlera M. L. // *Ric. Sci. Rend. Ser. A.* 1964. V. 7. P. 454.
61. Година Н. А., Савченко Е. П., Панова Т. И. и др. // *Высокотемпературная химия силикатов и окислов.* Л., 1972.



62. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справ. изд. Двойные системы. Вып. 5, ч. 2. Л.: Наука, 1986.
 63. Burdese A., Borlera M. L. // *Ric. Sci. Rend. Ser. A.* 1963. V. 3. P. 1023.
 64. Norin R. // *Acta Chem. Scand.* 1969. V. 23. P. 1210.
 65. Layden G. K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1963. V. 46. P. 506.
 66. Pedersen B. F. // *Acta Chem. Scand.* 1962. V. 45. P. 250.
 67. Müller E. K., Nicholson B. Y. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. P. 250.
 68. JCPDS—ICDD. Card N 41—347.
 69. Yamaguchi O., Vegaki T., Miyata Y Shimizu K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. P. C / 198.
-



ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ VB ПОДГРУППЫ С РЗЭ, БОРОМ И АЛЮМИНИЕМ. СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

2.1. СИСТЕМЫ M_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 ($M = Sc, Y, La, Ln$)

2.1.1. М-ПОДГРУППА СКАНДИЯ

Для построения диаграмм фазовых соотношений систем Sc_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Y_2O_3 — Y_2O_5 — Ta_2O_5 и La_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 исследован состав различных возможных сечений. В системе Sc_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 это следующие: V_2O_5 — $ScTaO_4$, $TaVO_5$ — Sc_2O_3 , $TaVO_5$ — $ScTaO_4$, $ScVO_4$ — Ta_2O_5 , $ScVO_4$ — $ScTaO_4$.

Определенный экспериментально фазовый состав на сечении $TaVO_5$ — Sc_2O_3 говорит об отсутствии соответствующего сопряжения и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений $TaVO_5$, $ScVO_4$, $ScTaO_4$, Sc_3TaO_7 и некоторой новой фазы. В системе V_2O_5 — $ScTaO_4$ обнаружены соединения $ScVO_4$, $TaVO_5$ и та же новая фаза. Аналогичные выводы следуют при рассмотрении других упомянутых сечений.

Полученные результаты позволили триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Sc_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 при температуре до 1250 °С (рис. 2.1) [1, 2]. На квазибинарном разрезе $ScVO_4$ — Ta_2O_5 найдено новое соединение состава $ScTa_2VO_9$, находящееся в равновесии с $ScVO_4$, $TaVO_5$, $ScTaO_4$, Ta_2O_5 и VTa_9O_{25} . Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования. Установлены следующие элементарные треугольники: Sc_2O_3 — $ScVO_4$ — Sc_3TaO_7 ; Sc_3TaO_7 — $ScVO_4$ — $ScTaO_4$; $ScTaO_4$ — $ScVO_4$ — $ScTa_2VO_9$; $ScVO_4$ — $TaVO_5$ — $ScTa_2VO_9$; $TaVO_5$ — VTa_9O_{25} — $ScTa_2VO_9$; $ScVO_4$ — V_2O_5 — $TaVO_5$; VTa_9O_{25} — $ScTa_2VO_9$ — Ta_2O_5 ; $ScTaO_4$ — $ScTa_2VO_9$ — Ta_2O_5 . В табл. 2.1 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий ванадатотанталата скандия $ScTa_2VO_9$.

В системе Y_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 рассмотрены следующие гипотетические сечения: YVO_4 — Y_3TaO_7 , Y_2O_3 — $TaVO_5$, YVO_4 — Ta_2O_5 , V_2O_5 — $YTaO_4$. Фазовый состав на разрезе $TaVO_5$ — Y_2O_3 позволяет

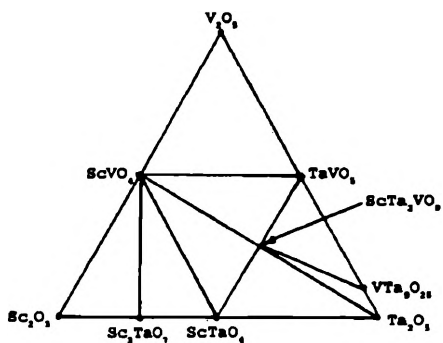


Рис. 2.1. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

Рис. 2.2. Фазовые соотношения в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Y, Sm}$)

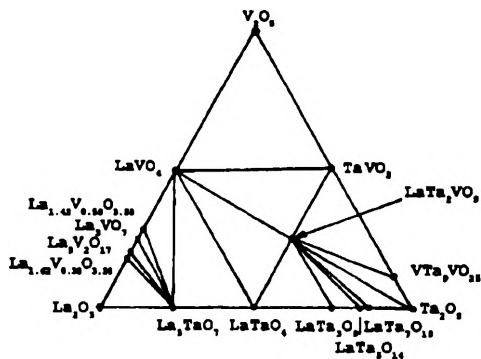
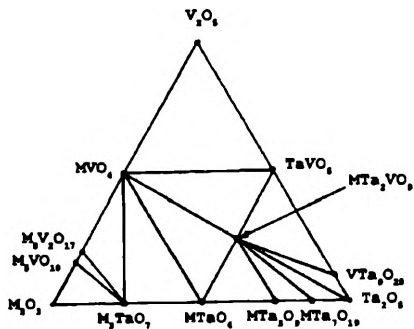


Рис. 2.3. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

Межплоскостные расстояния и относительные

LaTa ₂ VO ₉				ScTa ₂ VO ₉			
/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å
				7	7.75	13	2.39
20	5.33	9	2.25	5	5.59	14	2.31
34	4.93	15	2.09	28	4.93	9	2.27
9	4.70	11	2.02	28	4.75	16	2.18
12	3.61	25	1.986	24	3.78	28	2.05
13	3.37	16	1.939	24	3.70	7	1.906
100	3.30	23	1.801	31	3.64	8	1.890
15	3.19	62	1.791	100	3.49	12	1.819
95	3.06	8	1.736	12	3.34	12	1.767
42	2.95	12	1.689	45	2.99	24	1.750
17	2.81	43	1.675	50	2.93	32	1.728
13	2.75	20	1.658	27	2.86	16	1.711
10	2.71	15	1.599	16	2.82	10	1.675
42	2.63	57	1.577	20	2.68	9	1.649
15	2.59	45	1.564	12	2.54	11	1.583
8	2.49	21	1.550	39	2.47	9	1.565
31	2.44	11	1.538	11	2.42	21	1.552

сделать вывод об отсутствии соответствующего равновесия и о взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений TaVO₅, YVO₄, YTаO₄, Y₃TaO₇, Y₅VO₁₀, Y₈V₂O₁₇ и новой фазы. В системе V₂O₅—YTаO₄ обнаружены соединения YVO₄, TaVO₅, новая фаза, YTаO₄. В системе YVO₄—Y₃TaO₇ существуют только эти две граничные фазы. Новая фаза существует при содержании 25 мол. % Y₂O₃, 25 V₂O₅ и 50 мол. % Ta₂O₅, что соответствует формуле YTа₂VO₉.

В результате удалось триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Y₂O₃—V₂O₅—Ta₂O₅ при температуре до 1250 °С (рис. 2.2). На квазибинарном разрезе YVO₄—Ta₂O₅ найдено новое соединение YTа₂VO₉, находящееся в равновесии с YTаO₄, YVO₄, TaVO₅, VTа₉O₂₅, Ta₂O₅, YTа₇O₁₉, YTа₃O₉ [1, 3]. Установлены следующие элементарные треугольники: Y₂O₃—Y₅VO₁₀—Y₃TaO₇; Y₃TaO₇—Y₈V₂O₁₇—Y₅VO₁₀; Y₃TaO₇—Y₈V₂O₁₇—YVO₄; YTаO₄—Y₃TaO₇—YVO₄; YVO₄—V₂O₅—TaVO₅; YTаO₄—YVO₄—YTа₂VO₉; YTа₂VO₉—YVO₄—TaVO₅; YTа₂VO₉—TaVO₅—YTа₉O₂₅; Ta₂O₅—YTа₂VO₉—YTа₉O₂₅; Ta₂O₅—YTа₇O₁₉—YTа₂VO₉; YTа₇O₁₉—YTа₃O₉—YTа₂VO₉; YTа₃O₉—YTаO₄—YTа₂VO₉.

Таблица 2.1

интенсивности линий соединений MTa_2VO_5 ($M = \text{La, Sc, Y}$)

$\alpha\text{-YTa}_2\text{VO}_5$				$\beta\text{-YTa}_2\text{VO}_5$			
$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$
11	5.29	—	—	—	—	27	2.42
58	4.91	—	—	44	4.91	28	2.31
—	—	—	—	8	4.67	12	2.21
—	—	13	2.08	13	3.87	28	2.05
—	—	28	1.975	34	3.68	23	1.905
—	—	36	1.786	14	3.62	49	1.820
—	—	42	1.781	100	3.48	34	1.775
100	3.29	—	—	19	3.35	13	1.749
—	—	—	—	15	3.12	34	1.728
57	3.04	36	1.703	44	3.04	17	1.719
20	2.94	39	1.671	12	3.00	30	1.671
—	—	42	1.647	10	2.91	32	1.647
13	2.80	48	1.581	44	2.85	37	1.581
42	2.68	47	1.568	48	2.65	36	1.568
39	2.62	62	1.552	28	2.46	30	1.557
38	2.43	—	—	29	2.43	47	1.552
—	—	—	—	—	—	45	1.549

В табл. 2.1 приведены также межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий двух кристаллических модификаций соединения YTa_2VO_5 [4, 5].

Рассмотрим систему $\text{La}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ до 1250°C в субсолидусной области. Для анализа системы зашихтованы точки, лежащие на следующих сечениях: $\text{La}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$, $\text{LaVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{LaTaO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$, $\text{LaTaO}_4\text{—La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$, $\text{LaTaO}_4\text{—La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$. Фазовый состав в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$ говорит об отсутствии данного равновесия и о взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений TaVO_5 , LaVO_4 , LaTaO_4 , $\text{La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$, La_3VO_7 , $\text{La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$, $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, La_3TaO_7 и некоторой новой фазы. В системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LaTaO}_4$ обнаружена эта же новая фаза, LaVO_4 , TaVO_5 . В системе $\text{LaVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$ найдена только новая фаза, а в сечениях $\text{LaTaO}_4\text{—La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$ и $\text{LaTaO}_4\text{—La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ находятся эти граничные фазы, а также La_3TaO_7 , LaVO_4 , La_3VO_7 .

В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования и проведена триангуляция диаграммы фазовых соотношений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ [1, 3]. На квазибинарном разрезе $\text{TaVO}_5\text{—LaTaO}_4$ обнаружено новое

соединение, имеющее состав LaTa_2VO_9 , находящееся в равновесии с LaVO_4 , TaVO_5 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, LaTa_3O_9 и LaTaO_4 (рис. 2.3). Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{La}_2\text{O}_3\text{—La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—La}_3\text{TaO}_7$; $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{—La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{—La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—La}_3\text{VO}_7$; $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{—La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}\text{—La}_3\text{VO}_7$; $\text{La}_3\text{TaO}_7\text{—LaVO}_4\text{—La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$; $\text{LaTaO}_4\text{—La}_3\text{TaO}_7\text{—LaVO}_4$; $\text{LaTaO}_4\text{—LaVO}_4\text{—LaTa}_2\text{VO}_9$; $\text{LaTa}_2\text{VO}_9\text{—LaVO}_4\text{—TaVO}_5$; $\text{LaTa}_2\text{VO}_9\text{—TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{—LaTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—LaTa}_2\text{VO}_9\text{—LaTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{—LaTa}_2\text{VO}_9\text{—LaTa}_5\text{O}_{14}$; $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}\text{—LaTa}_2\text{VO}_9\text{—LaTa}_3\text{O}_9$; $\text{LaTaO}_4\text{—LaTa}_2\text{VO}_9\text{—LaTa}_3\text{O}_9$; $\text{LaVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединения LaTa_2VO_9 даны в табл. 2.1 [6].

Как отмечено выше, YTa_2VO_9 имеет две кристаллические модификации. Модификация, условно обозначенная α , близка по структуре к LaTa_2VO_9 , а β -модификация — к структуре ScTa_2VO_9 .

2.1.2. М-ЛАНТАНОИДЫ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

В целях построения диаграмм фазовых соотношений систем $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ исследован фазовый состав различных гипотетических сечений. В системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ это следующие: $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—CeTaO}_4$, $\text{CeVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$.

Фазовый состав в системах $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{—CeTaO}_4$ свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и о взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений TaVO_5 , CeVO_4 , CeTaO_4 , Ce_3TaO_7 и некоторой новой фазы. В системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{—CeTaO}_4$ образуются соединения CeVO_4 , TaVO_5 , CeTaO_4 и то же новое соединение. В системе $\text{CeVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$ образуется также это новое соединение наряду с CeVO_4 и наличием Ta_2O_5 .

На основе этих результатов удалось провести триангуляцию диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ при температуре до 1250°C (рис. 2.4) [7]. В квазибинарном разрезе $\text{TaVO}_5\text{—CeTaO}_4$ обнаружено новое соединение состава CeTa_2VO_9 , находящееся в равновесии с CeTaO_4 , TaVO_5 , CeVO_4 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}$, CeTa_3O_9 . В табл. 2.2 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединения CeTa_2VO_9 [8].

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—CeVO}_4\text{—Ce}_3\text{TaO}_7$; $\text{Ce}_3\text{TaO}_7\text{—CeVO}_4\text{—CeTaO}_4$; $\text{CeVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{CeVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—CeTa}_2\text{VO}_9$; $\text{CeTaO}_4\text{—CeVO}_4\text{—CeTa}_2\text{VO}_9$; $\text{CeTa}_2\text{VO}_9\text{—TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{CeTaO}_4\text{—CeTa}_2\text{VO}_9\text{—CeTa}_3\text{O}_9$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—}$

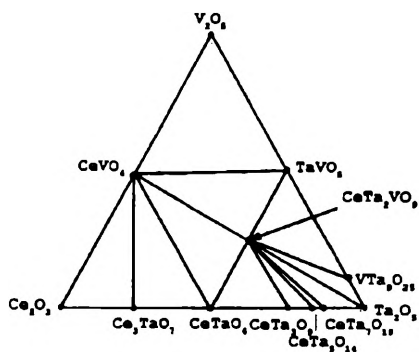


Рис. 2.4. Фазовые соотношения в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

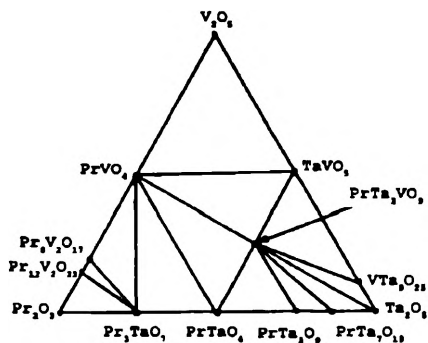


Рис. 2.5. Фазовые соотношения в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

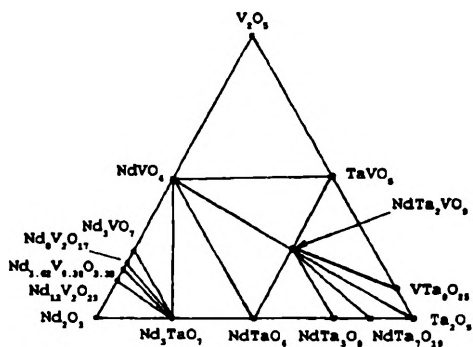


Рис. 2.6. Фазовые соотношения в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

Таблица 2.2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединений LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

CeTa_2VO_9		PrTa_2VO_9		NdTa_2VO_9		SmTa_2VO_9		EuTa_2VO_9	
$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$
6	5.34	16	5.32	17	5.33	10	5.34	8	5.33
32	4.94	56	4.92	31	4.95	34	4.95	71	4.94
12	4.84	21	4.80	9	4.82	9	4.76	10	4.75
6	4.71	13	4.67	7	4.69	6	4.71	—	—
36	3.67	75	3.63	30	3.64	26	3.61	27	3.61
100	3.30	100	3.30	100	3.30	100	3.30	100	3.30
37	3.05	64	3.05	63	3.06	51	3.05	37	3.06
14	2.95	29	2.95	28	2.95	22	2.95	16	2.95
5	2.85	7	2.80	8	2.81	5	2.80	3.5	2.81
46	2.75	31	2.72	14	2.72	13	2.70	10	2.69
25	2.62	33	2.62	34	2.62	24	2.62	24	2.62
4	2.56	19	2.58	14	2.58	6	2.57	5	2.54
26	2.44	35	2.43	39	2.44	25	2.44	22	2.44
10	2.09	7	2.09	12.5	2.09	7	2.09	5	2.09
6	2.01	5	2.01	8	2.01	7	2.01	5	2.01
19	1.989	19	1.985	21	1.986	16	1.981	31	1.983
19	1.890	27	1.879	14	1.874	11	1.856	9.5	1.951
8	1.840	9	1.846	7	1.824	8	1.809	9	1.801
17	1.790	34	1.788	42	1.790	31	1.788	23	1.790
25	1.675	17	1.669	23	1.672	16	1.674	13	1.665
19	1.659	19	1.652	14	1.658	12	1.653	24	1.654
19	1.574	25	1.574	33	1.574	23	1.574	19	1.573
19	1.563	16	1.562	22	1.562	16	1.562	13	1.560
14	1.546	7	1.546	12.5	1.546	10	1.552	7	1.546

CeTa_2VO_9 — $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ — CeTa_2VO_9 — Ta_2O_5 ; $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}$ — CeTa_2VO_9 — $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$; CeTa_3O_9 — CeTa_2VO_9 — $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}$.

В системе Pr_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 изучен фазовый состав следующих сечений: TaVO_5 — Pr_2O_3 ; V_2O_5 — PrTaO_4 ; PrVO_4 — Ta_2O_5 . Кроме того, изучен состав отдельных областей диаграммы, в частности области, ограниченной соединениями PrTaO_4 — TaVO_5 — Ta_2O_5 и Pr_3TaO_7 — Pr_2O_3 — PrVO_4 . Фазовый состав в гипотетических сечениях TaVO_5 — Pr_2O_3 , V_2O_5 — PrTaO_4 свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и о взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений TaVO_5 , PrVO_4 , PrTaO_4 , Pr_3TaO_7 , $\text{Pr}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Pr}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ и новой фазы. В системе PrVO_4 — Ta_2O_5 образуется эта же новая фаза. В области PrTaO_4 — TaVO_5 — Ta_2O_5 образуются снова эта же фаза, а также соединения $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, $\text{PrTa}_7\text{O}_{19}$, PrTa_3O_9 .

Данные результаты позволяют триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Pr_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 при температуре

до 1250 °C (рис. 2.5) [7]. В квазибинарном разрезе $\text{TaVO}_5\text{—PrTaO}_4$ обнаружено новое соединение, имеющее брутто-формулу PrTa_2VO_9 [9] и находящееся в равновесии с PrTaO_4 , PrVO_4 , TaVO_5 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , $\text{PrTa}_7\text{O}_{19}$, PrTa_3O_9 . В табл. 2.2 приведены также межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий ванадатотанталата празеодима PrTa_2VO_9 .

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—Pr}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}\text{—Pr}_3\text{TaO}_7$; $\text{Pr}_3\text{TaO}_7\text{—Pr}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}\text{—Pr}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; $\text{Pr}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—PrVO}_4\text{—Pr}_3\text{TaO}_7$; $\text{PrTaO}_4\text{—Pr}_3\text{TaO}_7\text{—PrVO}_4$; $\text{PrVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{PrTaO}_4\text{—PrVO}_4\text{—PrTa}_2\text{VO}_9$; $\text{PrVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—PrTa}_2\text{VO}_9$; $\text{TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}\text{—PrTa}_2\text{VO}_9$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—PrTa}_2\text{VO}_9\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{PrTa}_7\text{O}_{19}\text{—PrTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PrTa}_3\text{O}_9\text{—PrTa}_2\text{VO}_9\text{—PrTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{PrTaO}_4\text{—PrTa}_2\text{VO}_9\text{—PrTa}_3\text{O}_9$.

Рассмотрим систему $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Изучен фазовый состав сечений $\text{TaVO}_5\text{—Nd}_2\text{O}_3$; $\text{V}_2\text{O}_5\text{—NdTaO}_4$; $\text{NdVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$, а также отдельных областей системы, в частности $\text{NdVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{NdTaO}_4\text{—TaVO}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—NdVO}_4\text{—NdTaO}_4$.

Фазовый состав на сечениях $\text{TaVO}_5\text{—Nd}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—NdTaO}_4$ указывает на отсутствие соответствующих сопряжений и взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений TaVO_5 , NdTaO_4 , NdVO_4 , Nd_3TaO_7 , $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$, Nd_3VO_7 и некоторой новой фазы. В системе $\text{NdVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$ образуется эта же новая фаза. В области $\text{NdTaO}_4\text{—TaVO}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ образуются та же фаза и соединения $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$, NdTa_3O_9 .

На основе этих результатов удалось триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ при температуре до 1250 °C (рис. 2.6) [7, 10]. На квазибинарном разрезе $\text{TaVO}_5\text{—NdTaO}_4$ найдено новое соединение состава NdTa_2VO_9 , находящееся в равновесии с TaVO_5 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$, NdTa_3O_9 , NdTaO_4 , NdVO_4 . В табл. 2.2 приведены рентгеновские характеристики соединения NdTa_2VO_9 [11].

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}\text{—Nd}_3\text{TaO}_7$; $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}\text{—Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—Nd}_3\text{TaO}_7$; $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Nd}_3\text{TaO}_7$; $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Nd}_3\text{VO}_7\text{—Nd}_3\text{TaO}_7$; $\text{Nd}_3\text{VO}_7\text{—NdVO}_4\text{—Nd}_3\text{TaO}_7$; $\text{Nd}_3\text{TaO}_7\text{—NdVO}_4\text{—NdTaO}_4$; $\text{NdVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{NdTaO}_4\text{—NdVO}_4\text{—NdTa}_2\text{VO}_9$; $\text{NdVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—NdTa}_2\text{VO}_9$; $\text{TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}\text{—NdTa}_2\text{VO}_9$; $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{—NdTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}\text{—NdTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{NdTa}_3\text{O}_9\text{—NdTa}_2\text{VO}_9\text{—NdTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{NdTaO}_4\text{—NdTa}_2\text{VO}_9\text{—NdTa}_3\text{O}_9$.

Далее рассмотрим систему $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Как и для ранее исследованных систем, изучен фазовый состав сечений $\text{TaVO}_5\text{—Sm}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—SmTaO}_4$ и $\text{SmVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$, а также областей $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—SmVO}_4\text{—SmTaO}_4$, $\text{SmVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$, $\text{SmTaO}_4\text{—TaVO}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Фазовый состав на сечениях $\text{TaVO}_5\text{—Sm}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—SmTaO}_4$ говорит

Установлены следующие элементарные треугольники: Eu_2O_3 — $\text{Eu}_5\text{VO}_{10}$ — Eu_3TaO_7 ; $\text{Eu}_5\text{VO}_{10}$ — $\text{Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ — Eu_3TaO_7 ; $\text{Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — $\text{Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ — Eu_3TaO_7 ; $\text{Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — EuVO_4 — Eu_3TaO_7 ; EuTaO_4 — Eu_3TaO_7 — EuVO_4 ; TaVO_5 — EuVO_4 — V_2O_5 ; EuTaO_4 — EuVO_4 — EuTa_2VO_9 ; EuVO_4 — TaVO_5 — EuTa_2VO_9 ; TaVO_5 — $\text{VTa}_2\text{O}_{25}$ — EuTa_2VO_9 ; Ta_2O_5 — EuTa_2VO_9 — $\text{VTa}_2\text{O}_{25}$; EuTa_3O_9 — EuTa_2VO_9 — $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$; EuTaO_4 — EuTa_2VO_9 — Eu_3TaO_7 ; $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ — EuTa_2VO_9 — Ta_2O_5 .

Таким образом, диаграммы фазовых соотношений систем M_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , где М — лантаноиды цериевой подгруппы, имеют одинаковый характер триангуляции для областей, ограниченных сечениями MTaO_4 — MVO_4 — V_2O_5 — Ta_2O_5 . Внутри этих областей существуют соединения с общей формулой MTa_2VO_9 .

2.1.3. М-ЛАНТАНОИДЫ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

Для построения диаграмм фазовых соотношений систем Gd_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Tb_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Dy_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Ho_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Er_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Tm_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Yb_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , Lu_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 изучен фазовый состав различных гипотетических сечений. В системах Ln_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Gd}$ и Tb) это следующие: Ln_2O_3 — TaVO_5 , V_2O_5 — LnTaO_4 , LnVO_4 — Ta_2O_5 .

Фазовый состав на сечениях Ln_2O_3 — TaVO_5 и V_2O_5 — LnTaO_4 свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений TaVO_5 , LnVO_4 , LnTaO_4 , Ln_3TaO_7 , $\text{Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ и новых фаз. В системах V_2O_5 — LnTaO_4 обнаружены соединения TaVO_5 , LnVO_4 , новая фаза, LnTaO_4 , на сечениях LnVO_4 — LnTaO_4 существуют только эти две граничные фазы. Новая фаза существует при содержании 25 мол. % Ln_2O_3 25 V_2O_5 и 50 мол. % Ta_2O_5 , что соответствует формуле LnTa_2VO_9 . В результате удалось триангулировать диаграммы фазовых соотношений систем Ln_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 , $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ при температуре до 1250 °С (рис. 2.8). На квазибинарном разрезе LnVO_4 — Ta_2O_5 найдены новые соединения LnTa_2VO_9 , находящиеся в равновесии с LnTaO_4 , LnVO_4 , TaVO_5 , $\text{VTa}_2\text{O}_{25}$, $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$, LnTa_3O_9 , Ta_2O_5 [14].

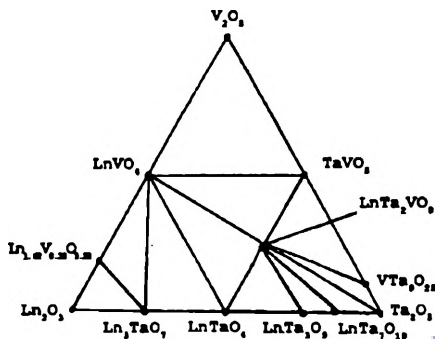


Рис. 2.8. Фазовые соотношения в системах Ln_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$)

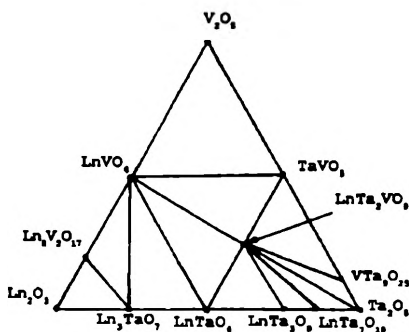


Рис. 2.9. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$)

Установлены следующие элементарные треугольники:

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—LnVO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnTaO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7\text{—LnVO}_4$; $\text{LnTaO}_4\text{—LnVO}_4\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$; $\text{LnVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{LnVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{TaVO}_5\text{—VTa}_9\text{O}_{25}\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$; $\text{VTa}_9\text{O}_{25}\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{LnTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{LnTa}_2\text{VO}_9\text{—LnTa}_3\text{O}_9\text{—LnTaO}_4$; $\text{LnTa}_2\text{VO}_9\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}\text{—LnTa}_3\text{O}_9$. В табл. 2.3 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов соединений GdTa_2VO_9 и TbTa_2VO_9 .

Рассмотрим системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$ до 1250°C в субсолидусной области. Для анализа систем зашихованы точки, лежащие на следующих сечениях: $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$; $\text{LnVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{LnTaO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$; $\text{LnTaO}_4\text{—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$. Фазовый состав на сечениях $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$ говорит об отсутствии данных равновесий и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений TaVO_5 , LnVO_4 , LnTaO_4 , $\text{Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ и некоторых новых фаз. В системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnTaO}_4$ обнаружены эти же новые фазы, LnVO_4 , TaVO_5 . В системах $\text{LnVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$ найдены только новые фазы, а в системах $\text{LnTaO}_4\text{—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ находятся только данные граничные фазы.

В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования и проведена триангуляция систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$ [14]. На квази-бинарных разрезах $\text{TaVO}_5\text{—LnTaO}_4$ обнаружены новые соединения, имеющие состав LnTa_2VO_9 , которые находятся в равновесии с LnVO_4 , TaVO_5 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$, LnTa_3O_9 и LnTaO_4 (рис. 2.9).

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—LnTa}_3\text{O}_9$; $\text{Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—LnVO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnTaO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7\text{—LnVO}_4$; $\text{LnVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{LnTaO}_4\text{—LnVO}_4\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$; $\text{LnVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$; $\text{TaVO}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{LnTa}_3\text{O}_9\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{LnTaO}_4\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—LnTa}_3\text{O}_9$. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов соединений LnTa_2VO_9 , где $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er}$ и Tm , указаны в табл. 2.3 и 2.4.

Обратимся к системам $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$. Двойные граничные системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ несколь-

Таблица 2.3

**Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов соединений
LnTa₂VO₉ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho)**

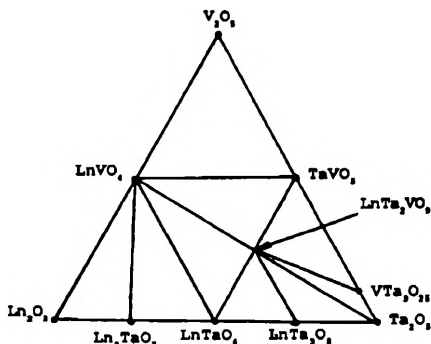
GdTa ₂ VO ₉		TbTa ₂ VO ₉		DyTa ₂ VO ₉		HoTa ₂ VO ₉	
<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å
5	7.71	4	7.72	—	—	3	7.73
37	4.93	31	4.89	95	4.93	45	4.93
8	4.71	6	4.71	40	4.68	10	4.67
23	3.69	16	3.68	17	3.71	19	3.69
26	3.57	21	3.57	—	—	28	3.59
100	3.48	100	3.47	100	3.48	100	3.49
11	3.33	9	3.33	—	—	11	3.34
5	3.24	4	3.24	—	—	—	—
5	3.19	6	3.16	—	—	—	—
14	3.05	—	—	55	2.95	18	3.05
—	—	—	—	—	—	46	2.93
23	2.85	19	2.85	62	2.66	20	2.86
36	2.68	32	2.67	61	2.62	14	2.68
3	2.53	—	—	17	2.52	34	2.65
32	2.47	27	2.46	23	2.47	13	2.61
6	2.41	5	2.41	—	—	10	2.51
14	2.30	16	2.30	13	2.08	35	2.47
30	2.05	27	2.05	17	2.05	8	2.33
—	—	—	—	—	—	15	2.31
—	—	—	—	—	—	7	2.21
3	1.950	—	—	18	2.01	21	2.05
8	1.902	6	1.902	38	1.977	9	1.980
8	1.843	11	1.838	50	1.831	9	1.906
8	1.811	8	1.818	—	—	23	1.824
5	1.799	—	—	—	—	—	—
4	1.777	—	—	66	1.784	12	1.776
10	1.744	7	1.745	—	—	15	1.750
19	1.723	16	1.724	19	1.728	16	1.728
9	1.673	8	1.670	40	1.669	10	1.669
10	1.647	8	1.646	30	1.651	12	1.647
10	1.579	10	1.578	50	1.570	12	1.583
8	1.560	8	1.562	—	—	10	1.565
14	1.548	11	1.548	—	—	13	1.549

Таблица 2.4

**Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов соединений
LnTa₂VO₉ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu)**

ErTa ₂ VO ₉		TmTa ₂ VO ₉		YbTa ₂ VO ₉		LuTa ₂ VO ₉	
<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , °	<i>d</i> , Å
5	7.75	5	7.76	5	7.75	6	7.76
34	4.91	23	4.93	17	4.93	33	4.93
6	4.66	10	4.66	9	4.63	9	4.63
—	—	12	3.89	6	3.88	8	3.90
19	3.69	33	3.70	21	3.69	20	3.71
100	3.48	100	3.50	100	3.50	100	3.49
11	3.33	17	3.34	9	3.34	12	3.34
5	3.24	—	—	—	—	—	—
—	—	6	3.31	18	3.11	—	—
3	3.05	6	2.98	—	—	9	3.05
—	—	6	2.90	16	2.89	6	2.99
21	2.85	29	2.87	27	2.85	21	2.87
—	—	7	2.81	7	2.80	6	2.80
25	2.68	22	2.69	19	2.68	18	2.64
20	2.65	25	2.64	26	2.64	—	—
6	2.48	20	2.47	26	2.47	31	2.47
31	2.46	9	2.42	7	2.42	7	2.42
10	2.41	16	2.31	16	2.31	14	2.31
—	—	7	2.19	—	—	5	2.19
17	2.30	—	—	—	—	—	—
7	2.20	—	—	—	—	—	—
37	2.05	16	2.05	19	2.05	21	2.05
7	1.903	11	1.909	9	1.907	7	1.907
5	1.837	6	1.861	7	1.840	4	1.859
18	1.815	25	1.816	—	—	8	1.817
—	—	—	—	19	1.806	17	1.805
7	1.770	7	1.762	—	—	5	1.778
10	1.744	7	1.746	9	1.753	12	1.752
22	1.724	18	1.728	16	1.728	18	1.728
9	1.670	15	1.675	9	1.674	10	1.675
10	1.647	11	1.651	6	1.652	7	1.651
15	1.579	15	1.606	9	1.583	9	1.584
11	1.562	9	1.564	10	1.565	11	1.581
16	1.546	13	1.550	13	1.552	10	1.565
—	—	—	—	—	—	8	1.562
—	—	—	—	—	—	13	1.554

Рис. 2.10. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$)



ко проще для этих лантаноидов, чем для остальных элементов иттриевой подгруппы, рассмотренных выше [15, 16]. Здесь изучен фазовый состав сечений $\text{TaVO}_5\text{—Ln}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnTaO}_4$, $\text{LnVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Кроме того, изучен фазовый состав областей диаграмм, в частности ограниченных соединениями $\text{Ln}_3\text{TaO}_7\text{—Ln}_2\text{O}_3\text{—LnVO}_4$, $\text{LnVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$.

Фазовый состав в системах $\text{TaVO}_5\text{—Ln}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnTaO}_4$ свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений TaVO_5 , LnVO_4 , LnTaO_4 , Ln_3TaO_7 и новых фаз. На сечениях $\text{LnVO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$ образуются эти же новые фазы. В области $\text{LnTaO}_4\text{—TaVO}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ — эта же новая фаза, а также соединения $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$ и LnTa_3O_9 . Данные результаты позволяют триангулировать диаграммы фазовых соотношений систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ до 1250 °С (рис. 2.10). В квазибинарном разрезе $\text{TaVO}_5\text{—LnTaO}_4$ обнаружены новые соединения с брутто-формулой LnTa_2VO_9 , которые находятся в равновесии с LnTaO_4 , TaVO_5 , $\text{VTa}_9\text{O}_{25}$, Ta_2O_5 , LnTa_3O_9 . В табл. 2.4 представлены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов ванадатотанталатов иттербия и лютеция LnTa_2VO_9 .

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—LnVO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnVO}_4\text{—LnTaO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—TaVO}_5$; $\text{LnTaO}_4\text{—LnVO}_4\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$; $\text{TaVO}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—VTa}_9\text{O}_{25}$; $\text{LnTa}_3\text{O}_9\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{LnTaO}_4\text{—LnTa}_2\text{VO}_9\text{—LnTa}_3\text{O}_9$; $\text{LnVO}_4\text{—TaVO}_5\text{—LnTa}_2\text{VO}_9$ [14].

В работах [17—23] также приведены рентгенометрические характеристики соединения LnTa_2VO_9 .

2.2. СИСТЕМЫ $\text{M}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc, Y, La, Ln}$)

2.2.1. М-ПОДГРУППА СКАНДИЯ

В целях изучения и построения диаграмм фазовых соотношений систем $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области исследован состав различных гипо-

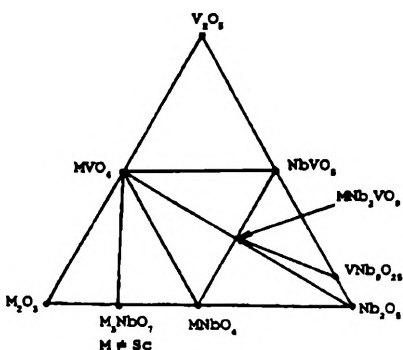


Рис. 2.11. Фазовые соотношения в системах $M_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5$ ($M = Sc, Yb, Lu$)

тетических возможных сечений. В системе $Sc_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5$ это следующие: $V_2O_5—ScNbO_4$, $NbVO_5—Sc_2O_3$, $NbVO_5—ScNbO_4$, $ScVO_4—ScNbO_4$, $ScVO_4—Nb_2O_5$.

Фазовый состав в системах $NbVO_5—Sc_2O_3$ указывает на отсутствие соответствующих со-

пряжений и на взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений $NbVO_5$, $ScVO_4$, $ScNbO_4$, Sc_3NbO_7 и некоторой новой фазы. В системе $V_2O_5—ScNbO_4$ обнаружены соединения $NbVO_5$, $ScVO_4$ и эта же новая фаза. Аналогичные выводы следуют из рассмотрения других сечений. Полученные результаты позволяют триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы $Sc_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5$ при температуре до $1100^\circ C$ (рис. 2.11). На квазибинарном разрезе $ScVO_4—Nb_2O_5$ найдено новое соединение состава $ScNb_2VO_9$, находящееся в равновесии с $ScVO_4$, $NbVO_4$, $ScNbO_4$, Nb_2O_5 и VNb_9O_{25} . Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования [24, 25].

Установлены следующие элементарные треугольники: $ScVO_4—V_2O_5—NbVO_5$; $Sc_3NbO_7—Sc_2O_3—ScVO_4$; $Sc_3NbO_7—ScVO_4—ScNbO_4$; $Nb_2O_5—ScNbO_4—ScNb_2VO_9$; $ScNbO_4—ScVO_4—ScNb_2VO_9$; $ScVO_4—NbVO_5—ScNb_2VO_9$; $NbVO_5—VNb_9O_{25}—ScNb_2VO_9$; $VNb_9O_{25}—ScNb_2VO_9—Nb_2O_5$.

В табл. 2.5 приведены рентгенометрические характеристики ванадатаниобата скандия.

В системе $Y_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5$ рассмотрены следующие гипотетические сечения: $YVO_4—Y_3NbO_7$, $Y_2O_3—NbVO_5$, $YVO_4—Nb_2O_5$, $V_2O_5—YNbO_4$. Фазовый состав системы $NbVO_5—Y_2O_3$ позволяет сделать выводы об отсутствии соответствующего равновесия и взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений $NbVO_5$, YVO_4 , $YNbO_4$, Y_3NbO_7 , Y_5VO_{10} , $Y_8V_2O_{17}$, а также некоторой новой фазы. В системе $V_2O_5—YNbO_4$ обнаружены соединения $NbVO_5$, YVO_4 , новая фаза, $YNbO_4$. В системе $YVO_4—Y_3NbO_7$ сосуществуют только эти две граничные фазы. Новая фаза существует только при содержании 25 мол. % Y_2O_3 , 25 V_2O_5 и 50 мол. % Nb_2O_5 , что соответствует формуле YNb_2VO_9 .

В результате удалось триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы $Y_2O_3—V_2O_5—Nb_2O_5$ при температуре до

Таблица 2.5

Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния соединений ряда MNb_2VO_9 ($M = La, Y, Sc$)

$LaNb_2VO_9$		YNb_2VO_9		$ScNb_2VO_9$	
$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$
17	4.93	14	4.93	30	4.93
7	4.82	38	3.71	30	4.75
12	4.35	100	3.51	11	3.75
38	3.71	17	3.34	16	3.70
15	3.62	8	3.09	41	3.63
100	3.51	9	2.96	100	3.49
32	3.39	35	2.87	9	3.35
13	3.35	22	2.69	28	3.18
57	3.20	45	2.66	6	3.06
7	3.09	12	2.51	49	2.98
14	3.07	17	2.48	49	2.93
52	2.95	8	2.42	15	2.86
36	2.86	6	2.35	16	2.82
14	2.71	9	2.32	12	2.69
23	2.69	11	2.21	8	2.53
13	2.54	26	2.06	25	2.47
7	2.50	7	2.01	7	2.42
24	2.48	18	1.910	19	2.39
9	2.42	8	1.880	6	2.31
—	—	6	1.854	7	2.26
10	2.31	45	1.824	16	2.18
13	2.27	17	1.772	33	2.06
11	2.23	7	1.754	4	2.01
14	2.22	22	1.734	4	1.959
7	2.18	16	1.678	9	1.911
6	2.14	10	1.657	8	1.888
33	2.06	5	1.621	21	1.824
19	2.01	19	1.588	4	1.780
21	1.947	8	1.571	11	1.764
9	1.922	9	1.556	32	1.751
21	1.908			26	1.729
7	1.838			20	1.725
7	1.818			17	1.709
17	1.796			10	1.676
11	1.755			13	1.653
23	1.734			13	1.587
5	1.698			7	1.569
47	1.677			10	1.554
16	1.655			9	1.549
6	1.622				
9	1.599				
18	1.585				
14	1.555				

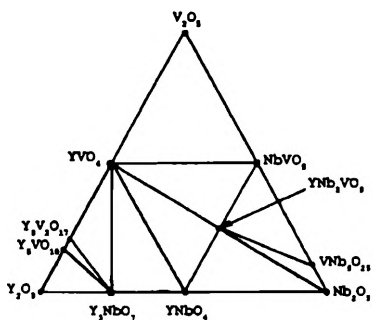


Рис. 2.12. Фазовые соотношения в системе $Y_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$

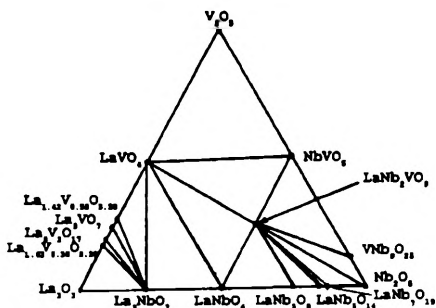


Рис. 2.13. Фазовые соотношения в системе $La_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$

1100 °C (рис. 2.12). На квазибинарном разрезе $YVO_4-Nb_2O_5$ найдено новое соединение YNb_2VO_9 , находящееся в равновесии с $YNbO_4$, YVO_4 , $NbVO_5$, YNb_9O_{25} , Nb_2O_5 . В табл. 2.5 приведены также межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий YNb_2VO_9 . Установлены следующие элементарные треугольники: $Y_2O_3-Y_5VO_{10}-Y_3NbO_7$; $Y_3NbO_7-Y_5VO_{10}-Y_8V_2O_{17}$; $Y_3NbO_7-Y_8V_2O_{17}-YVO_4$; $YNbO_4-YVO_4-YNb_2VO_9$; $YVO_4-V_2O_5-NbVO_5$; $YNb_2VO_9-YVO_4-NbVO_5$; $YNb_9O_{25}-YNb_2VO_9-NbVO_5$; $Nb_2O_5-YNb_2VO_9-VNb_9O_{25}$; $Y_3NbO_7-YVO_4-YNbO_4$; $YNbO_4-YNb_2VO_9-Nb_2O_5$ [24, 26].

Рассмотрим систему $La_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$ до 1100 °C. Для анализа системы зашихтованы точки, лежащие на следующих возможных сечениях: $La_2O_3-NbVO_5$, $LaVO_4-Nb_2O_5$, $LaNbO_4-V_2O_5$, $LaVO_4-La_3NbO_7$. Фазовый состав в системе $La_2O_3-NbVO_5$ свидетельствует об отсутствии данного равновесия и взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений $NbVO_5$, $LaVO_4$, $LaNbO_4$, $La_{1.42}V_{0.58}O_{3.58}$, La_3VO_7 , $La_{1.62}V_{0.38}O_{3.38}$, $La_8V_2O_{17}$, La_3NbO_7 и некоторой новой фазы. В системе $V_2O_5-LaNbO_4$ обнаружена эта же новая фаза, $LaVO_4$, $NbVO_5$. В сечении $LaVO_4-Nb_2O_5$ найдена только новая фаза, а в системе $LaVO_4-La_3NbO_7$ обнаружены соединения $LaNbO_4$ и La_3VO_7 . В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования, проведена триангуляция диаграммы фазовых соотношений системы $La_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$. На квазибинарном разрезе $NbVO_5-LaNbO_4$ обнаружено новое соединение состава $LaNb_2VO_9$, находящееся в равновесии с $LaVO_4$, $NbVO_5$, YNb_9O_{25} , Nb_2O_5 , $LaNb_5O_{14}$, $LaNb_3O_9$, $LaNbO_4$, $LaNb_7O_{19}$ (рис. 2.13) [24, 27].

Установлены следующие элементарные треугольники: La_3NbO_7 — La_2O_3 — $\text{La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$; La_3NbO_7 — $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — $\text{La}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$; La_3VO_7 — La_3NbO_7 — $\text{La}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; La_3NbO_7 — $\text{La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$ — La_3VO_7 ; La_3NbO_7 — LaVO_4 — $\text{La}_{1.42}\text{V}_{0.58}\text{O}_{3.58}$; LaNbO_4 — La_3NbO_7 — LaVO_4 ; LaVO_4 — V_2O_5 — NbVO_5 ; LaNbO_4 — LaVO_4 — LaNb_2VO_9 ; LaVO_4 — NbVO_5 — LaNb_2VO_9 ; NbVO_5 — $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ — LaNb_2VO_9 ; Nb_2O_5 — LaNb_2VO_9 — $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ — LaNb_2VO_9 — $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$; Nb_2O_5 — LaNb_2VO_9 — $\text{LaNb}_7\text{O}_{19}$; LaNb_3O_9 — LaNb_2VO_9 — $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$; LaNbO_4 — LaNb_2VO_9 — LaNb_3O_9 . Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединения LaNb_2VO_9 даны в табл. 2.5.

2.2.2. М-ЛАНТАНОИДЫ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

Для построения диаграмм фазовых соотношений систем Ce_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 , Pr_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 , Nd_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 , Sm_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 и Eu_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 исследован фазовый состав различных гипотетических сечений. В системе Ce_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 это следующие: Ce_2O_3 — NbVO_5 , V_2O_5 — CeNbO_4 , CeVO_4 — Nb_2O_5 .

Фазовый состав в системах Ce_2O_3 — NbVO_5 и V_2O_5 — CeNbO_4 говорит об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений NbVO_5 , CeVO_4 , CeNbO_4 , Ce_3NbO_7 и некоторой новой фазы. В системе V_2O_5 — CeNbO_4 образуются соединения NbVO_5 , CeVO_4 , CeNbO_4 и такое же новое соединение. В системе CeVO_4 — Nb_2O_5 образуется также это новое соединение совместно с CeVO_4 и Nb_2O_5 . На основе этих данных проведена триангуляция диаграммы фазовых соотношений системы Ce_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 при температуре до 1100 °C (рис. 2.14). В квазибинарном разрезе NbVO_5 — CeNbO_4 обнаружено новое соединение состава CeNb_2VO_9 , находящееся в равновесии с CeNbO_4 , CeVO_4 , NbVO_5 , $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, Nb_2O_5 , $\text{CeNb}_5\text{O}_{14}$, CeNb_3O_9 , $\text{CeNb}_7\text{O}_{19}$. В табл. 2.6 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединения CeNb_2VO_9 .

Установлены следующие элементарные треугольники: Ce_3NbO_7 — Ce_2O_3 — CeVO_4 ; CeNbO_4 — Ce_3NbO_7 — CeVO_4 ; NbVO_5 — CeVO_4 — V_2O_5 ;

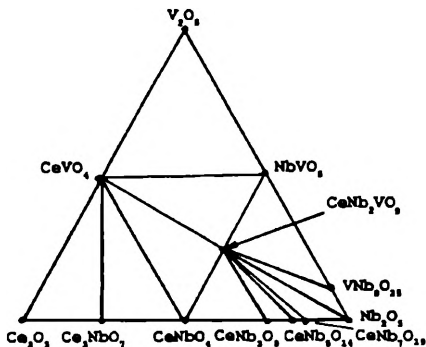


Рис. 2.14. Фазовые соотношения в системе Ce_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5

Таблица 2.6

**Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов соединений
LnNb₂VO₆ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)**

CeNb ₂ VO ₆		PrNb ₂ VO ₆		NdNb ₂ VO ₆		SmNb ₂ VO ₆		EuNb ₂ VO ₆	
/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å	/// ₀ , %	d, Å
27	4.93	9	4.93	7	4.93	13	4.93	23	4.93
14	4.86	18	4.85	22	4.82	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	7	4.75	7	4.71
90	3.70	—	—	23	3.71	15	3.69	12	3.71
—	—	100	3.66	100	3.65	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	39	3.60	75	3.61
—	—	13	3.58	27	3.57	—	—	—	—
—	—	—	—	19	3.54	—	—	—	—
100	3.51	43	3.51	31	3.50	100	3.51	100	3.49
—	—	—	—	19	3.47	—	—	—	—
18	3.35	—	—	8	3.34	6	3.34	10	3.35
—	—	—	—	5	3.16	22	3.13	12	3.14
6	3.07	—	—	5	3.06	22	3.02	12	3.01
—	—	23	2.93	10	2.91	—	—	—	—
33	2.87	15	2.87	10	2.83	12	2.86	18	2.86
66	2.75	72	2.74	68	2.73	—	—	—	—
23	2.69	11	2.70	10	2.70	19	2.70	35	2.69
13	2.60	23	2.60	19	2.59	9	2.56	13	2.55
23	2.48	10	2.48	7	2.48	12	2.48	26	2.48
10	2.42	11	2.43	—	—	—	—	—	—
10	2.31	—	—	7	2.31	5	2.31	6	2.31
11	2.30	15	2.29	16	2.28	6	2.26	7	2.25
7	2.07	—	—	—	—	—	—	—	—
27	2.06	19	2.06	21	2.06	25	2.06	37	2.06
11	1.954	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	13	1.946	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10	1.936	—	—	—	—
14	1.910	9	1.909	10	1.910	9	1.910	14	1.913
32	1.895	—	—	—	—	10	1.893	7	1.895
—	—	60	1.886	54	1.880	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	17	1.859	34	1.859
14	1.848	18	1.848	—	—	—	—	—	—
8	1.825	—	—	16	1.830	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	9	1.811	11	1.806
—	—	—	—	5	1.795	—	—	—	—
9	1.759	—	—	—	—	10	1.753	9	1.753
—	—	9	1.734	6	1.734	16	1.733	15	1.733
20	1.732	—	—	9	1.731	—	—	—	—

CeNb ₂ VO ₉		PrNb ₂ VO ₉		NdNb ₂ VO ₉		SmNb ₂ VO ₉		EuNb ₂ VO ₉	
ИИ ₀ , %	d, Å	ИИ ₀ , %	d, Å	ИИ ₀ , %	d, Å	ИИ ₀ , %	d, Å	ИИ ₀ , %	d, Å
14	1.677	—	—	—	—	9	1.675	8	1.677
12	1.674	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1.655	—	—	—	—	8	1.655	8	1.655
—	—	9	1.642	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	11	1.637	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	1.617	9	1.616
—	—	8	1.609	5	1.609	—	—	—	—
15	1.590	—	—	—	—	—	—	—	—
11	1.587	10	1.587	—	—	—	—	15	1.587
—	—	—	—	6	1.584	12	1.583	—	—
6	1.570	—	—	—	—	8	1.567	12	1.570
14	1.556	—	—	—	—	8	1.555	13	1.556

CeNbO₄—CeVO₄—CeNb₂VO₉; CeVO₄—NbVO₅—CeNb₂VO₉; NbVO₅—VNb₉O₂₅—CeNb₂VO₉; Nb₂O₅—CeNb₂VO₉—VNb₉O₂₅; CeNb₅O₁₄—CeNb₂VO₉—CeNb₇O₁₉; Nb₂O₅—CeNb₂VO₉—CeNb₇O₁₉; CeNb₃O₉—CeNb₂VO₉—CeNb₅O₁₄; CeNbO—CeNb₂VO₉—CeNb₃O₉. Триангуляция этой системы близка к триангуляции системы Ce₂O₃—V₂O₅—Ta₂O₅ [28, 29].

Рассмотрим систему Pr₂O₃—V₂O₅—Nb₂O₅. Изучен фазовый состав сечений NbVO₅—Pr₂O₃, V₂O₅—PrNbO₄, PrVO₄—Nb₂O₅. Фазовый состав в системах NbVO₅—Pr₂O₃, V₂O₅—PrNbO₄ говорит об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных оксидов с образованием соединений NbVO₅, PrVO₄, PrNbO₄, Pr₃NbO₇, Pr₈V₂O₁₇, Pr₁₂V₂O₂₃ и новой фазы. В системе PrVO₄—Nb₂O₅ образуется эта же новая фаза. В области PrNbO₄—NbVO₅—Nb₂O₅ образуется та же фаза, а также соединения VNb₉O₂₅, PrNb₅O₁₄, PrNb₃O₉. Данные результаты позволяют триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Pr₂O₃—V₂O₅—Nb₂O₅ при температуре до 1100 °С (рис. 2.15). В квазибинарном разрезе NbVO₅—PrNbO₄ обнаружено новое соединение состава PrNb₂VO₉, находящееся в равновесии с PrNbO₄, PrVO₄, NbVO₅, VNb₉O₂₅, Nb₂O₅, PrNb₅O₁₄ и PrNb₃O₉. В табл. 2.6 приведены также рентгенометрические характеристики ванадатониобата празеодима PrNb₂VO₉. Выявлены следующие элементарные треугольники: Pr₃NbO₇—Pr₂O₃—Pr₁₂V₂O₂₃; Pr₃NbO₇—Pr₁₂V₂O₂₃—Pr₈V₂O₁₇; Pr₃NbO₇—Pr₈V₂O₁₇—PrVO₄; Pr₃NbO₇—PrVO₄—PrVO₄; PrVO₄—V₂O₅—NbVO₅; PrNbO₄—PrVO₄—PrNb₂VO₉; PrVO₄—NbVO₅—PrNb₂VO₉; NbVO₅—VNb₉O₂₅—PrNb₂VO₉; Nb₂O₅—

PrNb_2VO_9 — $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{PrNb}_5\text{O}_{14}$ — PrNb_2VO_9 — Nb_2O_5 ; PrNb_3O_9 — PrNb_2VO_9 — $\text{PrNb}_5\text{O}_{14}$; PrNbO_4 — PrNb_2VO_9 — PrNb_3O_9 [29].

Рассмотрим систему Nd_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 . Изучен фазовый состав сечений NbVO_5 — Nd_2O_3 , V_2O_5 — NdNbO_4 , NdVO_4 — Nb_2O_5 , а также отдельных областей системы, в частности NdVO_4 — V_2O_5 — Nb_2O_5 , NdNbO_4 — NbVO_5 — Nb_2O_5 , Nd_2O_3 — NdVO_4 — NdNbO_4 . Фазовый состав в системах NbVO_5 — Nd_2O_3 , V_2O_5 — NdNbO_4 указывает на отсутствие соответствующих сопряжений и взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений NbVO_5 , NdNbO_4 , NbVO_4 , Nd_3NbO_7 , $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$, Nd_3VO_7 , а также новой фазы. В системе NdVO_4 — Nb_2O_5 образуется эта же новая фаза. В области NdNbO_4 — NbVO_5 — Nb_2O_5 — та же фаза и соединения $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{NdNb}_5\text{O}_{14}$, NdNb_3O_9 .

На основе полученных результатов удалось триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Nd_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 при температуре до 1100 °C (рис. 2.16). На квазибинарном разрезе NbVO_5 — NdNbO_4 найдено новое соединение, имеющее брутто-формулу NdNb_2VO_9 , которое находится в равновесии с NdVO_4 , NbVO_5 , $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, Nb_2O_5 , $\text{NdNb}_5\text{O}_{14}$, NdNb_3O_9 , NdNbO_4 . В табл. 2.6 приведены рентгенометрические характеристики соединения NdNb_2VO_9 [30].

Установлены следующие элементарные треугольники: Nd_3NbO_7 — Nd_2O_3 — $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$; Nd_3NbO_7 — $\text{Nd}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ — $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$; Nd_3NbO_7 — $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — $\text{Nd}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$; $\text{Nd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ — Nd_3VO_7 — Nd_3NbO_7 ; NdVO_4 — Nd_3VO_7 — Nd_3NbO_7 ; Nd_3VO_7 — NdVO_4 — NdNbO_4 ; NdVO_4 — V_2O_5 — NbVO_5 ; NdNbO_4 — NdVO_4 — NdNb_2VO_9 ; NdVO_4 — NbVO_5 — NdNb_2VO_9 ; NdVO_5 — $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ — NdNb_2VO_9 ; Nb_2O_5 — NdNb_2VO_9 — $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{NdNb}_5\text{O}_{14}$ — NdNb_2VO_9 — Nb_2O_5 ; NdNb_3O_9 — NdNb_2VO_9 — $\text{NdNb}_5\text{O}_{14}$; NdNbO_4 — NdNb_2VO_9 — NdNb_3O_9 [29].

Перейдем к рассмотрению системы Sm_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 . В целях ее триангуляции изучен фазовый состав сечений NbVO_5 — Sm_2O_3 , V_2O_5 — SmNbO_4 и SmVO_4 — Nb_2O_5 , а также областей Sm_2O_3 — SmVO_4 — SmNbO_4 , SmVO_4 — V_2O_5 — Nb_2O_5 , SmNbO_4 — NbVO_5 — Nb_2O_5 . Фазовый состав в системах NbVO_5 — Sm_2O_3 , V_2O_5 — SmNbO_4 говорит об отсутствии соответствующих равновесий и взаимодействии исходных простых оксидов с образованием соединений NbVO_5 , SmVO_4 , SmNbO_4 , Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Sm}_5\text{VO}_{10}$, а также новой фазы SmNb_2VO_9 . Эта фаза обнаружена и в системе SmVO_4 — Nb_2O_5 . В области SmVO_4 — V_2O_5 — NbVO_5 образуются только эти соединения, а в области SmNbO_4 — NbVO_5 — Nb_2O_5 кроме новой фазы существуют ниобаты SmNb_3O_9 и $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$.

Опираясь на данные результаты, удалось триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы Sm_2O_3 — V_2O_5 — Nb_2O_5 до 1100 °C (рис. 2.17). На квазибинарном разрезе NbVO_5 — SmNbO_4 най-

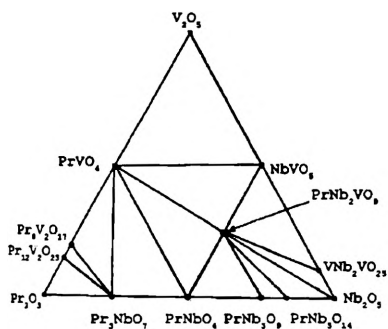


Рис. 2.15. Фазовые соотношения в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$

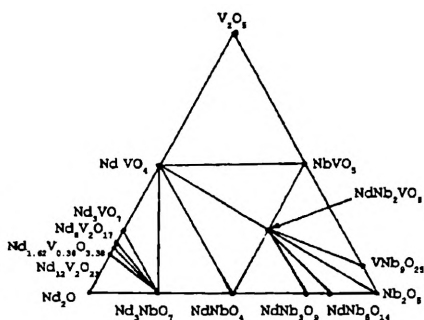


Рис. 2.16. Фазовые соотношения в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$

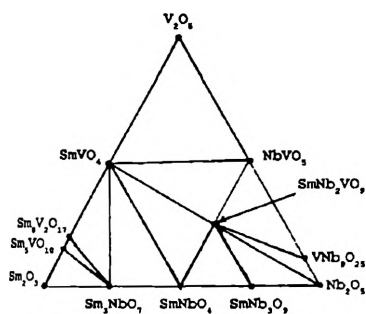
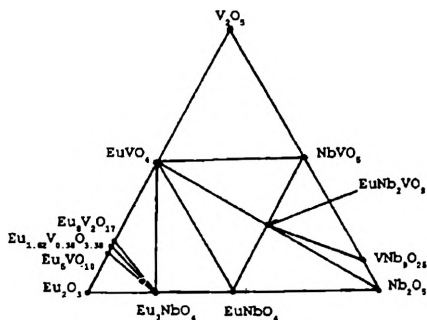


Рис. 2.17. Фазовые соотношения в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$

Рис. 2.18. Фазовые соотношения в системе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$



дено новое соединение состава SmNb_2VO_9 , находящееся в равновесии с SmNbO_4 , SmVO_4 , NbVO_5 , $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, Nb_2O_5 и SmNb_3O_9 . В табл. 2.6 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов ванадатониобата самария SmNb_2VO_9 . Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Sm}_5\text{VO}_{10}\text{—Sm}_3\text{NbO}_7$; $\text{Sm}_3\text{NbO}_7\text{—Sm}_5\text{VO}_{10}\text{—Sm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; $\text{SmNbO}_4\text{—Sm}_3\text{NbO}_7\text{—SmVO}_4$; $\text{Sm}_3\text{NbO}_7\text{—Sm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—SmVO}_4$; $\text{NbVO}_5\text{—SmVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$; $\text{SmNbO}_4\text{—SmVO}_4\text{—SmNb}_2\text{VO}_9$; $\text{SmVO}_4\text{—NbVO}_5\text{—SmNb}_2\text{VO}_9$; $\text{VNb}_9\text{O}_{25}\text{—SmNb}_2\text{VO}_9\text{—NbVO}_5$; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—SmNb}_2\text{VO}_9\text{—VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{SmNb}_3\text{O}_9\text{—SmNb}_2\text{VO}_9\text{—Nb}_2\text{O}_5$; $\text{SmNbO}_4\text{—SmNb}_2\text{VO}_9\text{—SmNb}_3\text{O}_9$ [29].

В заключение данного параграфа рассмотрим систему $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$. Изучен фазовый состав гипотетических сечений $\text{NbVO}_5\text{—Eu}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—EuNbO}_4$ и $\text{EuVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$. Фазовый состав в системе $\text{NbVO}_5\text{—Eu}_2\text{O}_3$ свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений для первых двух сечений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений NbVO_5 , EuVO_4 , EuNbO_4 , Eu_3NbO_7 , $\text{Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$, $\text{Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Eu}_5\text{VO}_{10}$ и новой фазы. Она находится и в системе $\text{EuVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$. Сечение $\text{V}_2\text{O}_5\text{—EuNbO}_4$ не подтверждено экспериментально.

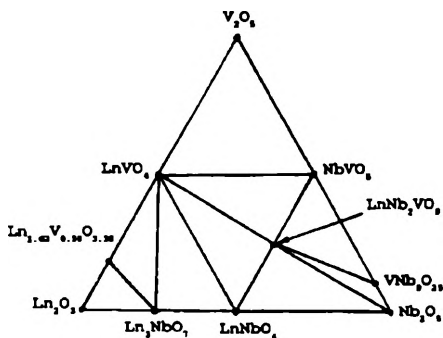
Результаты исследований позволили триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ до 1100 °C (рис. 2.18). Новое соединение EuNb_2VO_9 находится в равновесии с EuNbO_4 , EuVO_4 , NbVO_5 , $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, Nb_2O_5 . В табл. 2.6 представлены рентгенометрические характеристики ванадатониобата европия EuNb_2VO_9 . Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—Eu}_5\text{VO}_{10}\text{—Eu}_3\text{NbO}_7$; $\text{Eu}_5\text{VO}_{10}\text{—Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Eu}_3\text{NbO}_7$; $\text{Eu}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—Eu}_3\text{NbO}_7$; $\text{EuNbO}_4\text{—Eu}_3\text{NbO}_7\text{—EuVO}_4$; $\text{Eu}_3\text{NbO}_7\text{—Eu}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{—EuVO}_4$; $\text{V}_2\text{O}_5\text{—NbVO}_5\text{—EuVO}_4$; $\text{EuNbO}_4\text{—EuVO}_4\text{—EuNb}_2\text{VO}_9$; $\text{EuVO}_4\text{—NbVO}_5\text{—EuNb}_2\text{VO}_9$; $\text{NbVO}_5\text{—VNb}_9\text{O}_{25}\text{—EuNb}_2\text{VO}_9$; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—EuNb}_2\text{VO}_9\text{—VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{EuNbO}_4\text{—EuNb}_2\text{VO}_9\text{—Nb}_2\text{O}_5$ [31].

Итак, во всех системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$, где Ln — лантаноиды цериевой подгруппы, обнаружены новые соединения состава LnNb_2VO_9 [32—37].

2.2.3. М-ЛАНТАНОИДЫ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

Диаграммы фазовых соотношений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$, где Ln — лантаноиды иттриевой подгруппы, можно разделить на три части. Первая включает гадолиний и тербий, вторая — диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, третья — иттербий и лютеций. Для построения диаграмм, содержащих гадолиний и тербий, рас-

Рис. 2.19. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb}$)



смотрены сечения $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—NbVO}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnNbO}_4$, $\text{LnVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$. Фазовый состав в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—NbVO}_5$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnNbO}_4$ свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений NbVO_5 , LnVO_4 , LnNbO_4 , Ln_3NbO_7 , $\text{Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}$ и новых фаз. В системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnNbO}_4$ обнаружены соединения LnVO_4 , NbVO_5 , новые фазы LnNbO_4 . В системах $\text{LnVO}_4\text{—LnNbO}_4$ существуют только эти граничные фазы. Новые фазы существуют при содержании 25 мол. % Ln_2O_3 , 25 V_2O_5 и 50 мол. % Nb_2O_5 , что соответствует формуле LnNb_2VO_9 .

В результате удалось триангулировать диаграммы фазовых соотношений систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ при температуре до 1150°C (рис. 2.19). На квазибинарном разрезе $\text{LnVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$ найдены новые соединения LnNb_2VO_9 , находящиеся в равновесии с LnNbO_4 , LnVO_4 , $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, Nb_2O_5 , NbVO_5 . В табл. 2.7 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий соединений GdNb_2VO_9 и TbNb_2VO_9 [38].

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—Ln}_3\text{NbO}_7$; $\text{Ln}_{1.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_{3.38}\text{—LnVO}_4\text{—Ln}_3\text{NbO}_7$; $\text{LnNbO}_4\text{—Ln}_3\text{NbO}_7\text{—LnVO}_4$; $\text{LnVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5\text{—NbVO}_5$; $\text{LnNbO}_4\text{—LnVO}_4\text{—LnNb}_2\text{VO}_9$; $\text{LnVO}_4\text{—NbVO}_5\text{—LnNb}_2\text{VO}_9$; $\text{NbVO}_5\text{—VNb}_9\text{O}_{25}\text{—LnNb}_2\text{VO}_9$; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—LnNb}_2\text{VO}_9\text{—VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{LnNbO}_4\text{—LnNb}_2\text{VO}_9\text{—Nb}_2\text{O}_5$.

Перейдем к системам $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$, рассмотренным до 1150°C в субсолидусной области. Для анализа систем зашихтованы точки, лежащие на сечениях $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—NbVO}_5$, $\text{LnVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$, $\text{LnNbO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$, $\text{LnNbO}_4\text{—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$. Фазовый состав в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—NbVO}_5$ указывает на отсутствие данных равновесий и взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений NbVO_5 , LnVO_4 , LnNbO_4 , $\text{Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ и новых фаз. В системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{—LnNbO}_4$ обнаружены эти же новые фазы, а также LnVO_4 , NbVO_5 . В системе $\text{LnVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$ найдены только новые фазы, а в системах $\text{LnNbO}_4\text{—Ln}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ существуют только данные граничные фазы. В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования и проведена триангуляция диаграмм фазовых соотношений систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$,

Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния

GdNb ₂ VO ₉		TbNb ₂ VO ₉		DyNb ₂ VO ₉		HoNb ₂ VO ₉	
<i>hkl</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> , %	<i>d</i> , Å
5	7.80	6	7.79	4	7.76	7	7.73
—	—	—	—	4	6.15	—	—
4	5.38	6	5.49	4	5.47	3	5.45
20	4.93	42	4.93	35	4.93	25	4.93
10	4.73	9	4.69	11	4.69	7	4.67
4	4.60	3	4.58	4	4.57	3	4.53
12	4.34	—	—	4	4.38	—	—
5	3.96	8	3.94	5	3.94	—	—
5	3.89	8	3.89	8	3.90	4	3.90
17	3.69	19	3.70	22	3.69	23	3.70
69	3.59	72	3.56	67	3.56	77	3.54
100	3.49	100	3.49	100	3.49	100	3.49
8	3.35	8	3.34	10	3.34	13	3.34
5	3.19	10	3.18	8	3.17	—	—
25	3.12	42	3.11	48	3.10	40	3.10
7	3.02	6	3.03	6	3.02	4	3.03
26	2.99	34	2.98	48	2.96	38	2.96
22	2.86	20	2.86	16	2.86	17	2.86
—	—	—	—	9	2.84	—	—
30	2.77	20	2.76	19	2.74	26	2.73
36	2.68	39	2.68	17	2.68	16	2.68
—	—	—	—	32	2.66	32	2.65
7	2.65	10	2.64	9	2.63	8	2.62
13	2.54	17	2.52	17	2.52	15	2.51
24	2.47	37	2.47	28	2.47	28	2.47
5	2.42	8	2.42	6	2.42	7	2.42
—	—	—	—	3	2.35	4	2.35
6	2.31	4	2.31	6	2.31	8	2.31
10	2.24	8	2.23	12	2.22	13	2.21
5	2.21	6	2.21	8	2.17	5	2.17

Таблица 2.7

соединений ряда LnNb_2VO_6 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$)

GdNb_2VO_6		TbNb_2VO_6		DyNb_2VO_6		HoNb_2VO_6	
$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$l/l_0, \%$	$d, \text{\AA}$
—	—	6	2.13	4	2.13	4	2.13
32	2.06	38	2.06	42	2.06	42	2.06
5	2.03	4	2.02	8	2.01	7	2.01
—	—	—	—	6	1.957	5	1.959
11	1.918	4	1.918	—	—	—	—
11	1.905	21	1.918	—	—	11	1.905
—	—	—	—	32	1.898	18	1.895
—	—	8	1.890	13	1.885	—	—
9	1.876	—	—	—	—	12	1.878
—	—	—	—	18	1.859	—	—
30	1.845	25	1.840	30	1.831	32	1.824
7	1.824	13	1.824	13	1.819	—	—
13	1.799	13	1.791	—	—	—	—
7	1.781	—	—	14	1.781	—	—
—	—	—	—	—	—	21	1.775
—	—	—	—	—	—	8	1.759
11	1.752	10	1.752	13	1.752	12	1.752
11	1.746	—	—	—	—	—	—
15	1.731	13	1.730	20	1.731	20	1.731
10	1.676	8	1.679	9	1.677	13	1.676
8	1.666	—	—	—	—	—	—
8	1.655	17	1.653	13	1.651	10	1.655
—	—	6	1.638	8	1.630	—	—
5	1.622	6	1.621	—	—	11	1.621
—	—	—	—	6	1.616	—	—
8	1.609	6	1.602	—	—	—	—
—	—	—	—	6	1.597	—	—
10	1.583	13	1.585	11	1.587	16	1.585
—	—	19	1.567	15	1.568	17	1.568
10	1.556	11	1.556	10	1.559	—	—
—	—	—	—	11	1.555	21	1.555

Таблица 2.8

Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния соединений ряда LnNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

ErNb_2VO_9		TmNb_2VO_9		YbNb_2VO_9		LuNb_2VO_9	
$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$
6	7.72	5	7.76	3	7.77	3	7.77
38	4.93	29	4.93	27	4.93	18	4.93
12	4.66	11	4.65	13	4.64	10	4.64
6	4.53	8	4.55	8	4.53	7	4.53
6	3.89	7	3.90	3	3.91	—	—
22	3.68	20	3.71	13	3.70	15	3.71
68	3.54	75	3.52	64	3.51	43	3.51
100	3.50	100	3.50	100	3.50	100	3.49
8	3.34	10	3.36	8	3.34	10	3.35
—	—	85	3.18	8	3.19	10	3.19
59	3.08	55	3.08	59	3.07	48	3.06
13	2.97	12	2.98	12	2.95	7	2.95
67	2.94	56	2.93	53	2.93	42	2.92
16	2.86	23	2.87	15	2.86	15	2.86
7	2.81	5	2.81	6	2.80	5	2.80
48	2.71	29	2.71	40	2.70	41	2.70
16	2.68	16	2.68	15	2.68	19	2.68
35	2.65	31	2.64	32	2.64	25	2.64
13	2.61	10	2.60	12	2.59	9	2.58
12	2.51	10	2.50	13	2.51	7	2.50
28	2.47	21	2.48	26	2.48	19	2.48
5	2.41	5	2.42	5	2.42	4	2.42
5	2.31	5	2.31	5	2.31	6	2.31
15	2.20	10	2.20	10	2.19	9	2.19
4	2.15	5	2.13	4	2.13	6	2.14
43	2.05	31	2.06	27	2.06	25	2.06
13	2.00	13	2.00	13	1.990	10	1.988
7	1.957	5	1.958	5	1.954	3	1.949
8	1.908	14	1.910	17	1.908	10	1.908
42	1.886	33	1.883	10	1.900	25	1.871
15	1.875	19	1.871	33	1.873	10	1.854
35	1.849	32	1.836	28	1.839	18	1.838
42	1.822	33	1.815	8	1.824	6	1.820
48	1.817	33	1.811	30	1.808	22	1.805
5	1.771	6	1.778	5	1.778	4	1.778
18	1.752	17	1.751	18	1.753	12	1.752
18	1.731	23	1.732	22	1.733	16	1.732
11	1.675	14	1.677	8	1.678	7	1.677
12	1.653	8	1.651	10	1.655	9	1.655
20	1.637	21	1.633	17	1.629	14	1.625
14	1.635	13	1.630	12	1.626	10	1.622
22	1.612	18	1.610	21	1.606	15	1.602
19	1.584	13	1.584	9	1.587	9	1.586
7	1.565	10	1.568	17	1.570	12	1.570

Таким образом, в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$, где Ln — лантаноиды иттриевой подгруппы, обнаружены новые соединения со сложными анионами LnNb_2VO_9 [40—43].

2.3. СИСТЕМЫ $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$

Для построения диаграммы фазовых соотношений системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ исследован состав следующих возможных сечений: $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—YTaO}_4$, $\text{YNbO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{YNbO}_4\text{—YTaO}_4$, $\text{Y}_3\text{NbO}_7\text{—Y}_3\text{TaO}_7$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—50 мол. \% Nb}_2\text{O}_5$.

Фазовый состав в системах $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—YTaO}_4$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—50 мол. \% Nb}_2\text{O}_5$ свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений YNbO_4 , $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$, YTa_3O_9 , YTaO_4 , Y_3NbO_7 , Y_3TaO_7 , твердых растворов $\text{Y}_3\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_7$, $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, а также твердых растворов на основе $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. В результате исследований фазового состава образцов субсолидусная область системы была разбита на ряд элементарных треугольников (рис. 2.21). В квазибинарном разрезе $\text{Y}_3\text{TaO}_7\text{—Y}_3\text{NbO}_7$ обнаружены непрерывные ряды твердых растворов состава $\text{Y}_3\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_7$ с вероятной структурой типа пироклора. Идентификация твердых растворов проведена методом оптико-иммерсионного анализа. В квазибинарном разрезе $\text{YTaO}_4\text{—YNbO}_4$ обнаружены два типа твердых растворов, образующихся в интервале 1250—1500 °С. Первый тип состава $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ формируется на основе M' -модификации фергусонита и существует при концентрации $0 \leq x \leq 0.15$. Второй тип твердых растворов аналогичного состава формируется на основе M -модификации фергусонита в области

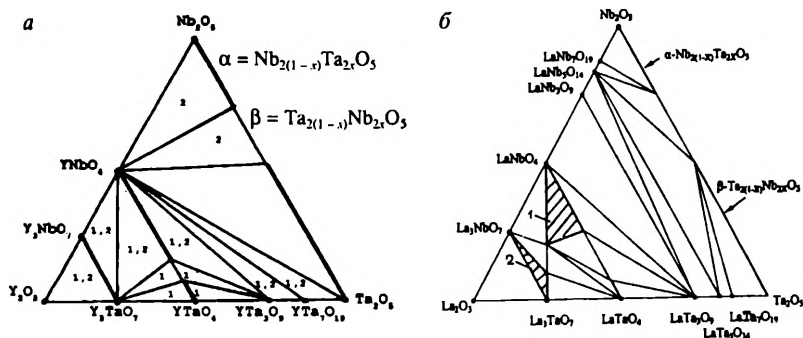


Рис. 2.21. Фазовые соотношения в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ до 1350 (1) и 1450 °С (2) (а) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ (б)

$0.3 \leq x \leq 1$. Смесь твердых растворов первого и второго типов образуется в промежуточной области концентраций ($0.15 < x < 0.3$).

При 1450°C в квазибинарном разрезе $\text{YTaO}_4\text{—YNbO}_4$ идентифицирован непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ со структурой фергусонита, образующихся в результате фазового перехода $\text{M}' \rightarrow \text{M}$, происходящего в интервале $1440\text{—}1450^\circ\text{C}$ (см. рис. 2.21, а). Таким образом, в результате фазового анализа системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ в зависимости от температуры обнаружено существование ограниченных или непрерывных твердых растворов, применяющихся в качестве новых материалов [44].

Для выяснения расположения квазибинарных разрезов и триангуляции системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ исследован фазовый состав 30 точек, лежащих в различных гипотетических сечениях и областях системы. В результате физико-химического анализа осуществлена триангуляция системы [44 а]. На рис. 2.21. б, представлены фазовые соотношения в системе в субсолидусной области до $1250 \pm \pm 50^\circ\text{C}$. В области, содержащей более 50 мол. % La_2O_3 , обнаружены различные твердые растворы замещения.

В области системы, охватываемой треугольником с вершинами $\text{LaNbO}_4\text{—}[25 (\text{мол. \%})\text{—Nb}_2\text{O}_5, 25\text{—Ta}_2\text{O}_5, 50\text{—La}_2\text{O}_3]\text{—}[20\text{—Nb}_2\text{O}_5, 15\text{—Ta}_2\text{O}_5, 65\text{—La}_2\text{O}_3]$ существуют твердые растворы на основе LaNbO_4 . На рис. 2. 21, б, эта область заштрихована и отмечена цифрой 1. Цифрой 2 отмечена область других твердых растворов на основе La_3NbO_7 . Она охватывает треугольник с вершинами $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{—La}_3\text{TaO}_7\text{—}[10 (\text{мол. \%})\text{—Nb}_2\text{O}_5, 20\text{—Ta}_2\text{O}_5, 70\text{—La}_2\text{O}_3]$. Кроме того, обнаружен ограниченный ряд твердых растворов на основе LaTaO_4 на разрезе $\text{LaNbO}_4\text{—LaTaO}_4$, который можно записать в виде общей формулы $\text{LaTa}_{1-u}\text{Nb}_u\text{O}_4$, где $0 \leq u \leq 0,15$. На разрезе $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{—La}_3\text{TaO}_7$ существует непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой $\text{La}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_7$, где $0 \leq y \leq 1$.

Рассмотрим подробнее твердые растворы на основе ортониобата лантана (на разрезе $\text{LaNbO}_4\text{—LaTaO}_4$), которые можно выразить общей формулой $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что $0 \leq x < 0,5$. На примере данных объектов установлено влияние замещения ниобия в анионной части сложных оксидов танталом на кристаллохимические характеристики. Определено, что с увеличением x параметры a , c и V возрастают, параметр b , наоборот, убывает.

Известно, что для фаз ортониобатов РЗЭ со структурой М-фергусонита изменение параметра b связано с изменениями расстояния между осью цепочки из октаэдров NbO_6 и атомами Nb. При этом увеличиваются расстояния между ближайшими атомами Nb и рас-

стояния Nb—O. Здесь атом кислорода объединяет соседние октаэдры NbO₆. Параметр *b* наиболее чувствителен к изменению состава твердых растворов на основе М-фергусонита.

Принимая во внимание, что в твердых растворах LaNb_{1-x}Ta_xO₄ параметр *b* убывает, можно предположить, что при замещении ниобия танталом в кристаллических решетках твердых растворов происходят аналогичные изменения: уменьшаются расстояния Nb—Nb и Nb—O.

2.4. СИСТЕМЫ M₂O₃—B₂O₃—R₂O₅ (M = Sc, Y, La, Ln; R = Ta, Nb, V)

Выше рассмотрены фазовые соотношения в системах, образованных одним основным оксидом и двумя амфотерными оксидами группы ванадия (тантала, ниобия и ванадия). Амфотерность этой группы отмечена, например, в монографии [45]. Для дальнейшего изучения субсолидусного строения фазовых диаграмм систем, в которых возможно образование соединений со сложными анионами, обратимся к тройным системам, содержащим основной, амфотерный, и типичный кислотный оксиды. В качестве последнего взят борный ангидрид. Известно, что бораты РЗЭ обладают эффективными люминесцентными, лазерными, диэлектрическими и другими практически важными свойствами [46, 47].

2.4.1. СИСТЕМЫ M₂O₃—B₂O₃—Ta₂O₅ (М-ПОДГРУППА СКАНДИЯ)

Для построения диаграмм фазовых соотношений систем Sc₂O₃—B₂O₃—Ta₂O₅, Y₂O₃—B₂O₃—Ta₂O₅ исследован фазовый состав различных возможных гипотетических сечений. В системе Sc₂O₃—B₂O₃—Ta₂O₅ это следующие: B₂O₃—ScTaO₄, Sc₂O₃—TaBO₄, ScBO₃—Ta₂O₅.

Фазовый состав в системе B₂O₃—ScTaO₄ указывает на сосуществование этих фаз, а в системах Sc₂O₃—TaBO₄ и ScBO₃—Ta₂O₅ — на отсутствие соответствующих сопряжений и взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений ScBO₃, Sc₃TaO₇, ScTaO₄, TaBO₄. Соединение Sc₃TaO₇ сосуществует с ScBO₃. В области с высоким содержанием B₂O₃ наблюдалось стеклообразование без последующей рекристаллизации образцов при охлаждении. Полученные результаты позволили триангулировать диаграмму фазовых соотношений до температуры 1100 °С (рис. 2.22). Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования. Область стеклообра-

зования на рис. 2.22 и на других аналогичных рисунках обозначена волнистой линией. Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—ScBO}_3\text{—Sc}_3\text{TaO}_7$; $\text{ScBO}_3\text{—ScTaO}_4\text{—Sc}_3\text{TaO}_7$; $\text{ScTaO}_4\text{—ScBO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{ScTaO}_4\text{—B}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—ScTaO}_4\text{—TaBO}_4$ [48].

В системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ изучен фазовый состав на гипотетических сечениях $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$, $\text{YBO}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{—YTaO}_4$. В первом обнаружены соединения YBO_3 , Y_3TaO_7 , YTaO_4 , $\text{Y}(\text{BO}_2)_3$, YTa_3O_9 , TaBO_4 , $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ и B_2O_3 . Во втором сечении лежат фазы YBO_3 , $\text{Y}(\text{BO}_2)_3$, YTaO_4 , YTa_3O_9 , $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$, TaBO_4 , Ta_2O_5 , B_2O_3 . Данный фазовый состав свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов. На сечении $\text{B}_2\text{O}_3\text{—YTaO}_4$ во всех точках сосуществуют только граничные соединения.

В результате исследований внутренняя область системы разбита на восемь элементарных треугольников: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—YBO}_3\text{—Y}_3\text{TaO}_7$; $\text{YBO}_3\text{—YTaO}_4\text{—Y}_3\text{TaO}_7$; $\text{YTaO}_4\text{—YBO}_3\text{—Y}(\text{BO}_2)_3$; $\text{YTaO}_4\text{—Y}(\text{BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{YTaO}_4\text{—B}_2\text{O}_3\text{—YTa}_3\text{O}_9$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—YTa}_7\text{O}_{19}\text{—YTa}_3\text{O}_9$; $\text{YTa}_7\text{O}_{19}\text{—B}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—YTa}_7\text{O}_{19}\text{—TaBO}_4$. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ до 1100 °С представлены на рис. 2.23 [48].

Обратимся к системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Для анализа субсолидусной области до 1100 °С исследованы точки, лежащие на следующих возможных сечениях: $\text{La}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$, $\text{LaBO}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaTaO}_4$. Фазовый состав системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—BTaO}_4$ указывает на отсутствие данного равновесия и взаимодействие исходных компонентов с образованием соединений La_3BO_6 , La_3TaO_7 , LaBO_3 , LaTaO_4 , LaTa_3O_9 , $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, B_2O_3 и некоторой новой фазы. В системе $\text{LaBO}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения LaTaO_4 , LaTa_3O_9 , B_2O_3 , $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, TaBO_4 и та же новая фаза. В системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaTaO}_4$ вновь обнаружена эта фаза.

В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования и проведена триангуляция диаграммы фазовых соотношений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. На квазибинарном разрезе $\text{La}(\text{BO}_2)_3\text{—LaTa}_3\text{O}_9$ обнаружено новое соединение состава LaTaB_2O_7 , находящееся в равновесии с LaBO_3 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, B_2O_3 , LaTa_3O_9 и LaTaO_4 (рис. 2.24). Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий боратотанталата лантана LaTaB_2O_7 даны в табл. 2.9 [49].

Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{La}_2\text{O}_3\text{—La}(\text{BO}_2)_3\text{—La}_3\text{TaO}_7$; $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaBO}_3\text{—La}_3\text{TaO}_7$; $\text{LaTaO}_4\text{—La}_3\text{TaO}_7\text{—LaBO}_3$; $\text{LaTaO}_4\text{—LaBO}_3\text{—LaTaB}_2\text{O}_7$; $\text{LaBO}_3\text{—La}(\text{BO}_2)_3\text{—LaTaB}_2\text{O}_7$;

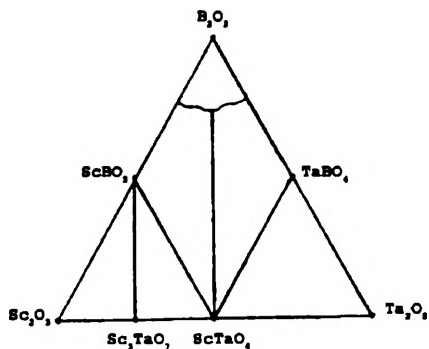


Рис. 2.22. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$

Рис. 2.23. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$

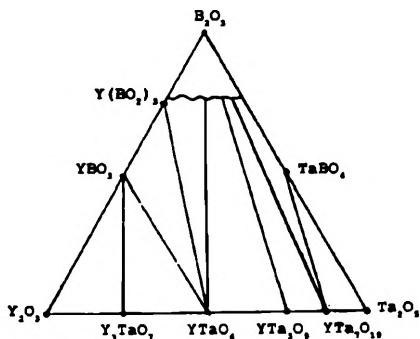
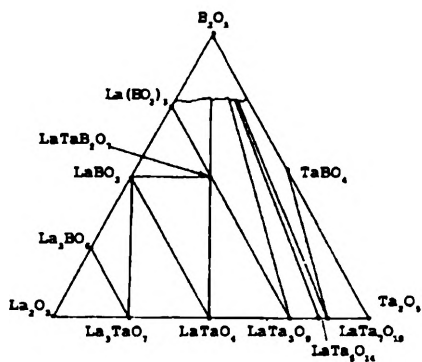


Рис. 2.24. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$



Рентгенометрические характеристики LaTaB_2O_7

I/I_0 , %	d , Å	hkl	I , %	d , Å	hkl
55.8	6.3979	—	13.9	3.0027	—
15.0	5.9008	020	100.0	2.9377	040
13.4	5.6994	002	16.4	2.8406	004
11.4	5.6117	201	36.6	2.8198	420
19.2	5.0849	—	31.4	2.7792	141
11.5	4.0811	022	8.9	2.7309	—
11.4	3.9746	—	16.8	2.6124	042
13.1	3.7094	031	10.6	2.5705	500
18.1	3.6448	103	11.4	2.4337	431
27.2	3.4913	—	11.5	2.4210	340
19.2	3.4606	320	19.4	2.4042	413
15.1	3.4403	222	11.4	2.3241	314
12.3	3.3808	—	10.5	2.2066	250
81.8	3.2193	400	12.3	2.1355	—
92.0	3.1833	023	11.4	2.0923	513
34.0	3.1049	410	12.2	2.0349	—

Примечание. Для определения рентгенометрических характеристик использован прибор STADI-P, $\lambda = 1.54056$ Å.

$\text{La}(\text{BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—LaTaB}_2\text{O}_7$; $\text{LaTaO}_4\text{—LaTaB}_2\text{O}_7\text{—LaTa}_3\text{O}_9$; $\text{LaTaB}_2\text{O}_7\text{—B}_2\text{O}_3\text{—LaTa}_3\text{O}_9$; $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}\text{—LaTa}_3\text{O}_9\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{—LaTa}_5\text{O}_{14}\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{—B}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$; $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}\text{—TaBO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5$.

2.4.2. СИСТЕМЫ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$

(Ln — ЛАНТАНОИДЫ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ)

Среди лантаноидов цериевой подгруппы изучены треугольники, содержащие церий, празеодим, неодим, самарий и европий, в связи с тем, что двойные системы оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ достаточно полно изучены. Для построения диаграмм фазовых соотношений систем $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ исследован фазовый состав различных гипотетических сечений. В системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ — это $\text{CeBO}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$; $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—CeTaO}_4$. В качестве борсодержащего компонента применяли борную кислоту. Фазовый состав во всех изученных сечениях говорит об отсутствии соответствующих сопряжений и взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений CeTaO_4 , CeTa_3O_9 , $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$. На основе этих результатов

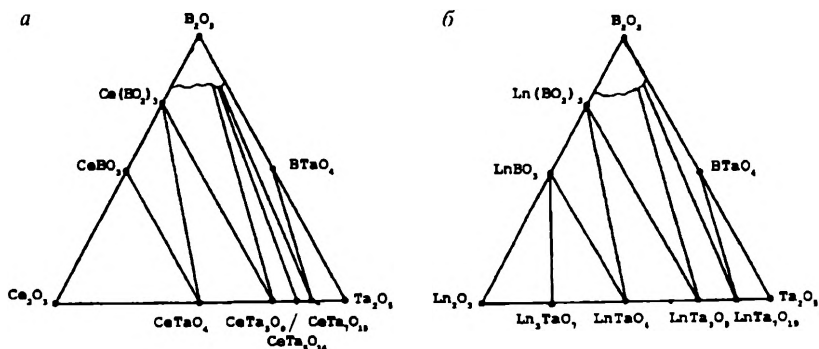


Рис. 2.25. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Ce} — a$, $\text{Pr, Nd, Sm, Eu} — б$)

удалось провести триангуляцию диаграммы фазовых соотношений системы $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ до 1100°C (рис. 2.25, а).

Установлены области трехфазного сосуществования и следующие элементарные треугольники: $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{—CeBO}_3\text{—CeTaO}_4$; $\text{CeBO}_3\text{—Ce(BO}_2)_3\text{—CeTaO}_4$; $\text{Ce(BO}_2)_3\text{—CeTa}_3\text{O}_9\text{—CeTaO}_4$; $\text{Ce(BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—CeTa}_3\text{O}_9$; $\text{CeTa}_5\text{O}_{14}\text{—CeTa}_3\text{O}_9\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}\text{—CeTa}_5\text{O}_{14}\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{TaBO}_4\text{—CeTa}_7\text{O}_{19}\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{TaBO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5\text{—CeTa}_7\text{O}_{19}$ [50].

Рассмотрим остальные тройные системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$. Изучен фазовый состав следующих гипотетических сечений: $\text{LnBO}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Ln(BO}_2)_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LnTaO}_4$, где $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$. Фазовый состав во всех сечениях свидетельствует об отсутствии соответствующих сопряжений и о взаимодействии исходных компонентов с образованием соединений LnTaO_4 , LnTa_3O_9 , Ln_3TaO_7 , $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$. На основе этих результатов удалось провести триангуляцию тройных диаграмм фазовых соотношений (см. рис. 2.25, б) до 1100°C . Выявлены области трехфазного сосуществования и следующие элементарные треугольники: $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—LnBO}_3\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnBO}_3\text{—LnTaO}_4\text{—Ln}_3\text{TaO}_7$; $\text{LnBO}_3\text{—Ln(BO}_2)_3\text{—LnTaO}_4$; $\text{Ln(BO}_2)_3\text{—LnTa}_3\text{O}_9\text{—LnTaO}_4$; $\text{Ln(BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—LnTa}_3\text{O}_9$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}\text{—LnTa}_3\text{O}_9$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—TaBO}_4\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}$; $\text{TaBO}_4\text{—Ta}_2\text{O}_5\text{—LnTa}_7\text{O}_{19}$ [50, 51].

2.4.3. СИСТЕМЫ $\text{M}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ (М — ПОДГРУППА СКАНДИЯ)

Для построения диаграммы фазовых соотношений системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ изучен фазовый состав сечений $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9$, $\text{ScBO}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Sc}_3\text{NbO}_4$. В системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9$ образуются соединения ScBO_3 , Sc_3NbO_7 , ScNbO_4 , ScNb_3O_9 и B_2O_3 .

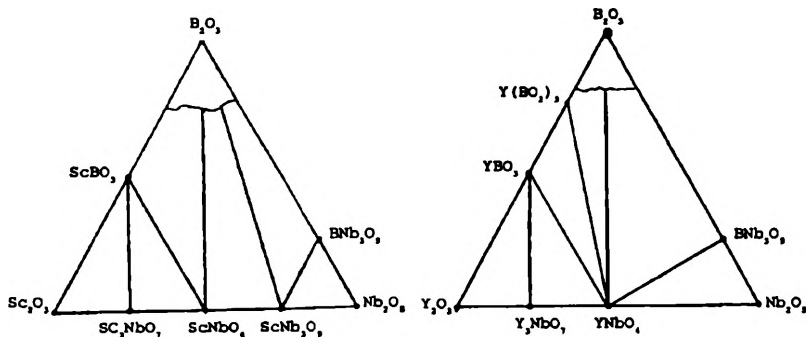


Рис. 2.26. Фазовые соотношения в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$

Рис. 2.27. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$

что указывает на отсутствие сопряжения $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9$ и взаимодействие исходных борной кислоты и оксида скандия. В сечении $\text{ScBO}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены фазы ScNbO_4 , ScNb_3O_9 , B_2O_3 , BNb_3O_9 , а в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—ScNbO}_4$ существуют только данные граничные фазы. В области диаграммы с высоким содержанием B_2O_3 наблюдается стеклообразование без последующей рекристаллизации образцов при охлаждении.

Полученные результаты позволили триангулировать диаграмму фазовых соотношений при температуре до 1100°C (рис. 2.26). Выявлены области двух- и трехфазного сосуществования и следующие элементарные треугольники: $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{—ScBO}_3\text{—Sc}_3\text{NbO}_7$; $\text{ScBO}_3\text{—ScNbO}_4\text{—Sc}_3\text{NbO}_7$; $\text{ScNbO}_4\text{—ScBO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{ScNb}_3\text{O}_9\text{—ScNbO}_4\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{BNb}_3\text{O}_9\text{—ScNb}_3\text{O}_9\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—ScNb}_3\text{O}_9\text{—BNb}_3\text{O}_9$ [48].

В системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ изучен фазовый состав на сечениях $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9$, $\text{YBO}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Y(BO}_2)_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$. В первом сечении обнаружены фазы YBO_3 , Y_3NbO_7 , YNbO_4 , $\text{Y(BO}_2)_3$, B_2O_3 . Во втором — $\text{Y(BO}_2)_3$, YNbO_4 , B_2O_3 и BNb_3O_9 . В системе $\text{Y(BO}_2)_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ существуют соединения YNbO_4 , B_2O_3 и BNb_3O_9 . Новых соединений, как и в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$, не обнаружено.

В результате анализа фазовых соотношений до 1100°C внутренняя область системы разбита на ряд элементарных треугольников (рис. 2.27): $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—YBO}_3\text{—Y}_3\text{NbO}_7$; $\text{Y}_3\text{NbO}_7\text{—YBO}_3\text{—YNbO}_4$; $\text{YBO}_3\text{—Y(BO}_2)_3\text{—YNbO}_4$; $\text{Y(BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—YNbO}_4$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9\text{—YNbO}_4$; $\text{BNb}_3\text{O}_9\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—YNbO}_4$ [48].

Рассмотрим систему $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$. Для анализа субсолидусной области до 1100°C изучены гипотетические сечения $\text{LaBO}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$; $\text{La(BO}_2)_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$; $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\text{ мол. \% Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaNbO}_4$.

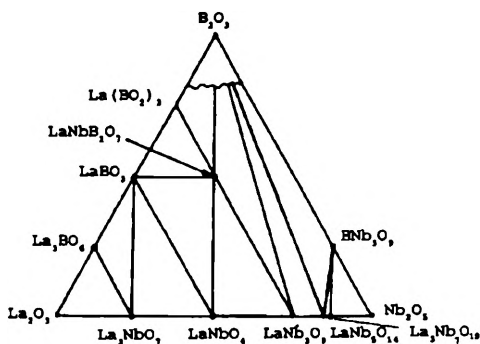


Рис. 2.28. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$

же некоторой новой фазы. В системе $\text{La}(\text{BO}_2)_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ образуются фазы B_2O_3 , LaNb_3O_9 , $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$, BNb_3O_9 и то же новое соединение. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\text{ мол. \% Nb}_2\text{O}_5$ обнаружены фазы La_3NbO_7 , La_3BO_6 , LaBO_3 , LaNbO_4 , новая фаза, LaNb_3O_9 , B_2O_3 , $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ и BNb_3O_9 . В системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaNbO}_4$ существует только новая фаза.

В результате анализа фазовых соотношений установлены области двух- и трехфазного сосуществования и проведена триангуляция диаграммы фазовых соотношений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$. На квазибинарном разрезе $\text{La}_3(\text{BO}_2)_3\text{—LaNb}_3\text{O}_9$ обнаружено новое соединение состава LaNbB_2O_7 , находящееся в равновесии с LaNbO_4 , LaBO_3 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, LaNb_3O_9 , B_2O_3 (рис. 2.28). Рентгенометрические характеристики боратониобата лантана LaNbB_2O_7 представлены в табл. 2.10. Это соединение изоструктурно LaTaB_2O_7 . Индексы (*hkl*) определены на основе этой изоструктурности. Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{La}_2\text{O}_3\text{—La}_3\text{BO}_6\text{—La}_3\text{NbO}_7$; $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaBO}_3\text{—La}_3\text{NbO}_7$; $\text{LaNbO}_4\text{—La}_3\text{NbO}_7\text{—LaBO}_3$; $\text{LaNbO}_4\text{—LaBO}_3\text{—LaNbB}_2\text{O}_7$; $\text{LaBO}_3\text{—La}(\text{BO}_2)_3\text{—LaNbB}_2\text{O}_7$; $\text{La}(\text{BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—LaNbB}_2\text{O}_7$; $\text{LaNb}_3\text{O}_9\text{—LaNbO}_4\text{—LaNbB}_2\text{O}_7$; $\text{LaNb}_3\text{O}_9\text{—LaNbB}_2\text{O}_7\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}\text{—B}_2\text{O}_3\text{—BNb}_3\text{O}_9$; $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}\text{—BNb}_3\text{O}_9\text{—LaNb}_7\text{O}_{19}$; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—BNb}_3\text{O}_9\text{—LaNb}_7\text{O}_{19}$; $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}\text{—LaNb}_3\text{O}_9\text{—B}_2\text{O}_3$ [49, 52].

2.4.4. СИСТЕМЫ M_2O_3 — B_2O_3 — V_2O_5 (М — ПОДГРУППА СКАНДИЯ)

В целях изучения и построения диаграммы фазовых соотношений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ исследован фазовый состав гипотетических сечений $\text{LaBO}_3\text{—BVO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{—BVO}_4$, $\text{LaBO}_3\text{—V}_2\text{O}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaVO}_4$.

Фазовый состав в системе $\text{LaBO}_3\text{—VBO}_4$ указывает на отсутствие данного сопряжения и взаимодействие исходных компонентов с

Таблица 2.10

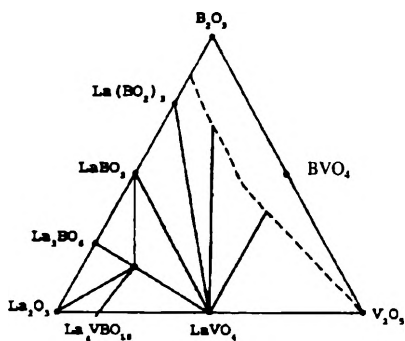
Рентгенометрические характеристики LaNbB_2O_7

hkl , %	d , Å	hkl	hkl , %	d , Å	hkl
22	6.27	—	8	2.20	—
6	5.91	020	6	2.14	—
5	5.78	—	12	2.13	—
5	5.56	—	8	2.11	513
5	4.98	—	6	2.00	—
—	—	—	8	1.957	—
6	3.66	031	19	1.864	—
10	3.61	103	52	1.844	—
19	3.24	—	15	1.826	—
71	3.20	400	22	1.813	—
92	3.15	023	30	1.806	—
28	3.08	410	23	1.786	—
16	2.96	—	24	1.776	—
24	2.94	—	26	1.742	—
100	2.91	040	7	1.735	—
6	2.86	004	15	1.726	—
32	2.80	420	12	1.704	—
42	2.75	141	5	1.609	—
10	2.71	—	6	1.628	—
17	2.59	042	6	1.622	—
7	2.55	500	39	1.604	—
6	2.51	—	29	1.587	—
—	—	—	8	1.574	—
18	2.39	413	8	1.548	—

образованием соединений $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, LaVO_4 и стекла. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—BVO}_4$ образуются соединения LaBO_3 , LaVO_4 , $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, стекло и некоторая новая фаза. В системе $\text{LaBO}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ существуют соединения $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ и LaVO_4 , а в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—LaVO}_4$ — только эти граничные фазы. Изучены также сечение $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaVO}_4$ и треугольник $\text{La}_2\text{O}_3\text{—La}_3\text{BO}_6\text{—LaVO}_4$. В системе $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaVO}_4$ обнаружено упомянутое новое соединение; в треугольнике также существует это соединение наряду с фазами La_2O_3 , La_3BO_6 и LaVO_4 . Во внутренней области треугольника вблизи стороны $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$ наблюдается стеклообразование.

Представленные результаты позволили триангулировать диаграмму фазовых соотношений системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 900 °С. На квазибинарном разрезе $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaVO}_4$ обнаружено новое соединение состава $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ [53], находящееся в

Рис. 2.29. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$



равновесии с La_2O_3 , La_3BO_6 , LaBO_3 , LaVO_4 (рис. 2.29). Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий боратованадата лантана приведены в табл. 2.11. Установлены следующие элементарные треугольники: $\text{LaVO}_4\text{—La}_2\text{O}_3\text{—La}_4\text{VBO}_{10}$; $\text{La}_2\text{O}_3\text{—La}_3\text{BO}_6\text{—La}_4\text{VBO}_{10}$; $\text{La}_3\text{BO}_6\text{—LaBO}_3\text{—La}_4\text{VBO}_{10}$; $\text{LaVO}_4\text{—La}_4\text{VBO}_{10}\text{—LaBO}_3$; $\text{LaVO}_4\text{—LaBO}_3\text{—La}(\text{BO}_2)_3$; $\text{LaVO}_4\text{—La}_3(\text{BO}_2)_3\text{—B}_2\text{O}_3$; $\text{LaVO}_4\text{—B}_2\text{O}_3\text{—BVO}_4$; $\text{LaVO}_4\text{—BVO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$ [54].

Рассмотрим систему $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$.

В результате рентгенофазового, спектрального и оптико-иммерсионного анализов фазового состава образцов субсолидусная область системы была разбита на элементарные треугольники (рис. 2.30). Новых тройных соединений не обнаружено. Установлены равновесия между YVO_4 и YBO_3 , $\text{Y}(\text{BO}_2)_3$, B_2O_3 , а также между YBO_3 и Y_5VO_{10} , $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$. В области системы, особенно с высоким содержанием B_2O_3 , наблюдалось стеклообразование без рекристаллизации образцов при охлаждении. На рис. 2.30 эта область отмечена волнистой линией [55].

Таблица 2.11

Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния соединения $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$
5	4.31	28	1.933
5	4.11	6	1.906
19	3.47	8	1.862
100	3.29	7	1.838
45	3.08	5	1.804
38	2.80	6	1.784
6	2.75	8	1.731
5	2.66	19	1.695
6	2.54	13	1.639
7	2.41	6	1.598
7	2.09	5	1.544
35	2.02		

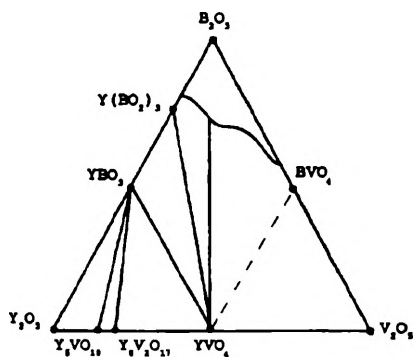


Рис. 2.30. Фазовые соотношения в системе $Y_2O_3-B_2O_3-V_2O_5$

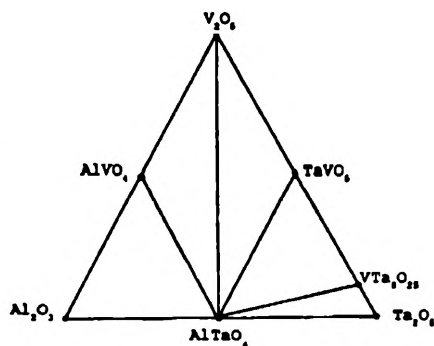


Рис. 2.31. Фазовые соотношения в системе $Al_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$

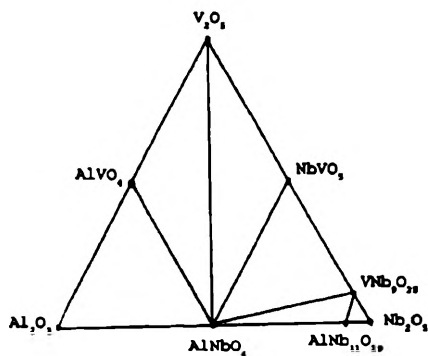


Рис. 2.32. Фазовые соотношения в системе $Al_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$

Для анализа расположения квазибинарных разрезов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ рассмотрены следующие гипотетические сечения: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TaVO}_5$; $\text{V}_2\text{O}_5\text{—AlTaO}_4$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—AlVO}_4$; $\text{TaVO}_5\text{—AlVO}_4$; $\text{AlTaO}_4\text{—VTa}_9\text{VO}_{25}$; $\text{TaVO}_5\text{—AlTaO}_4$. На рис. 2.31 представлены фазовые соотношения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области до 750°C . Новых тройных соединений не обнаружено. Установлено, что в сечении $\text{AlTaO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$ фаза AlTaO_4 имеет две кристаллические модификации. В окрестности точки сечения с содержанием 38 мол. % Al_2O_3 , 24 V_2O_5 , 38 мол. % Ta_2O_5 кристаллы AlTaO_4 изоструктурны минералу алюмотантиту. Он имеет формулу $\text{Al}_{0.98}\text{Ta}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_4$ и относится к орторомбической сингонии [56]. В других изученных точках этого сечения кристаллы AlTaO_4 имеют структуру, отличающуюся от таковой алюмотантита. Следует отметить также, что во всех точках этого сечения (кроме рассмотренной), содержащих менее 50 мол. % V_2O_5 , на дифрактограммах свежеприготовленных образцов, записанных при комнатной температуре, наблюдаются дополнительные линии. После хранения образцов на воздухе в течение месяца в нормальных условиях они исчезают. Вероятно, данные рефлексy обусловлены структурным упорядочением кристаллов AlTaO_4 при участии дефектов решетки [57].

Для выявления расположения квазибинарных разрезов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ рассмотрен фазовый состав точек, лежащих в следующих гипотетических сечениях: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—NbVO}_5$; $\text{AlVO}_4\text{—NbVO}_5$; $\text{V}_2\text{O}_5\text{—AlNbO}_4$; $\text{AlVO}_4\text{—Nb}_2\text{O}_5$; $\text{AlNbO}_4\text{—NbVO}_5$; $\text{AlNbO}_4\text{—VNb}_9\text{O}_{25}$; $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}\text{—NbVO}_5$. На рис. 2.32 представлены фазовые соотношения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Nb}_2\text{O}_5$ до 750°C . Новых тройных соединений не обнаружено [58].

2.5. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

2.5.1. КРИСТАЛЛЫ MTa_2VO_9

Рассмотрим некоторые кристаллохимические особенности ванадатотанталатов. По данным измерения генерации второй гармоники, ванадатотанталаты элементов подгруппы скандия и цериевой подгруппы можно отнести к центросимметричным кристаллам. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что соединения лантана, иттрия, церия, празеодима, неодима, самария и европия изоструктурны соответствующим танталатам состава $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$, которые

относятся к гексагональной сингонии. В табл. 2.12 и 2.13 представлены те межплоскостные расстояния, которые можно отнести к определенным значениям индексов (hkl), выбранным на основе отмеченной изоструктурности. В табл. 2.14 указаны величины параметров элементарных ячеек кристаллов MTa_2VO_9 . Погрешность определения параметров $\pm 0.005 \text{ \AA}$. Структура ванадатотанталатов скандия и элементов иттриевой подгруппы отличается от структуры рассмотренных объектов (см. табл. 2.9—2.12).

Из табл. 2.14 видно, что параметры a , c и объем элементарной ячейки не изменяются по линейному закону при уменьшении ионного радиуса лантаноида, как это имеет место, например, для простых танталатов [59] и соединений со смешанными катионами [60]. Авторы [59] считают, что уменьшение параметров элементарной ячейки при уменьшении ионного радиуса РЗЭ можно объяснить снижением доли ковалентности связи M—O , которая существенно меняется при движении по ряду от скандия к иттрию, лантану и от иттрия к лютецию. Очевидно, что в случае ванадатотанталатов играют роль другие процессы.

Известна периодичность свойств РЗЭ, которая проявляется в их соединениях на структурных и структурно-зависимых свойствах. Немонотонность их изменения обусловлена несколькими причинами, основные из которых — энергетическое и пространственное заглубление f -орбиталей, изменение характера обменных взаимодействий неспаренных f -электронов, спин-орбитальная стабилизация, нефелоксетический эффект и стабилизирующее действие кристаллического поля [61]. Минимум параметра a элементарной ячейки имеется для празеодима и европия, параметра c — для европия, самария и иттрия (см. табл. 2.14). Минимальным значением объема ячейки обладают ванадатотанталаты празеодима и европия. Следовательно, можно допустить, что в соединениях PrTa_2VO_9 и EuTa_2VO_9 происходит дополнительное понижение энергии $4f$ -орбиталей в основных состояниях благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Это влияет на участие f -орбиталей в образовании химических связей и, по-видимому, на форму координационных полиэдров соединений. Отметим, что для кристаллов $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Ce—Lu}$) имеется только небольшой гадолиниевый излом в параметре a .

Структура ванадатотанталатов элементов иттриевой подгруппы отличается от таковой соединений лантаноидов цериевой подгруппы. Причем каких-либо резких изменений рентгенометрических характеристик в ряду LnTa_2VO_9 , где $\text{Ln} = \text{Gd—Lu}$, не наблюдается. Ванадатотанталаты LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu}$) изоструктурны друг другу.

Таблица 2.12

Рентгенометрические характеристики MTa_2VO_9 и $\text{LaTa}_2\text{O}_{19}$

$\text{LaTa}_2\text{O}_{19}$		LaTa_2VO_9		$\alpha\text{-YTa}_2\text{VO}_9$		<i>hkl</i>
<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	
40	5.40	20	5.33	11	5.29	100
35	4.99	34	4.93	58	4.91	004
10	4.75	9	4.70	—	—	102
5	3.66	12	3.61	—	—	104
60	3.33	100	3.30	100	3.29	006
3	3.11	15	3.19	—	—	110
100	3.08	95	3.06	57	3.04	111
60	2.97	42	2.95	20	2.94	112
15	2.83	17	2.81	13	2.80	106
60	2.64	42	2.63	42	2.68	114
10	2.60	15	2.59	39	2.62	202
60	2.45	31	2.44	38	2.43	115
20	1.99	25	1.986	—	—	001
20	1.95	16	1.939	—	—	118
—	1.80	23	1.801	—	—	300

Таблица 2.13

Рентгенометрические характеристики MTa_2VO_9

CeTa_2VO_9		PrTa_2VO_9		NdTa_2VO_9		SmTa_2VO_9		EuTa_2VO_9		<i>hkl</i>
<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	
6	5.34	16	5.32	17	5.33	10	5.34	8	5.33	100
32	4.94	56	4.92	31	4.95	34	4.95	71	4.94	004
6	4.71	13	4.67	7	4.69	6	4.71	—	—	102
36	3.67	75	3.63	30	3.64	26	3.61	27	3.61	104
100	3.30	100	3.30	100	3.30	100	3.30	100	3.30	006
37	3.05	64	3.05	63	3.06	51	3.05	37	3.06	111
14	2.95	29	2.95	28	2.95	22	2.95	16	2.95	112
5	2.85	7	2.80	8	2.81	5	2.80	3.5	2.81	106
25	2.62	33	2.62	34	2.62	24	2.62	24	2.62	114
4	2.56	19	2.58	14	2.58	6	2.57	5	2.54	202
26	2.44	35	2.43	39	2.44	25	2.44	22	2.44	115
19	1.989	19	1.985	21	1.986	16	1.981	31	1.983	001

Параметры элементарных ячеек ванадатотанталатов состава MTa_2VO_9

М	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$v, \text{\AA}^3$
La	6.231	19.573	657.791
Ce	6.152	19.932	652.793
Pr	6.124	19.831	643.201
Nd	6.143	19.864	648.392
Sm	6.192	19.723	654.343
Eu	6.121	19.812	642.554
$\text{Y}(\alpha\text{-YTa}_2\text{VO}_9)$	6.189	19.831	655.341

Некоторые кристаллохимические особенности соединений со сложными анионами можно установить с помощью методов ядерного магнитного резонанса. В частности, можно определить тип координационных полиэдров, сформированных кислородом вокруг ионов ванадия. С этой целью изучены спектры ЯМР на ядрах ^{51}V . Ядро ^{51}V имеет спин $I = 7/2$ и, следовательно, наряду с магнитным дипольным моментом обладает электрическим квадрупольным моментом Q . Взаимодействие его с градиентом электрического поля на ядре приводит к квадрупольным эффектам в спектрах ЯМР. Сигналы ЯМР ванадия широко применяются в физико-химическом анализе оксидных соединений ванадия [62]. Отнесение спектров можно провести, основываясь на данных ЯМР в известных соединениях [63—65].

Ядро тантала ^{181}Ta имеет большой квадрупольный момент. Поэтому спектры ЯМР ^{181}Ta малоинформативны [62]. Спектры ЯМР ниобия мало изучены и вследствие этого редко используются в физической химии. Известны только отдельные работы по применению метода ЯМР ниобия в химии [62, 68, 69].

Для образца YTa_2VO_9 спектр записан на частотах 105.2 и 78.86 МГц без вращения и с использованием методики MAS (вращение образца под магическим углом с частотой 4—5 кГц). Спектр YTa_2VO_9 состоит из одной линии. Вращение образца под магическим углом позволило довольно точно определить изотропный сдвиг. Из спектров MAS, записанных на двух частотах, видно квадрупольное расщепление центрального перехода. Для точного определения изотропного сдвига нужно рассчитать квадрупольную поправку. Однако для определения типа полиэдров ее можно не учитывать. На рис. 2.33 (кривая 1) представлен спектр

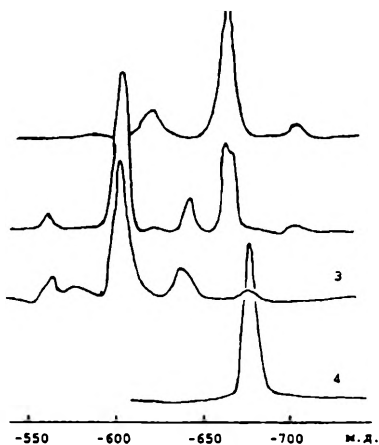


Рис. 2.33. Спектры ЯМР⁵¹ в соединениях со сложными анионами:

1 — YTa_2VO_9 , 2 — YNb_2VO_9 , 3 — ScNb_2VO_9 , 4 — $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$

ЯМР YTa_2VO_9 , снятый на частоте 78.86 МГц. Без учета поправки $\delta_{\text{iso}} = -665 \pm 2$ м. д. Малая анизотропия химического сдвига, величина δ_{iso} свидетельствуют о том, что ванадий находится в почти правильном тетраэдрическом окружении [70]. Согласно [71], незначительное искажение тетраэдра может указывать на то, что он имеет

один общий атом кислорода с соседним тетраэдром VO_4 . Отметим, что спектр ЯМР образца GdTa_2VO_9 записать не удалось, по-видимому, из-за квадрупольных эффектов, приводящих к уширению линий сигнала.

2.5.2. КРИСТАЛЛЫ MNb_2VO_9

По данным измерений генерации второй гармоники, ванадатониобаты MNb_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$, относятся к центросимметричным кристаллам. Из сравнения рентгенометрических характеристик соединений MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ (см. табл. 2.1 и 2.5), следует, что YNb_2VO_9 и LaNb_2VO_9 отличаются по структуре друг от друга и от ванадатотанталатов YTa_2VO_9 и LaTa_2VO_9 .

Структура ванадатониобатов лантаноидов цериевой подгруппы отличается от структуры соответствующих ванадатотанталатов. Нетрудно заметить, что внутри этого ряда близки структуры PrNb_2VO_9 и NdNb_2VO_9 , отличающиеся от структуры соединений CeNb_2VO_9 , SmNb_2VO_9 и EuNb_2VO_9 . Симметрия решеток последних трех объектов близка. По-видимому, как и в ряду ванадатотанталатов цериевой подгруппы, в рассмотренных соединениях LnNb_2VO_9 f -орбитали участвуют в образовании химических связей, что сказывается на форме координационных полиэдров кристаллов.

Структура ванадатониобатов иттриевой подгруппы имеет свои особенности. В рентгенограммах соединений от гадолиния до лютеция происходит уменьшение расстояния между наиболее интенсивными рефлексамии от $d = 3.59 \text{ \AA}$ (69 %) и 3.49 \AA (100 %) для

GdNb₂VO₉ до 3.54 Å (68 %) и 3.50 Å (100 %) для EuNb₂VO₉. Следовательно, это расстояние изменяется от 10 до 6 Å, т. е. $\Delta d = 4$ Å. Для соединений TmNb₂VO₉, YbNb₂VO₉ и LuNb₂VO₉ имеется уже один рефлекс с интенсивностью 100 % и $d = 3.51$ Å. Другими словами, соединения LnNb₂VO₉, где Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, изоструктурны друг другу и отличаются от таковых для Ln = Tm, Yb, Lu. Здесь, по-видимому, оказывает влияние как величина ионного радиуса Ln³⁺, так и доля ковалентности связи Ln—O. Отметим, что структура соединений цериевой и иттриевой подгрупп различна. Как и в случае ванадатотанталатов, определим тип полиэдров решетки, образованных ванадием в ванадатониобатах с помощью спектров ЯМР [70]. На рис. 2.33 (кривая 2) изображен спектр поликристаллов YNb₂VO₉, записанный по методике MAS. Здесь ионы ванадия V⁵⁺ занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Изотропные сдвиги $\delta_{iso1} = -665 \pm 2$ м. д., $\delta_{iso2} = -604 \pm 2$ м. д. без учета квадрупольной поправки. Малая анизотропия и величина изотропных сдвигов свидетельствуют о том, что ванадий находится в почти правильном тетраэдрическом окружении. Заметим, что соединения YNb₂VO₉ и YTa₂VO₉ неизоструктурны, но имеют практически одинаковые ванадиевые тетраэдры с $\delta_{iso} = -665$ м. д.

В спектре ЯМР ⁵¹V соединения ScNb₂VO₉ наблюдаются две линии. Применение методики MAS позволило определить изотропные сдвиги. Для первой линии $\delta_{iso} = -581 \pm 5$ м. д., для второй — $\delta_{iso} = -603 \pm 2$ м. д. На рис. 2.33 (кривая 3) представлен спектр ЯМР ScNb₂VO₉. Наличие в нем двух линий свидетельствует о присутствии в решетке ScNb₂VO₉ двух неэквивалентных атомов ванадия. Первая линия указывает на аксиальную анизотропию тензора химического сдвига с $\delta_{\perp} = -350$ м. д. Вторая линия почти симметрична. Величина анизотропии, ее тип, а также величина изотропного сдвига позволяют отнести линию с $\delta_{iso} = -581$ м. д. к ионам ванадия, формирующим полиэдры, близкие искаженному октаэдру, а линию с $\delta_{iso} = -603$ м. д. — к ионам ванадия, находящимся в слабо искаженном тетраэдрическом окружении. Причем тетраэдры в ScNb₂VO₉ и YNb₂VO₉ ($\delta_{iso} = -604$ м. д.) почти одинаковы. В ScNb₂VO₉ тетраэдры VO₄ взаимосвязаны через один общий атом кислорода. Искажение октаэдров VO₆ указывает, согласно [71], на то, что каждый октаэдр VO₆ имеет с другим октаэдром VO₆ два общих атома кислорода.

Следует отметить, что октаэдрическое окружение ионов пятивалентного ванадия наблюдается для ряда ванадатов. В частности, в работе [72] обнаружены группы VO₆ в соединениях M₃VO₂F₄ (M = Na, K), M'₂VO₂F₃ (M' = K, Rb, Cs), M''₃V₂O₄F₅ (M'' = Rb, Cs), A₂A'VO₂F₄ (A = K, Rb, Cs; A' = Na, K, Rb). Октаэдры VO₆ входят в структуру соединений VOPO₄ [73] и MV₂O₆ с M = Mg, Co, Zn, Cd, Hg

[74]. Последние ванадаты получены при давлении 5—8 ГПа. Иногда ионы ванадия описывают как пятикоординированные потому, что шестой атом кислорода очень слабо связан с ванадием. Известны также гексаванадаты $M_2V_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_3$), в которых в качестве структурной единицы лежит искаженная прямоугольная пирамида VO_5 или искаженный октаэдр VO_6 [75].

2.5.3. КРИСТАЛЛЫ $LaTaB_2O_7$, $LaNbB_2O_7$ И La_4VBO_{10}

Рассмотрим некоторые кристаллохимические особенности боратотанталатов, боратониобатов и боратованадатов лантановых соединений со сложными анионами. По данным измерения генерации второй гармоники, согласно классификации [76], соединение $LaTaB_2O_7$, вероятно, относится к центросимметричным кристаллам. Это можно сказать и о $LaNbB_2O_7$, так как $LaTaB_2O_7$ и $LaNbB_2O_7$, по-видимому, изоструктурны (см. табл. 2.10 и 2.11). Соединение La_4VBO_{10} , по данным ГВГ, можно также отнести к центросимметричным кристаллам.

Рентгеновскими исследованиями установлено, что кристаллы $LaTaB_2O_7$ относятся к орторомбической сингонии. Благодаря изоструктурности $LaTaB_2O_7$ и $LaNbB_2O_7$ можно предполагать, что боратониобат лантана также относится к орторомбической сингонии. В табл. 2.15 приведены параметры элементарных ячеек $LaTaB_2O_7$ и $LaNbB_2O_7$.

Пикнометрическая плотность $LaTaB_2O_7$ $\rho_{\text{эксп}} = 6.16$ г/см³. Число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, $Z \approx 14$.

Из-за особенностей электронного строения бора в кристаллических структурах боратов существуют sp^2 - и sp^3 -гибриды BO_3 и BO_4 [77]. Возможно также взаимопревращение BO_3 и BO_4 [78]. Изучим строение боратных анионов некоторых тройных соединений с помощью ядерного магнитного резонанса на ядрах бора. Ядро ^{11}B имеет спин $I = 3/2$, а у ядра ^{10}B $I = 3$. Однако изотоп ^{11}B имеет 40-кратное преимущество в чувствительности перед изотопом ^{10}B [62].

Таблица 2.15

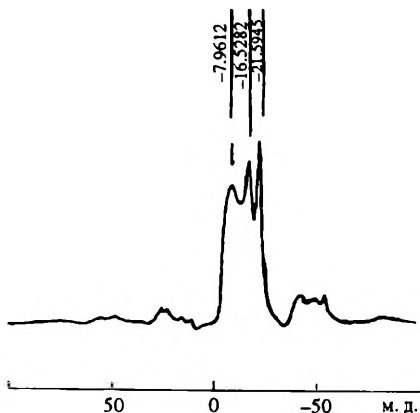
Параметры элементарных ячеек ванадатотанталатов состава $LaRB_2O_7$,
($R = Ta, Nb$)

Кристалл	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$v, \text{\AA}^3$
$LaTaB_2O_7$	12.8691(91)	11.7561(81)	11.3692(110)	1720.04(1.97)
$LaNbB_2O_7$	12.771(5)	11.722(5)	11.223(5)	1679.231(1)

Рис. 2.34. Спектр ЯМР ^{11}B в LaTaB_2O_7

Поэтому применяется в основном ^{11}B . Обзор работ по ЯМР бора дан в [79, 80].

На рис. 2.34 показан спектр ЯМР ^{11}B в LaTaB_2O_7 (вращение под магическим углом). Он представляет собой суперпозицию двух компонент: дуплета (-7.96 и -21.59 м. д.) и узкого центрального пика с величиной сдвига -16.53 м. д. относительно



водного раствора H_3BO_3 . В соответствии с известными из литературы данными (например [81]) дуплет следует отнести к ядрам бора, находящимся в тригональном кислородном окружении (константа квадрупольного взаимодействия ≈ 2.5 МГц), узкую линию дают ядра бора в тетраэдрической координации. Следует отметить сдвиг относительно диамагнитных соединений центрального компонента на величину ≈ 7 м. д., а дуплета — на величину ≈ 14 м. д., обусловленный, вероятно, наличием парамагнитных примесей в исследуемых образцах [82].

Рассчитаем относительное число ядер бора, находящихся в тетраэдрической координации, используя формулу, предложенную в работе [83]:

$$N_4 = \frac{A_4}{A_3 + A_4}, \quad (2.1)$$

где A_4 — площадь под кривой сигнала ЯМР, соответствующей BO_4 ; A_3 — площадь под кривой сигнала ЯМР, соответствующей BO_3 .

Из рис. 2.34 нетрудно определить, что $N_4 = 0.06$. Следовательно, в данных объектах содержится преимущественно трехкоординированный бор. Примесь тетраэдров BO_4 обусловлена, возможно, превращением $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$.

На рис. 2.33 (кривая 4) представлен спектр ЯМР ядер ^{51}V в поликристаллах $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$. Он представляет собой одиночную линию с $\delta_{\text{iso}} = -674$ м. д., свидетельствующую о том, что ванадий находится в довольно правильном тетраэдрическом окружении. Как и в случае

ванадатониобатов, тетраэдры VO_4 могут, согласно [71], иметь один общий атом кислорода с соседними тетраэдрами VO_4 . Сигнал от ядер бора очень слабый, что обусловлено, вероятно, квадрупольными эффектами [70].

2.5.4. АНИОННЫЕ РАДИКАЛЫ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

На основе концепции смешанных анионных радикалов [84] опишем особенности кристаллохимии тройных соединений. Такой подход может быть конструктивным при нахождении связей между структурой и оптическими свойствами кристаллов. В интерпретации авторов [84], “смешанные анионные радикалы — это структурные постройку, выполняющие в кристаллах неорганических солей функцию комплексных полианионов” Они сформированы кислотными и амфотерными комплексами различной природы. Плодотворно выделение в структуре кристалла анионной и катионной частей, выполняющих анионную и катионную функции. Анионная часть имеет смешанную кристаллохимическую природу. Это не тривиальная задача, так как многие амфотерные атомы могут принимать участие и в катионной части решетки.

Чтобы выделить анионообразующую функцию катионов, в структуре кристалла должны присутствовать катионы с более основными свойствами. Согласно [85], степень кислотности возрастает, а основности убывает с увеличением заряда катиона и его радиуса. По [86], по мере уменьшения координационного числа (КЧ) иона кислотность его возрастает. Исходя из этих соображений выделим катионную и анионную часть в смешанных кристаллах. В соединениях MTa_2VO_9 ион ванадия V^{5+} более кислый, чем Ta^{5+} . Это заключение относится к иону V^{5+} с КЧ = 4 и 6 по отношению к катиону Ta^{5+} с КЧ = 6 [86]. Все лантаноиды и Sc, Y, La следует отнести к основным катионам. Поэтому исходя из принципов формирования смешанных анионных радикалов правильнее записывать данное соединение в виде MTa_2VO_9 , а не MVTa_2O_9 , хотя различие в записи формулы этого соединения довольно условно. Таким образом, сложная анионная часть есть $(\text{Ta}_2\text{VO}_9)^{3-}$. Совершенно аналогично, учитывая, что ион V^{5+} с КЧ = 4 более кислый, чем Nb^{5+} с КЧ = 4, запишем формулу других смешанных кристаллов в виде MNb_2VO_9 , где сложная анионная часть есть $(\text{Nb}_2\text{VO}_9)^{3-}$. В то же время в этих двух классах кристаллов, в их анионных частях катионные части Ta^{3+} и Nb^{3+} , анионные — VO_9^{3-} .

Проанализируем сложные бораты лантана. Катион B^{3+} с КЧ = 3 относится к сильным ангидридам, а с КЧ = 4 — более слабым [86]. Учитывая это, следует записать формулы в виде LaTaB_2O_7 ,

LaNbB_2O_7 и $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$. Соответственно анионные части — $(\text{TaB}_2\text{O}_7)^{3-}$, $(\text{NbB}_2\text{O}_7)^{3-}$ и $(\text{VBO}_{10})^{12-}$

Рассмотрим совокупность смешанных соединений РЗЭ с позиций системно-структурного подхода [61, 87]. Можно выделить два полных изостехиометрических ряда в классе кислородных соединений: LnTa_2VO_9 и LnNb_2VO_9 , (Ln — все РЗЭ), существующие при нормальной температуре и давлении. Однако они не являются полными изоструктурными рядами. Для ряда LnTa_2VO_9 изоструктурны соединения с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ (структурный тип $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$) и с $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. В ряду LnNb_2VO_9 соединение LnNb_2VO_9 имеет один тип структуры, соединения с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ — второй тип, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$ — третий, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ — четвертый и $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ — пятый. Таким образом, имеет место явление морфотропии.

Кристаллы LaTaB_2O_7 , LaNbB_2O_7 и $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ выступают при нормальных условиях только как начальные члены соответствующих изостехиометрических рядов. Попытка синтезировать соединения скандия, иттрия и лантаноидов данных составов оказалась безрезультатной.

2.6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ

Для решения вопроса направленного синтеза оксидов со сложными анионами рассмотрим фазообразование в системах M_2O_3 — V_2O_5 — Ta_2O_5 (Nb_2O_5) и M_2O_3 — B_2O_3 — R_2O_5 , где M — Sc, Y и лантаноиды, $\text{R} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)$ — Nb_2O_5 — Ta_2O_5 . Как известно, до настоящего времени не существует теории, формулирующей критерии фазообразования в сложных системах. В литературе проведен анализ фазообразования и описано взаимодействие в двойных ванадатных системах путем оценки радиусов катионов и применения пространственно-энергетического P -параметра [88]. Мы также используем размеры ионов для обобщения полученных экспериментальных данных по тройным системам, содержащим оксиды d - и f -элементов.

Из экспериментальных диаграмм фазовых соотношений следует, что соединения MNb_2VO_9 находятся в равновесии преимущественно с соединениями структурных типов фергусонита, перовскита, циркона, вольфрамита (ScNbO_4), $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$, соединениями $\text{MNb}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$). Соединения MTa_2VO_9 сосуществуют с соединениями более разнообразных структурных типов: фергусонита, LaTaO_4 , перовскита, вольфрамита (ScTaO_4), соединениями гексагональной сингонии MTa_7O_9 . Все соединения MR_2VO_9 находятся в равновесии с тетрагональными фазами VR_9O_{25} и RVO_5 .

Соединения LaRB_2O_7 сосуществует с соединениями структурных типов перовскита арагонита, фергусонита, LaTaO_4 , моноклинным $\text{La}(\text{BO}_2)_3$.

Боратованадат $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ находится в равновесии с соединениями структурных типов монацита, арагонита, моноклинным La_3BO_6 .

Все тройные соединения находятся в равновесии с простыми оксидами — Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , La_2O_3 и Ga_2O_3 . Твердые растворы в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ находятся в равновесии с соединениями структурных типов фергусонита, пироклора, перовскита и Y_2O_3 , а в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ с соединениями типов веберита, перовскита, LaTaO_4 и La_2O_3 .

Резюмируя, можно сказать, что тройные фазы, образующиеся в системах элементов III и VB групп (кроме $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$) находятся в равновесии с соединениями структурных типов фергусонита и перовскита и соединениями, характерными для каждой системы в отдельности.

Проведем классификацию тройных оксидных систем элементов III и VB групп. Можно разделить системы на две группы в зависимости от того, имеет ли место равновесие между исходными компонентами и двойными соединениями или в системах образуются тройные фазы. В свою очередь тройные фазы делятся на фазы постоянного состава (химические соединения) и переменного (твердые растворы). Условность этого деления обусловлена тем, что в фазах постоянного состава всегда имеются очень узкие области гомогенности, которыми можно пренебречь. На рис. 2.35 представлена классификация систем. Опираясь на нее по-видимому, можно прогнозировать фазовые равновесия, например в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Ln}'_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$, где Ln и Ln' — соответственно лантаноиды иттриевой и цериевой подгрупп.

Обратим теперь внимание на образование смешанных кристаллов в зависимости от отношения ионных радиусов в рассматриваемых соединениях. Согласно данным [89], размеры ионов следующие: для координационного числа 3 радиус $\text{B}^{3+} = 0.01$; V^{5+} (КЧ = 4) — 0.0355; Nb^{5+} (КЧ = 4) — 0.048, а с КЧ = 6 — 0.064 нм. Ионный радиус Ta^{5+} для КЧ = 6 равен — 0.064 нм. Отношения радиусов равны: $r_{\text{B}^{3+}}/r_{\text{V}^{5+}} \approx 0.3$; $r_{\text{B}^{3+}}/r_{\text{R}^{5+}} \approx 0.2$ для $\text{R}^{5+} = \text{Nb}^{5+}$ и Ta^{5+} с КЧ = 6 или Nb^{5+} с КЧ = 4. Отношение радиусов $r_{\text{V}^{5+}}/r_{\text{R}^{5+}} \approx 0.55$ (для V^{5+} КЧ = 4, а Nb^{5+} и Ta^{5+} — 6) и 0.74 (для V^{5+} , Nb^{5+} КЧ = 4).

Поскольку существуют только начальные члены рядов LaTaB_2O_7 и LaNbB_2O_7 , то можно заключить, что при отношениях ионных радиусов бора, тантала или ниобия, равном примерно 0.2, тройные соединения лантаноидов, скандия и иттрия в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}_5$ не образуются. Существование начальных чле-

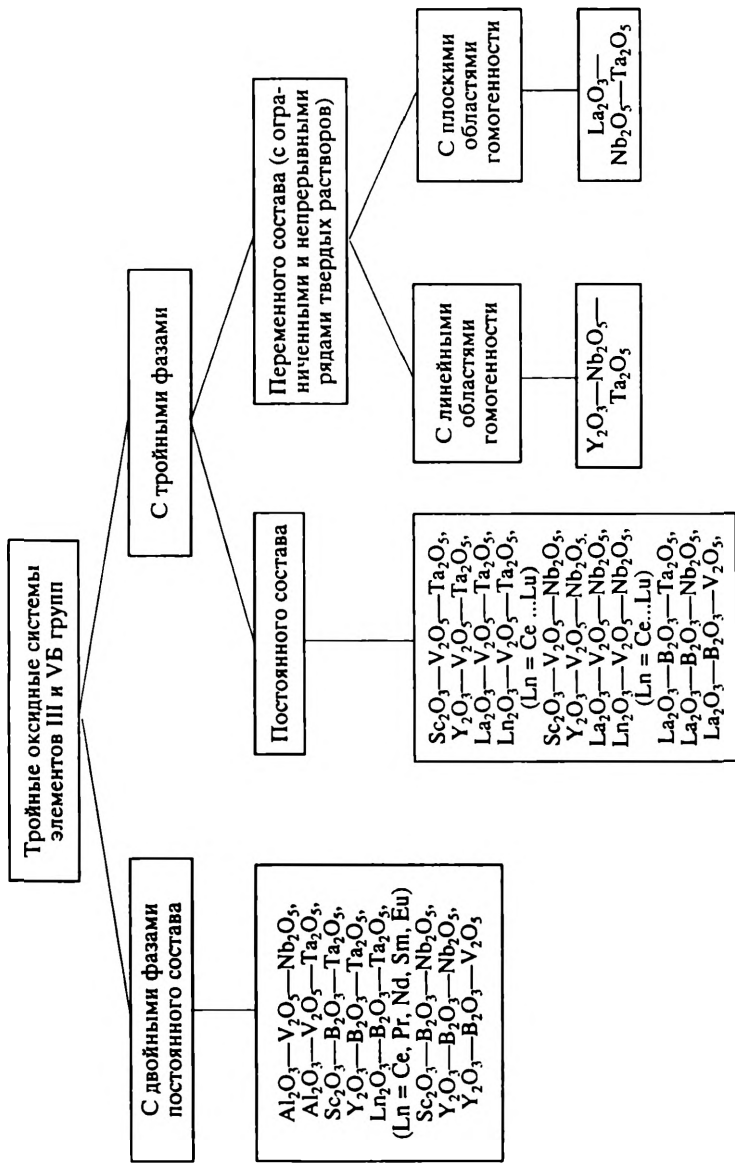


Рис. 2. 35. Классификация тройных оксидных систем элементов III и V Б групп

Характеристики ионов в тройных соединениях

Соединение	M			r_1/r_2
MR_2VO_9 , R = Nb, Ta	Sc Y La	V	R	0.55—0.74
$LaRB_2O_7$, R = Nb, Ta	Lu			
La_4VBO_{10}	La	B	R	0.2
	La	B	V	0.3

нов рядов можно объяснить наибольшим размером ионного радиуса La^{3+} по сравнению с радиусами ионов подгруппы скандия и лантаноидов. В системах $Al_2O_3—V_2O_5—Ta_2O_5(Nb_2O_5)$ также не образуются тройные соединения гипотетического состава $Al_xTa(Nb)_yV_zO_k$. По-видимому, наряду с учетом отношения радиусов ионов в анионной части соединений необходимо учитывать также размер катиона. Ионный радиус Al^{3+} равен 0.039—0.0535 нм в зависимости от КЧ. Он меньше, чем радиусы ионов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов. В связи с этим, вероятно, соединения в этих системах и не образуются в отличие от систем $M_2O_3—V_2O_5—R_2O_5$, в которых существуют соединения MR_2VO_9 .

Итак, размерным критерием образования тройных соединений в оксидных системах будет выполнение двух условий: радиус катиона должен быть больше 0.039—0.0535 нм; отношение радиусов ионов, образующих анионную часть, — больше 0.2, но меньше 1.

В табл. 2.16 представлены значения катионов M и отношение радиуса меньшего иона i_1 к радиусу большего иона i_2 . Видно, что при отношении $r_{i_1}/r_{i_2} \approx 0.2$ тройные соединения образуются только для $M = La$. С увеличением отношения до 0.3—0.97 соединения образуются для $M = La \dots Lu, Y, Sc$. Однако если ион M имеет радиус меньше, чем ионный радиус Sc, тройные соединения не образуются при $r_{i_1}/r_{i_2} = 0.55 - 0.74$ (здесь $i_1 = V^{5+}$, $i_2 = Ta^{5+}$ или Nb^{5+}). Если $r_{i_1}/r_{i_2} = 1$, а $M = Y, La$, то тройные соединения гипотетического состава $Y(La)_xNb_yTa_zO_k$ также не образуются (системы $Y_2O_3(La_2O_3)—Nb_2O_5—Ta_2O_5$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // Изв. АН СССР. Неорганич. мат.-лы. 1987. Т. 23. С. 2029.
2. JCPDS ICDD. Card N 40—428.



3. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // ЖНХ. 1987. Т. 32. С. 535.
4. JCPDS ICDD. Card N 40—429.
5. JCPDS ICDD. Card N 40—430.
6. JCPDS ICDD. Card N 40—427.
7. Зуев М. Г. Фотиев А. А. // Изв. АН СССР. Неорган. мат.-лы. 1987. Т. 23. С. 168.
8. JCPDS ICDD. Card N 41—498.
9. JCPDS ICDD. Card N 41—499.
10. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // ЖНХ. 1986. Т. 131. С. 2425.
11. JCPDS ICDD. Card N 40—1052.
12. JCPDS ICDD. Card N 41—500.
13. JCPDS ICDD. Card N 19—1121.
14. Зуев М. Г. Фотиев А. А. // Изв. АН СССР. Неорган. мат.-лы. 1988. Т. 24. С. 695.
15. Зуев М. Г., Патракеев М. В., Алпатова И. Н. // ЖНХ. 1986. Т. 31. С. 2708.
16. Патракеев М. В., Зуев М. Г., Рождественский Ф. А. // Химия твердого тела. [Сб. науч. тр. УПИ]. 1986. Вып. 9. С. 30.
17. JCPDS ICDD. Card N 41—433.
18. JCPDS ICDD. Card N 41—434.
19. JCPDS ICDD. Card N 41—435.
20. JCPDS ICDD. Card N 41—436.
21. JCPDS ICDD. Card N 41—437.
22. JCPDS ICDD. Card N 41—438.
23. Зуев М. Г. Дис. докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996.
24. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. С. 2355.
25. JCPDS ICDD. Card N 42—109.
26. JCPDS ICDD. Card N 42—108.
27. JCPDS ICDD. Card N 42—107.
28. Зуев М. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия и технология редких, цветных металлов и солей". Фрунзе, 1986. С. 184.
29. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // Изв. АН СССР. Неорган. мат.-лы. 1988. Т. 24. С. 2044.
30. Zuev M. G., Fotiev A. A. // Inter. conf. on coord. chem.: Abstr. of pap. China, Nanjing. 1987. P. E2 799.
31. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Леонтьева Л. С., Касимов Г. Г. // ЖНХ. 1988. Т. 33. С. 2976.
32. Zuev M. G., Fotiev A. A. // Proc. Inter. Sympos. on Solid St. Chem. Karlovy Vary, 1986. P. 194.
33. JCPDS ICDD. Card N 44—518.
34. JCPDS ICDD. Card N 44—636.
35. JCPDS ICDD. Card N 44—637.
36. JCPDS ICDD. Card N 44—638.
37. JCPDS ICDD. Card N 44—639.
38. Зуев М. Г. Фотиев А. А. // ЖНХ. 1988. Т. 33. С. 2417.
39. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // Там же. 1989. Т. 34. С. 738.
40. JCPDS ICDD. Card N 45—88.
41. JCPDS ICDD. Card N 45—89.
42. JCPDS ICDD. Card N 45—90.
43. JCPDS ICDD. Card N 45—91.

44. Ясников А. Г. Зуев М. Г. Фотиев А. А. // ЖНХ. 1990. Т. 35. С. 2927.
- 44а. Архипова Е. В., Зуев М. Г. Беккер С. А. // Там же. 1999. Т. 44 (в печати).
45. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2 т. Т. 1. / Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
46. Белоконова Е. Л. // Усп. химии. 1994. Т. 63. С. 559.
47. Малых А. Г., Зуев М. Г., Ефрюшина Н. П. и др. // Термический анализ и фазовые равновесия: Сб. науч. тр. Перм. ун-та. 1988. С. 98.
48. Малых А. Г. Доценко В. П., Зуев М. Г. и др. // ЖНХ. 1990. Т. 35. С. 809.
49. Малых А. Г., Зуев М. Г., Фотиев А. А. и др. // Химия твердого тела. [Сб. науч. тр. УПИ]. Свердловск, 1988. С. 20.
50. Малых А. Г., Зуев М. Г. // ЖНХ. 1992. Т. 37. С. 891.
51. Малых А. Г., Зуев М. Г. Доценко В. П., Ефрюшина Н. П. // Там же. С. 2340.
52. Зуев М. Г. // Там же. 1998. Т. 43. С. 1229.
53. JCPDS ICDD. Card N 43—91.
54. Малых А. Г. Зуев М. Г. Фотиев А. А. и др. // ЖНХ. 1990. Т. 35. С. 3168.
55. Зуев М. Г., Доценко В. П., Ефрюшина Н. П. // Там же. 1992. Т. 37. С. 2097.
56. Волошин А. В., Меньшиков Ю. П., Пахомовский Я. А. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1981. Ч. 110. С. 338.
57. Зуев М. Г. // ЖНХ. 1994. Т. 39. С. 512.
58. Зуев М. Г. // Там же. 1995. Т. 40. С. 1573.
59. Сыч А. М., Голуб А. М. // Усп. химии. 1977. Т. 46. С. 417.
60. Мельников П. П., Комиссарова Л. Н. // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 1299.
61. Бандуркин Г. А., Джуринский Б. Ф., Тананаев И. В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов (Химия редких элементов). М.: Наука, 1984.
62. Габуда С. П., Плетнев Р. Н., Федотов М. А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. М.: Наука, 1988.
63. Pettersson L., Hedman B., Nenner A. M., Andersson I. // Acta Chem. Scand. A. 1985. V. 39. P. 499.
64. Howarth O. W. Hunt J. R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N 9. P. 1388.
65. Плетнев Р. Н. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1980.
66. Мاستихин В. М., Лапина О. Б., Мудраковский И. Л. Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 224 с.
67. Плетнев Р. Н., Губанов В. А., Фотиев А. А. ЯМР в оксидных соединениях ванадия. М.: Наука. 1979. 128 с.
68. Hibbert R. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 6. P. 317.
69. Буслаев Ю. А., Копанев В. Д., Синицына С. Н., Хлебодаров В. Г. // ЖНХ. 1973. Т. 18. С. 2567.
70. Зуев М. Г. // Сб. науч. тр. Екатеринбург, 1997. С. 77.
71. Габуда С. П., Плетнев Р. Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. Екатеринбург: "Екатеринбург", 1996. 468 с.



72. Pausewang G., Dehnicke K. // *Zs anorg. allgem. Chemie.* 1969. Bd 369. S. 265.
73. Lashier M. E., Schader G. K. // *J. Catalysis.* 1991. V. 128. P. 113.
74. Gondrand M., Collomd A., Joubert J. C., Shannon R. D. // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 11. P. 1.
75. Evans H. T., Bkock S. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. P. 1808.
76. Леонов А. П., Стефанович С. Ю. // *Мат-лы конф. "Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве"*. М., 1984. С. 21.
77. Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В. // *Усп. химии.* 1987. Т. 56. С. 353.
78. Горбов А. Ф. *Геохимия бора*. Л.: Недра, 1976. 207 с.
79. Noth H., Wrackmeyer B. *NMR spectroscopy of boron compounds*. Berlin: Springer, 1978. 481 p.
80. *Annual reports on NMR spectroscopy* / Ed. G. A. Webb. L.: Acad. Press, 1982. V. 12. 302 p.
81. Schramm S., Oldfield E. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982. N 17. P. 980.
82. Доценко В. П., Зуев М. Г. Малых А. Г. и др. // *ЖНХ.* 1991. Т. 36. С. 2153.
83. Zhong J., Bray P. J. // *J. Non-cristall. Solids.* 1989. V. 111. P. 67.
84. Сандомирский П. А., Белов Н. В. *Кристаллохимия смешанных анионных радикалов*. М.: Наука, 1984. 206 с.
85. Cartledge G. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1928. V. 50. P. 2855.
86. Годовиков А. А. *Химические основания систематики минералов*. М.: Недра, 1979. 302 с.
87. Буслова М. К. *Системно-структурный подход к химии*. Минск: Наука и техника, 1984. 143 с.
88. Кораблев Г. А. // *Изв. вузов. Физика. Деп. в ВИНТИ* 3.07.78. № 2212—78.
89. Shannon R. D. // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751.



ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

Материал данной главы опирается на результаты исследования оптических колебательных спектров кристаллов, охватывающих интервал частот $10\text{—}10\,000\text{ см}^{-1}$. В колебательных спектрах, представляющих собой спектры инфракрасного поглощения или отражения и комбинационного рассеяния света, заключена важнейшая информация о кристаллической решетке, в частности о ее структуре, дефектах и др. В ряде случаев удобнее рассматривать спектр элементарных возбуждений решетки (фононов), который в гармоническом приближении содержит оптические и акустические ветви. Собственные и примесные дефекты не только оказывают влияние на частоты колебаний матрицы, но также приводят к изменению различных характеристик, связанных с фононами (электрон-фононное взаимодействие, спектрально-люминесцентные свойства и т. д.). Кроме того, примесные ионы РЗЭ непосредственно взаимодействуют с колебаниями решетки матрицы, что приводит, например, к изменению спектрального состава люминесценции кристаллов. Фононы оказывают большое влияние на заполнение энергетических зазоров между возбужденными состояниями ионов РЗЭ и потому играют значительную роль в процессах переноса энергии возбуждения между $4f$ -состояниями ионов. Все эти соображения указывают на важность изучения динамики решетки кристаллов.

3.1. ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Фактор-групповой анализ колебаний проведен методом, предложенным в работе [1]. Для этого необходимо знание позиционных симметрий атомов в элементарной ячейке кристалла.

MTaO_4 . Пространственная группа $\text{LaTaO}_4\text{—}P2_1/c(C_{2h}^5)$, $Z = 4$. Все атомы в ячейке занимают общие позиции $4e$ [2].



Пространственная группа NdTaO_4 со структурой М-фергусонита — $I2/a$ при одном выборе элементарной ячейки или $C2/c(C_{2h}^6)$ — при другом, $Z = 4$ [3, 4]. Позиционные симметрии атомов следующие: Nd — $4e2$, Ta — $4e2$, O1 — $8f1$, OII — $8f1$.

Анализ приводит к следующим представлениям для колебаний танталатов (здесь КР и ИК обозначают активность колебаний в спектре КРС и ИК соответственно):

$$\Gamma_{\text{LaTaO}_4} = 18A_g(\text{КР}) + 18B_g(\text{КР}) + 18A_u(\text{ИК}) + 18B_u(\text{ИК}). \quad (3.1)$$

Представление для оптических колебаний LaTaO_4 имеет вид

$$\Gamma_{\text{LaTaO}_4}^{\text{опт}} = 18A_g(\text{КР}) + 18B_g(\text{КР}) + 17A_u(\text{ИК}) + 16B_u(\text{ИК}). \quad (3.2)$$

Полное колебательное представление кристаллов NdTaO_4 со структурой М-фергусонита имеет следующий вид:

$$\Gamma_{\text{NdTaO}_4} = 8A_g(\text{КР}) + 10B_g(\text{КР}) + 8A_u(\text{ИК}) + 10B_u(\text{ИК}), \quad (3.3)$$

а для оптических колебаний

$$\Gamma_{\text{NdTaO}_4}^{\text{опт}} = 8A_g(\text{КР}) + 10B_g(\text{КР}) + 7A_u(\text{ИК}) + 8B_u(\text{ИК}). \quad (3.4)$$

Очевидно, что точно такое же представление соответствует колебаниям кристаллов М- YTaO_4 .

Пространственная группа YTaO_4 со структурой М'-фергусонита — $P2/a (C_{2h}^4)$, в нестандартной установке, $Z = 2$. Позиционные симметрии атомов следующие: Y — $2e$, Ta — $2f$, O1 — $4g$, OII — $4g$ [5]. Анализ приводит к следующему представлению для кристаллических колебаний:

$$\Gamma_{\text{M'-YTaO}_4} = 8A_g(\text{КР}) + 10B_g(\text{КР}) + 8A_u(\text{ИК}) + 10B_u(\text{ИК}). \quad (3.5)$$

Сравнивая выражения (3.3) и (3.5), можно видеть, что в колебательных спектрах кристаллов со структурой М-фергусонита должно быть такое же число полос и линий, как и у кристаллов со структурой М'-фергусонита. Выражение для $\Gamma_{\text{M'-YTaO}_4}^{\text{опт}}$ совпадает с (3.4).

M_3TaO_7 . Сведения о структурах данных кристаллов противоречивы. По мнению некоторых авторов, La_3TaO_7 можно отнести при температурах ниже 1300°C к структурному типу веберита, а выше 1300°C — флюорита. В работе [6] отмечено, что танталаты лантана и неодима кристаллизуются в ромбической сингонии. Согласно

[7, 8], пространственная группа La_3TaO_7 — $Cmcm(D_{2h}^{17})$, $Z = 8$, Nd_3TaO_7 — $C222_1(D_2^5)$. Кроме того, отмечено, что La_3NbO_7 имеет пространственную группу $Cmcm$, YTaO_7 — $C222_1$, и даны позиционные симметрии атомов в этих кристаллах. Учитывая это, а также обычную изоструктурность ниобатов и танталатов, можно предположить, что позиционные симметрии соответствующих атомов в La_3TaO_7 и La_3NbO_7 совпадают. Симметрии соответствующих атомов в YTaO_7 и Nd_3TaO_7 также совпадают. Тогда в La_3TaO_7 атомы могут занимать следующие позиции: Ta — $4b$, LaI — $4a$, LaII — $8g$, OI — $16h$, OII — $8g$, OIII — $4c$. В Nd_3TaO_7 позиции такие: Ta — $4b$, NdI — $4b$, NdII — $8c$, OIa — $8c$, OIb — $8c$, OIIa — $4a$, OIIb — $4a$, OIII — $4a$, вакансии — $4a$.

Фактор-групповой анализ приводит к следующему представлению колебаний [9]:

$$\Gamma_{\text{La}_3\text{TaO}_7} = 16A_g(\text{KP}) + 16B_{1g}(\text{KP}) + 10B_{2g}(\text{KP}) + 12B_{3g}(\text{KP}) + 14A_u + 20B_{1u}(\text{ИК}) + 24B_{2u}(\text{ИК}) + 20B_{3u}(\text{ИК}). \quad (3.6)$$

Представление для оптических колебаний будет иметь вид

$$\Gamma_{\text{La}_3\text{TaO}_7}^{\text{опт}} = 16A_g(\text{KP}) + 16B_{1g}(\text{KP}) + 10B_{2g}(\text{KP}) + 12B_{3g}(\text{KP}) + 19B_{1u}(\text{ИК}) + 23B_{2u}(\text{ИК}) + 19B_{3u}(\text{ИК}). \quad (3.7)$$

Колебания A_u неактивны в ИК- и КР-спектрах.

Кристаллические колебания Nd_3TaO_7 имеют вид

$$\Gamma_{\text{Nd}_3\text{TaO}_7} = 26A(\text{KP}) + 34B_1(\text{ИК, KP}) + 30B_2(\text{ИК, KP}) + 30B_3(\text{ИК, KP}). \quad (3.8)$$

Выражения (3.6), (3.8) получены в соответствии с таблицей правильной корреляции между группами симметрии кристалла и позиционной симметрии атома [10]. Оптические колебания кристаллов Nd_3TaO_7 следующие:

$$\Gamma_{\text{Nd}_3\text{TaO}_7}^{\text{опт}} = 26A(\text{KP}) + 33B_1(\text{ИК, KP}) + 29B_2(\text{ИК, KP}) + 29B_3(\text{ИК, KP}). \quad (3.9)$$

$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$. Пространственная группа данных кристаллов $R\bar{6}c2(D_{3h}^2)$, $Z = 2$. Позиционные симметрии атомов в элементарной ячейке следующие: La(1) — $2c$, Ta(1) — $2e$, Ta(2) — $12i$ [11]. По программе [12] нами найдено разложение полного колебательного

представления в центре зоны Бриллюэна по неприводимым представлениям точечной группы D_{3h} [13]:

$$\Gamma_{\text{LaTa}_7\text{O}_{19}} = 13A_1'(\text{КР}) + 12A_2' + 15A_1'' + 14A_2''(\text{ИК}) + 28E''(\text{КР}) + 26E'(\text{ИК, КР}). \quad (3.10)$$

Оптические колебания имеют следующее представление:

$$\Gamma_{\text{LaTa}_7\text{O}_{19}}^{\text{опт}} = 13A_1'(\text{КР}) + 13A_2''(\text{ИК}) + 28E''(\text{КР}) + 24E'(\text{ИК, КР}). \quad (3.11)$$

Колебания A_2' и A_1'' неактивны в колебательных спектрах.

3.2. ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ. ИДЕАЛЬНЫЕ И ДЕФЕКТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

На рис. 3.1 и 3.2 представлены колебательные спектры некоторых двойных соединений танталатов РЗЭ, рассмотренные в работах [14—18].

Из рассмотрения спектров ИК-поглощения следует, что спектр LaTaO_4 отличается от спектров NdTaO_4 и EuTaO_4 . Это отличие особенно заметно в интервале $250\text{—}700\text{ см}^{-1}$. Здесь расположены три интенсивные полосы поглощения LaTaO_4 и пять полос NdTaO_4 и EuTaO_4 . В интервале $700\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ отличия в спектрах менее выражены. Спектры КРС данных соединений также различны. Причем отличия спектров LaTaO_4 от NdTaO_4 и EuTaO_4 больше, чем NdTaO_4 и EuTaO_4 . Наиболее интенсивные линии $100, 315, 335$ и 810 см^{-1} .

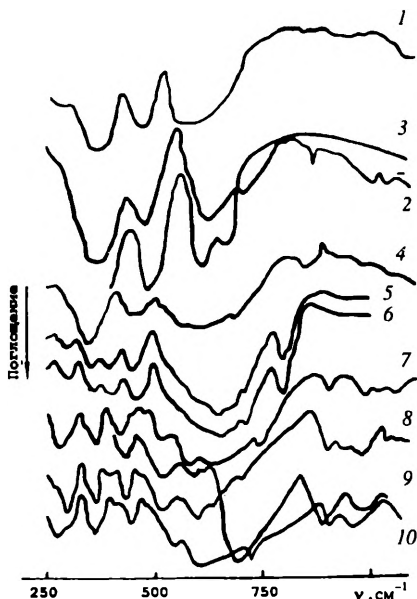
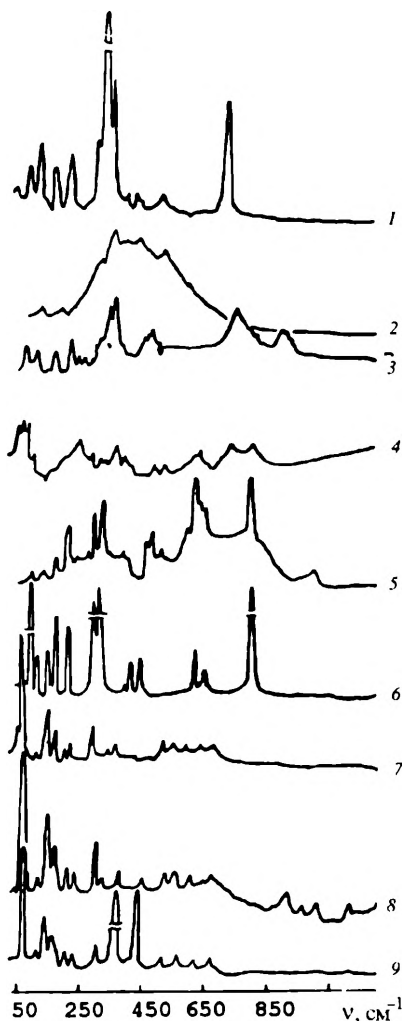


Рис. 3.1. ИК-спектры танталатов РЗЭ:

1 — La_2TaO_7 , 2 — Nd_2TaO_7 , 3 — Eu_2TaO_7 , 4 — LaTaO_4 , 5 — NdTaO_4 , 6 — EuTaO_4 , 7 — $\text{LaTa}_2\text{O}_{19}$, 8 — $\text{CeTa}_2\text{O}_{19}$, 9 — $\text{NdTa}_2\text{O}_{19}$, 10 — $\text{EuTa}_2\text{O}_{19}$

Рис. 3.2. Спектры КРС танталатов РЗЭ:

1 — La_3TaO_7 , 2 — Nd_3TaO_7 , 3 — Eu_3TaO_7 , 4 — LaTaO_4 , 5 — NdTaO_4 , 6 — EuTaO_4 , 7 — $\text{LaTa}_2\text{O}_{10}$, 8 — $\text{NdTa}_2\text{O}_{10}$, 9 — $\text{EuTa}_2\text{O}_{10}$



Спектры КРС твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ ($x = 0.002—0.042$) имеют интенсивности линий ниже, чем спектры индивидуальных соединений. Частоты максимумов линий представлены в табл. 3.1. Наблюдается сдвиг линий в растворах относительно положения линий в спектре LaTaO_4 . Сопоставление спектров ИК и КРС позволяет подтвердить различие КЧ атомов тантала в LaTaO_4 , с одной стороны, и NdTaO_4 и EuTaO_4 — с другой. На основе данных о структуре танталатов [2, 13] можно подтвердить, что в LaTaO_4 атомы Ta имеют КЧ = 6, а в NdTaO_4 и EuTaO_4 — 4, хотя для последнего танталата тетраэдры TaO_4 нужно считать достаточно искаженными.

Спектры ИК танталатов Ln_3TaO_7 аналогичны спектру LaTaO_4 (см. рис. 3.1). Спектры КРС близки друг к другу, но отличаются от таковых для LnTaO_4 (см. рис. 3.2). Наблюдается совпадение ряда полос и линий рассеяния в ИК- и КРС-спектрах. Анализ колебатель-

ных спектров позволяет предположить наличие в кристаллах групп TaO_6 , отличающихся по симметрии от октаэдров в LaTaO_4 . Сопоставление результатов измерений и результатов теоретико-группового анализа указывает на то, что экспериментальные спектры должны иметь значительно большее число полос, чем изображено

Таблица 3.1

**Частоты максимумов и интенсивность линий в спектрах КРС твердых
растворов на основе танталатов РЗЭ**

Твердый раствор	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Твердый раствор	Интенсивность	Частота, см ⁻¹
$\text{La}_{0.998}\text{Nd}_{0.002}\text{TaO}_4$	Сл.	50	$\text{La}_{2.73}\text{Nd}_{0.27}\text{TaO}_7$	Ср.	515
	Ср.	90		—"	700
	Сл.	205		С.	715
	Ср.	265		Ср.	75
	Сл.	330		—"	120
	Ср.	375		—"	185
	Сл.	430		—"	330
	—"	525		О. с.	345
	Ср.	620		С.	375
	—"	725		Ср.	445
$\text{La}_{0.994}\text{Nd}_{0.001}\text{TaO}_4$	Сл.	60	$\text{La}_{2.34}\text{Nd}_{0.66}\text{TaO}_7$	—"	515
	—"	270		С.	715
	О. сл.	390		О. сл.	930
	—"	510		Ср.	1100
	Ср.	715		Сл.	50
	—"	830		Ср.	75
$\text{La}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TaO}_4$	Сл.	60		—"	125
	С.	85		—"	185
	—"	105		—"	230
	Ср.	110		Сл.	330
	Сл.	145		С.	345
	С.	185		Ср.	375
	Сл.	220		Сл.	410
	С.	265		Ср.	435
	Сл.	325		—"	520
	С.	365	$\text{La}_{0.958}\text{Nd}_{0.042}\text{TaO}_4$	Ср.	50
	Сл.	410		—"	110
	Ср.	450		—"	185
	—"	490		—"	270
$\text{La}_{2.991}\text{Nd}_{0.009}\text{TaO}_7$	Ср.	75		—"	375
	—"	125		—"	445
	—"	185		—"	505
	—"	230		—"	596
	—"	330			
	О. С.	345			
	С.	370			
	Ср.	430			

Твердый раствор	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Твердый раствор	Интенсивность	Частота, см ⁻¹
$\text{La}_{2.9985}\text{Nd}_{0.0015}\text{TaO}_7$	Ср.	720	$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$	С.	50
	Сл.	810		О. с.	80
	С.	890		Сл.	105
	Ср.	930		—"	125
	С.	990		С.	155
	Ср.	85		—"	180
	—"	125		Ср.	230
	—"	185		—"	250
	—"	230		С.	305
	—"	330		Сл.	395
	О. с.	345		—"	540
	С.	370		—"	570
	Сл.	440		—"	640
	—"	515		Ср.	670
	—"	570		—"	890
	С.	715		Сл.	970
				Ср.	1015
				Сл.	1110

Примечание. сл. — слабая, ср. — средняя, о. сл. — очень слабая, с. — сильная, о. с. — очень сильная.

на рис. 3.1 и 3.2. По-видимому, ряд полос имеет очень низкую интенсивность. В табл. 3.2 представлены частоты колебаний октаэдров в танталатах и для сравнения — в правильном октаэдре WF_6 [19]. Спектры КРС в твердых растворах $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ почти не отличаются от спектра La_3TaO_7 , однако при возрастании содержания ионов неодима в решетке имеются сдвиги линий в области деформационных колебаний октаэдров TaO_6 (табл. 3.1 и 3.2).

В ряду кристаллов Ln_3TaO_7 , LnTaO_4 , $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ ослабляется электронно-колебательное взаимодействие иона Ln^{3+} с окружением за счет относительного увеличения расстояния между атомами в элементарных ячейках [20]. Следовательно, в этом ряду происходит относительное изменение сил взаимодействия между ионами внутри полиэдров, образованных ионами Ln^{3+} и тантала, и между полиэдрами. Поэтому интерпретацию колебаний решетки Ln_3TaO_7 можно вести на основе рассмотрения колебаний отдельных структурных групп TaO_6 . В LnTaO_4 такая интерпретация менее допустима, а в $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ она, по-видимому, невозможна.

Частоты в ИК-спектрах колебаний октаэдров TaO₆ в танталатах РЗЭ

Соединение	Частота, см ⁻¹					
	$\nu_1(A_g)$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1g})$	$\nu_4(F_{1g})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2g})$
LaTaO ₄	840	565	730	365	(845)	260
		536	650 600	340 300 380	(465) 440 490	245
La ₃ TaO ₇	868	568		310		
			720	365	487	270
Nd ₃ TaO ₇	880					
			635 605	400		
Eu ₃ TaO ₇					485	
			660			
WF ₆	769	670	712	256	322	216

На рис. 3.1 и 3.2 видно, что спектры ИК и КРС LnTa₇O₁₉, NdTa₇O₁₉ и EuTa₇O₁₉ имеют аналогичный вид, подтверждая близость структур данных кристаллов. Кроме того, они близки спектрам фергусонитовых структур типа NdTaO₄. Учитывая эту аналогию, интерпретируем колебательные спектры LnTa₇O₁₉ как колебания квазиструктурных единиц — тетраэдров TaO₄, т. е. групп атомов, не совпадающих со структурными единицами решетки (антипризмой и бипирамидой). Сравнение полос ИК-поглощения NdTa₇O₁₉ с соответствующими полосами поглощения TaO₄ в NdTaO₄ и с полосами поглощения правильного тетраэдра VO₄³⁻ [19] дает следующее отнесение колебаний: $\nu_2(E)$ — 300, 365 см⁻¹, $\nu_4(F_2)$ — 400, 435, 465 см⁻¹, $\nu_3(F_2)$ — 515, 600, 630 см⁻¹, $\nu_1(A_1)$ — 750 см⁻¹. Полосы в области 890—1060 см⁻¹ отнесем к колебаниям связи тетраэдров. Основные частоты колебаний решетки LnTa₇O₁₉ представлены в табл. 3.3.

В спектрах КРС можно выделить три группы линий: в промежутке 50—500, 500—700 и 700—1100 см⁻¹. Третья группа линий наиболее отчетливо видна для NdTa₇O₁₉. В табл. 3.1 представлены частоты максимумов линий в спектре КРС La_{0.7}Nd_{0.3}Ta₇O₁₉. В спектрах КРС танталатов имеются линии, интенсивность которых зависит от ионного радиуса РЗЭ. Происходит уменьшение интенсивности и сдвиг волнового числа линии 75 см⁻¹ при уменьшении ионного

Частоты в ИК-спектрах колебаний тетраэдров TaO_4 в танталатах РЗЭ

Соединение	Частота, см^{-1}			
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
NdTaO_4	810	305	720	450
		295	650	395
			535	360
EuTaO_4	810	305	715	455
		295	655	400
			545	365
		370	625	480
$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$	740	280	575	423
			515	390
		365	630	462
$\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$	705	300	600	435
			515	400
		360	610	475
$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$	720	272	588	440
			548	405
VO_4^{3-}	870	345	825	480

радиуса РЗЭ. Известно, что лантаноидное сжатие вызывает увеличение ковалентности связи РЗЭ с окружением и усиление кристаллического поля. Вероятно, это и проявляется в изменениях, происходящих с данной линией.

Результаты теоретико-группового анализа и данные рис. 3.1 и 3.2 по экспериментальным колебательным спектрам говорят о том, что число полос и линий в спектрах LaTaO_4 , La_3TaO_7 , Nd_3TaO_7 , $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ меньше теоретического. Наблюдаются только наиболее интенсивные колебания. В кристаллах NdTaO_4 со структурой М-фергусонита теоретическое число колебаний близко к экспериментальному.

На рис. 3.3 и 3.4 представлены колебательные спектры поликристаллов $\text{YTa}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_4$ и $\text{YTa}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{O}_4$ со структурой М- и М'-фергусонита, а в табл. 3.4 — частоты. Видно, что для М'- $\text{YTa}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{O}_4$ число линий в КРС-спектре точно совпадает с результатами фактор-группового анализа. Для остальных объектов число линий в спектрах КРС меньше расчетного. В ИК-спектрах в рассмотренной области волновых чисел число полос также меньше расчетного. Кроме того, различие спектров М- и М'-фергусонита для $x = 0.005$ меньше, чем для $x = 0.03$.



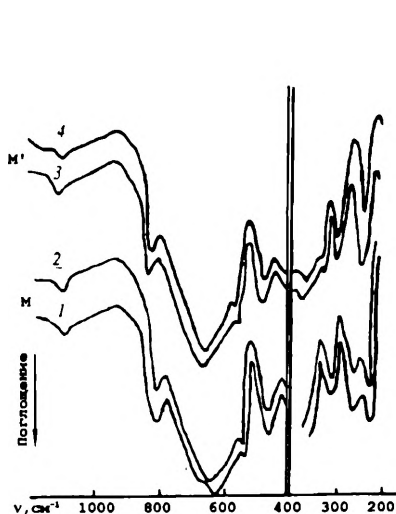


Рис. 3.3. ИК-спектры $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ при $x = 0,005$ (1, 3) и 0,03 (2, 4)

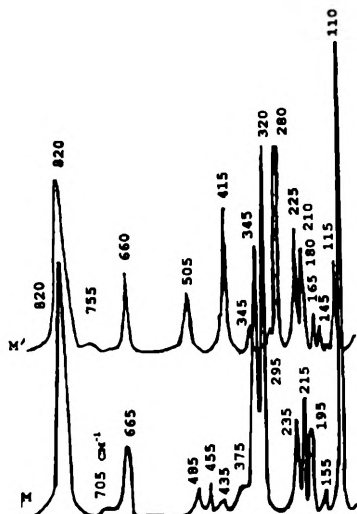


Рис. 3.4. Спектры КРС $\text{YNb}_{0,03}\text{Ta}_{0,97}\text{O}_4$

В табл. 3.5 кроме экспериментальных данных по частотам фононов приведены расчетные характеристики кристаллов со структурой M' -фергусонита $\text{YTa}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_4$ и $\text{YTa}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{O}_4$ (обр. I и II соответственно). Отметим, что при увеличении концентрации ниобия в спектрах появляются дополнительные колебания с частотами $\approx 190, 350$ и 700 см^{-1} .

Как правило, изучение эффектов возмущения фононных спектров, вносимых дефектами, проводится для кристаллов с простой структурой [21]. Представляет интерес рассмотрение в этом плане реальных кристаллов со сложной структурой, имеющих важное практическое значение.

Идеальный кристалл M' - YTao_4 . Для расчета частот длинноволновых оптических колебаний M' -фергусонита выбрана известная модель жестких ионов [22]. Короткодействующая часть потенциала взаимодействия между ионами k и k' представлена в виде [23, 24]:

$$\Phi_{kk'}(r) = A_{kk'}e^{-\rho_{kk'}r} - C_{kk'}/r^6. \quad (3.12)$$

Параметры потенциалов взаимодействия определяли путем подгонки вычисленных частот оптических фононов к их эксперименталь-

**Частоты максимумов в колебательных спектрах твердых растворов
на основе YTaO_4 , см^{-1}**

$\text{M-YTa}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_4$		$\text{M'-YTa}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_4$		$\text{M-YTa}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$		$\text{M'-YTa}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$	
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС
	110		115		110		115
	155		145		155		135
	195		165		195		155
	215		180		215		180
230	235	234	210	230	235	234	190
270		292	225	270		292	210
322	320	323	280	322	320	323	225
398	345	360	295	398	340	350	280
467	375	392	345	465	375	364	300
548	425	(448)	375	547	435	390	345
662	450	435	415	660	455	444	415
815	485	548	425	813	485	(437)	500
1090	500	580	470	1090	665	550	660
	665	635	505		705	585	700
	700	808	660		820	640	760
	820	1090	755			808	815
			820			1090	
			890				

ным значениям для кристалла М'-фергусонита. Полученные значения параметров модели приведены в табл. 3.6. С помощью этих параметров рассчитывали частоты длинноволновых оптических колебаний кристалла М'- YTaO_4 (см. табл. 3.5). Блочную диагонализацию динамической матрицы и распределение вычисленных частот фононов по неприводимым представлениям проводили по программе [12]. Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот.

Локальную плотность состояний (ЛПС) фононов в позиции атома 1 в направлении α рассчитывали по формуле [25]:

$$\rho_{\alpha\alpha}(l; \omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \lim I_m C_{\alpha\alpha}(l; \omega + i\epsilon), \quad (3.13)$$

где ϵ — бесконечно малая положительная величина.

В рекурсивном методе элементы функции Грина $C_{\alpha\alpha}$ представлены в виде непрерывной дроби:



Таблица 3.5

**Частоты длинноволновых оптических фононов в идеальных
и примесных кристаллах $M'-YTaO_4$, cm^{-1}**

Спектр КРС		Спектр ИК	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
$A_g/100^*$	113/113**	$B_{\parallel}/46$	
$B_g/155$	145/135	$B_{\parallel}/183$	
$A_g/186$	165/155	$A_{\parallel}/215$	234/234
$B_g/249$	180/180	$A_{\parallel}/309$	292/292
$B_g/257$	210/190	$B_{\parallel}/343$	323/320
$B_g/265$	225/210	$B_{\parallel}/355$	360/350
$B_g/267$	280/280	$B_{\parallel}/380$	392/364
$A_g/275$	295/300	$A_{\parallel}/390$	435/390
$A_g/337$	345/323	$A_{\parallel}/419$	448/437
$B_g/386$	375/345	$A_{\parallel}/424$	548/444
$B_g/407$	415/415	$B_{\parallel}/561$	580/550
$A_g/489$	425/500	$A_{\parallel}/563$	634/585
$B_g/563$	470/660	$B_{\parallel}/572$	807/640
$A_g/570$	505/700	$A_{\parallel}/798$	1089/807
$B_g/585$	659/759	$A_{\parallel}/986$	
$B_g/618$	754/814		
$A_g/776$	819/—		
$A_g/819$			

*В числителе — тип симметрии, в знаменателе — частота.

**В числителе — обр. I, в знаменателе — обр. II.

Таблица 3.6

**Значения параметров парных потенциалов взаимодействия
для кристалла $M'-YTaO_4$**

Пары ионов	Параметр		
	A, эВ	ρ , Å ⁻¹	C, эВ/Å ⁶
Y—O	2187.0	2.976	64.077
Ta—O	1500.2	2.890	0.000
O—O	22764.0	6.711	135.12

$$C_{\alpha\alpha}(ll'; \omega) = \frac{1}{\omega^2 - a_1} - \frac{b_1}{\omega^2 - a_2} - \dots - \frac{b_{n-1}}{\omega^2 - a_n - b_n t(\omega)}. \quad (3.14)$$

Коэффициенты разложения $\{a_n, b_n\}$ удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$|n\rangle = D|n-1\rangle - a_{n-1}|n-1\rangle - b_{n-2}|n-2\rangle, \quad (3.15)$$

где $n = 2, 3, 4, \dots$; $b_0 = 0$; $|l\rangle = |l_\alpha\rangle$ — вектор-столбец с нулевыми элементами за исключением элемента, соответствующего атому l в направлении α ; D — динамическая матрица кластера в реальном пространстве. В случае, когда в спектре отсутствует запрещенная полоса, коэффициенты a_n и b_n стремятся, при увеличении номера, к постоянным асимптотическим значениям a_∞ и b_∞ . В этом случае функция обрыва $t(\omega)$ имеет вид

$$t(\omega) = \frac{(\omega^2 - a_\infty) - \sqrt{(\omega^2 - a_\infty)^2 - 4b_\infty}}{2b_\infty} \quad (3.16)$$

На практике вычисляется ограниченное число пар коэффициентов $\{a_n, b_n\}$. Используя процедуру экстраполяции [26], можно получить еще ряд коэффициентов и их асимптотические значения. Для независимой проверки корректности расчетов ЛПС используют правило сумм:

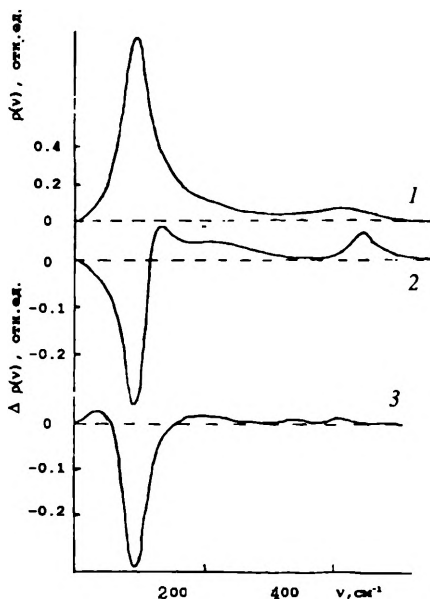
$$\int_0^\infty \rho_{\alpha\beta}(ll'; \omega) d\omega = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'}. \quad (3.17)$$

В настоящем расчете выбран кластер из 1965 атомов. Элементы динамической матрицы кластера в модели жестких ионов вычисляли по стандартным формулам [27]. Диагональные элементы динамической матрицы кластера, соответствующие кулоновскому взаимодействию, рассчитывали по методу [27]. Используя динамическую матрицу кластера, по программе [28] вычисляли девять пар $\{a_n, b_n\}$. Далее ЛПС рассчитывали по формулам (3.12)—(3.17). Для примера на рис. 3.5 приведена ЛПС атома тантала.

Дефектный кристалл $M'-YTaO_4$. Наиболее важными типами дефектов в рассматриваемых кристаллах являются примеси замещения (в позиции тантала — ионы ниобия, в позиции иттрия — ионы РЗЭ) и вакансии в кислородной подрешетке. Для исследования вли-

Рис. 3.5. Локальная плотность состояний в позиции атома тантала в кристалле $M'-YTaO_4$:

1 — идеальный кристалл, 2 — изменение ЛПС в кристалле с примесью ниобия, 3 — изменение ЛПС в кристалле с кислородной вакансией



яния этих дефектов на фоновые спектры кристаллов M' -фергусонита рассчитывали ЛПС в дефектном кристалле (ρ) а также изменение ЛПС ($\Delta\rho = \rho - \rho_0$). Особенности в приращении $\Delta\rho$, не совпадающие с максимумами ЛПС идеального кристалла, связывали с квазилокальными колебаниями, введенными дефектами. Для кристаллов с примесями замещения использовали изотопическую модель, т. е.

считали, что потенциал взаимодействия примеси с окружающими ионами такой же, как для тантала и иттрия в идеальном кристалле. Изменение ЛПС в случае примеси ниобия показано на рис. 3.5. При этом наблюдали дополнительные пики в оптической части спектра в области частот 127 и 450 см^{-1} .

Проведены расчеты ЛПС при замещении иттрия атомами от церия до лутетия. На рис. 3.6 (кривая 1) представлена ЛПС в позиции атома иттрия в идеальном кристалле $M'-YTaO_4$. Здесь же изображено приращение ЛПС при замещении иттрия атомом церия (кривая 2) и эрбия (кривая 3). Максимум на частоте 213 см^{-1} в приращении $\Delta\rho$ соответствует квазилокальным колебаниям дефекта. При замещении атомов иттрия более тяжелыми атомами неодима, тербия и т. д. наблюдали уменьшение частоты резонансного колебания (рис. 3.7). Следует отметить, что при увеличении массы замещающего атома более четкими становятся слабые особенности около 108 и 149 см^{-1} , которые также можно связать с квазилокальными колебаниями.

Характерным дефектом кристалла M' -фергусонита является кислородная вакансия. Расчет проведен для вакансий в первой координационной сфере иттрия, имеющих позиции ОI — 4g и ОII — 4g. Концентрация вакансий не более 0.05. Такая же концентрация и других

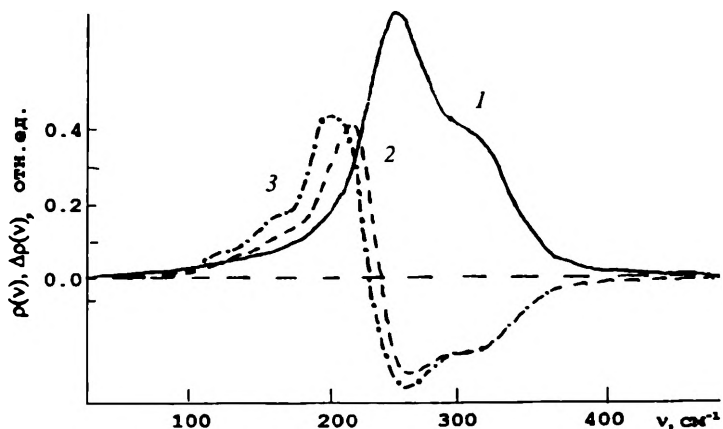


Рис. 3.6. ЛПС и ее изменение в позиции атома иттрия в кристалле $M'-YTaO_4$:
1 — идеальный кристалл, 2 — $\Delta\rho$ с примесью церия, 3 — $\Delta\rho$ с примесью эрбия

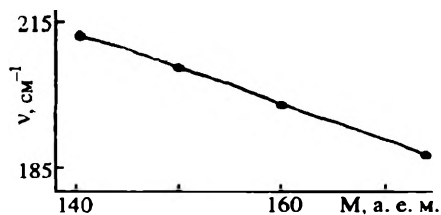


Рис. 3.7. Зависимость частоты квазилокального колебания от массы примеси в ряду от церия до лютеция в кристалле $M'-YTaO_4$

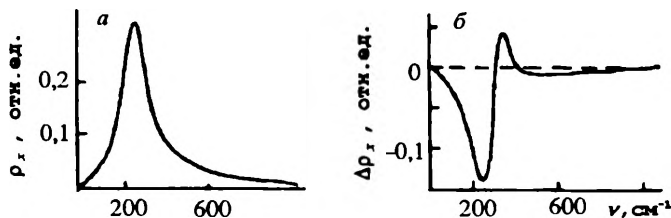


Рис. 3.8. Локальная плотность состояний в позиции атома лантана в кристалле $LaTa_7O_{19}$:
а — идеальный кристалл, б — изменение ЛПС в кристалле с примесью неодима

дефектов в $M'-YTaO_4$. Как показали расчеты, наличие вакансий кислорода не приводит к появлению дополнительных колебательных мод. Влияние кислородной вакансии на ЛПС и изменение ЛПС рассчитывали также в позиции ближайшего к вакансии атома тантала (см. рис. 3.5, кривая 3). В этом случае появляются три квазилокальных колебания: одно — в акустической части спектра с частотой примерно 28 см^{-1} и два с частотами 208 и 337 см^{-1} в оптической области.

Итак, рассмотренные примесные ионы наводят в кристаллах $M'-YTaO_4$ квазилокальные колебания в оптической части спектра. Как отмечалось выше, в образцах с большим содержанием ниобия появляются две дополнительные частоты: около 190 для КРС- и 350 см^{-1} для ИК-спектров. Расчет дает частоты дополнительных колебаний при 127 и 450 см^{-1} . Расхождение может быть обусловлено пренебрежением изменением потенциалов взаимодействия при внедрении примеси в кристалл и релаксацией решетки.

Таким образом, примесные атомы приводят к дополнительным колебаниям в оптической части спектра, которые необходимо учитывать при анализе оптических и других свойств дефектных кристаллов M' -фергусонита.

Идеальный кристалл $LaTa_7O_{19}$ [13]. Вследствие сложной структуры рассматриваемого кристалла (54 атома в ячейке) определение параметров межионных потенциалов представляет собой нетривиальную задачу. Нами использован подход, примененный в работе [29] к кристаллам высокотемпературных сверхпроводников. Он заключается в том, что в качестве стартовых параметров межионных потенциалов выбирали параметры, полученные из рассмотрения других кристаллов, составленных из тех же или близких по электронному строению ионов. В дальнейшем эти параметры уточняли из наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных частот. Следуя этому подходу, параметры взаимодействия между ионами кислорода получены из квантово-механического расчета [30]. А стартовые значения параметров потенциала взаимодействия между парами $Ta-O$ и $La-O$ выбирали близкими к потенциалу $U-O$ [30] и из расчетов динамики решетки кристаллов $BaTiO_3$ [29] соответственно. Затем эти параметры варьировали до наилучшего согласия рассчитанных частот с их экспериментальными значениями. Полученные параметры межионных потенциалов взаимодействий приведены в табл. 3.7.

Блочную диагонализацию динамической матрицы проводили по программе [12]. Часть вычисленных частот длинноволновых оптических колебаний, соответствующих наблюдаемым, приведена в табл. 3.8. Отмечается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот.

Таблица 3.7

Параметры межионных потенциалов для кристалла $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Пары ионов	Параметр		
	A, эВ	$\rho, \text{\AA}^{-1}$	C, эВ/ \AA^4
La—O	1400.4	0.336	0.0
Ta—O	2501.2	0.346	0.0
O—O	22764.3	0.149	27.063

Таблица 3.8

Частоты длинноволновых оптических фононов в идеальном кристалле $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, см^{-1}

Спектр КРС			Спектр ИК		
Эксперимент	Расчет	Тип симметрии	Эксперимент	Расчет	Тип симметрии
85	109	A_1'	285	290	A_2''
125	140	A_1'	370	370	A_2''
155	161	E''	420	418	A_2''
185	198	E''	470	488	E'
220	222	A_1'	510	512	E'
235	238	A_1'	570	572	A_2''
305	306	A_1'	625	625	E'
360	346	E'	645	649	A_2''
395	397	A_1'	740	742	A_2''
470	468	E'	900	896	E'
535	538	E''	975	898	A_2''
570	572	A_2''	1010	1018	E'
610	625	E'	1045	1059	A_2'
660	660	A_1'			

Таблица 3.9

Частоты квазилокальных колебаний (см^{-1}), индуцируемые примесями в кристалле $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$

Замещаемый атом	Примесь замещения	Частота квази-локального колебания	Замещаемый атом	Примесь замещения	Частота квази-локального колебания
La	Nd	262	Ta	Nd	530
	Eu	259		V	344
	Tm	245		P	974
	Y	337			
	Al	613			

Рассчитаны ЛПС фононов в позиции атомов лантана, тантала для различных направлений в идеальном и дефектном кристаллах $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$. Все расчеты проводили рекурсивным методом в модели жестких ионов, используя кластер около 2000 ионов. На рис. 3.8, *а* в качестве примера представлена ЛПС в позиции лантана в направлении x в идеальном кристалле $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$.

Дефектный кристалл $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$. Рассмотрены следующие типы дефектов: примеси замещения (ионы Nd, Eu, Tm, Y, Al) внедрены вместо лантана, а ионы ниобия, ванадия и фосфора — вместо тантала; вакансии кислорода — в первых координационных сферах ионов лантана и тантала. Кристаллографические позиции вакансий следующие: O(1) — 12l, O(4) — 6k. Концентрация дефектов менее 0.05 [13].

Для расчета ЛПС кристаллов $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ с примесями использовали изотопическую модель, т. е. потенциал взаимодействия для атомов примеси с окружающими ионами считали таким же, как для замещаемого иона, а изменялась только масса. На рис. 3.8, *б* представлено приращение ЛПС в позиции лантана в направлении x при замещении лантана ионом неодима. Максимум в приращении ЛПС, не совпадающий с особенностями ЛПС идеального кристалла, мы связываем с квазилокальным колебанием. В рассмотренном случае частота квазилокального колебания равна 262 см^{-1} . Аналогично определяли частоты квазилокальных колебаний для других примесей (табл. 3.9). Тяжелые примеси дают квазилокальные колебания в низкочастотной части спектра, тогда как более легкие — в высокочастотной оптической области. Это соответствует общему характеру влияния массы примеси на частоту колебаний, определяемого функциональной зависимостью $\nu \approx 1/\sqrt{m}$.

Частоты квазилокальных колебаний, индуцируемых вакансиями кислорода вблизи иона лантана, имеют значения 317 и 690 см^{-1} . Появление кислородной вакансии вблизи атома тантала не вызывает искажения колебательного спектра. Вероятно, такой характер искажений связан с особенностями структуры кристаллов $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$.

3.3. ТРОЙНЫЕ ОКСИДЫ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

3.3.1. КРИСТАЛЛЫ MTa_2VO_9

На рис. 3.9—3.14 изображены колебательные спектры соединений состава MTa_2VO_9 [31]. Структура рассматриваемых кристаллов не установлена. По результатам изучения генерации второй гармо-

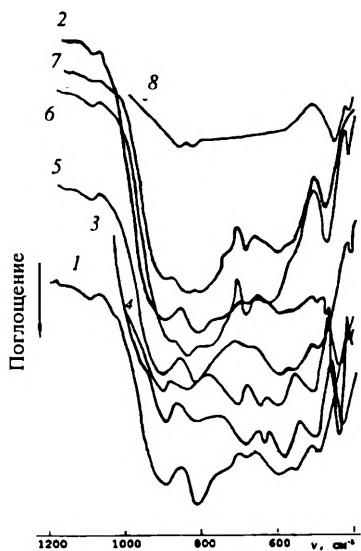
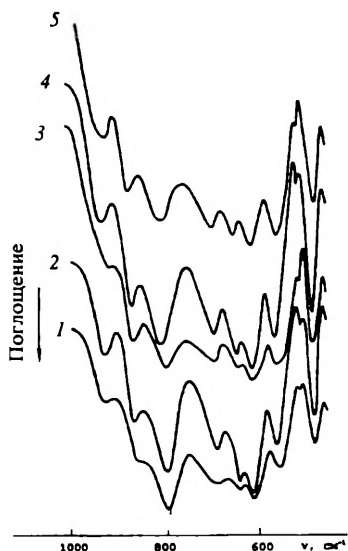


Рис. 3.9. ИК-спектры LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5))

Рис. 3.10. ИК-спектры LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7), Lu (8))

ники они относятся, по-видимому, к центросимметричным кристаллам. Данные рентгенофазового анализа приводят к выводу, что ванадатотанталаты, содержащие $\text{M} = \text{Y}$, La и лантаноиды цериевой подгруппы, изоструктурны соответствующим соединениям $\text{MTa}_2\text{O}_{19}$, относящимся к гексагональной сингонии.

По данным измерений ЯМР, в соединении YTa_2VO_9 ванадий находится в практически правильном тетраэдрическом окружении с $\delta_{\text{iso}} = -665 \pm 2$ м. д. В других ванадатотанталатах возможно наличие в решетке искаженных тетраэдров VO_4 и октаэдров VO_6 . Структура кристаллов, содержащих элементы цериевой подгруппы, отличается от структуры кристаллов с элементами иттриевой подгруппы.

Одна из целей, преследуемых при анализе колебательных спектров, — выяснить, представляет ли собой анионная часть соединений единый сложный анион или состоит из отдельных более простых частей. По данным ЯМР удалось выявить отдельные анионные группы в кристаллах. Необходимо установить их поведение в колебательных спектрах [32].

В ИК-спектрах соединений, содержащих элементы цериевой подгруппы, имеются узкие интенсивные полосы в области 430—

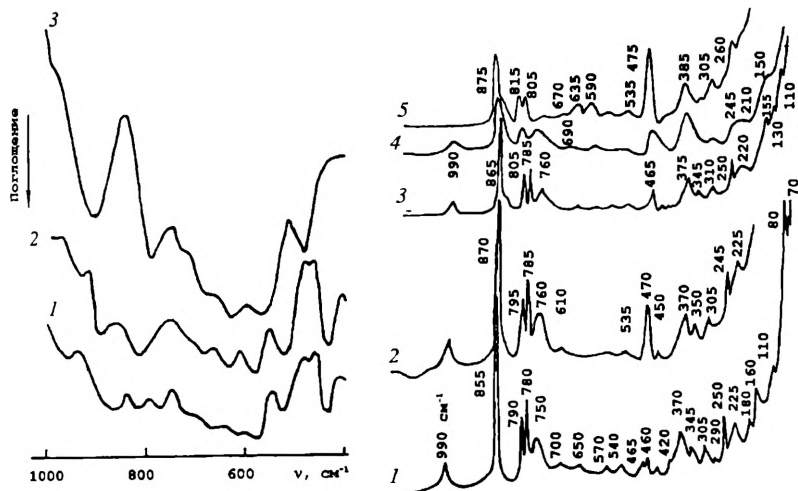


Рис. 3.11. ИК-спектры LaTa_2VO_9 (1), $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ (2), ScTa_2VO_9 (3)

Рис. 3.12. Спектры КРС LnTa_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5))

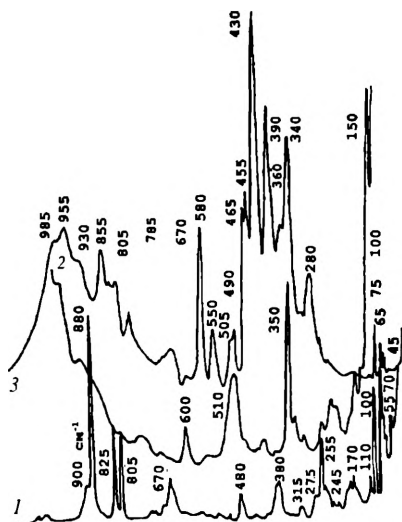


Рис. 3.13. Спектры КРС LnTa_2VO_9
($\text{Ln} = \text{Dy}$ (1), Ho (2), Er (3))

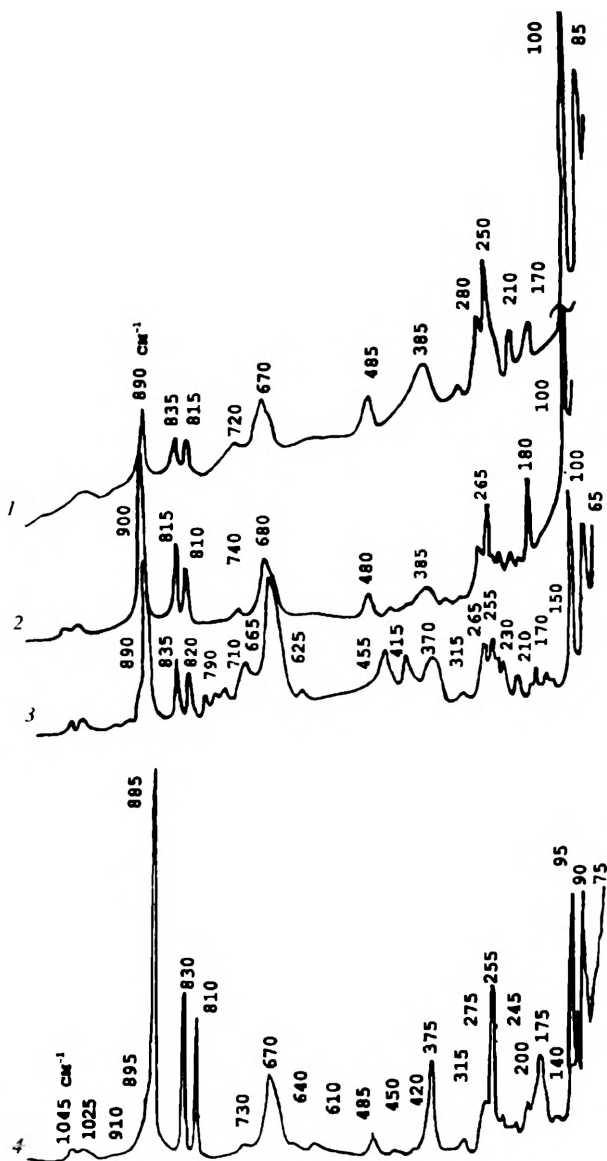


Рис. 3.14. Спектры КРС LnTa_2VO_9 : ($\text{Ln} = \text{Tm}$ (1), Yb (2), Lu (3), YTa_2VO_9 (4))

437 см^{-1} , слабые полосы — 467—473 см^{-1} , остальные полосы — широкие средней интенсивности. Полосы 615—630, 677—684, 873—888 см^{-1} зависят от природы M^{3+} . В ряду от церия до европия уменьшаются ионные радиусы и монотонно возрастают волновые числа этих полос. Как известно, при уменьшении ионного радиуса M^{3+} увеличивается ковалентность связи иона лантаноида с окружением и усиливается влияние кристаллического поля. Поэтому возможно, что эти полосы обусловлены валентными колебаниями Ta—O с участием связей M—O [33].

Для ИК-спектров соединений, содержащих элементы иттриевой подгруппы, наблюдается немонотонный характер изменений вида спектров от природы металла. Наибольшее различие в спектрах кристаллов, содержащих элементы иттриевой и цериевой подгрупп, существует в области, соответствующей деформационным колебаниям полиэдров решеток.

ИК-спектр ScTa_2VO_9 близок к спектрам соединений, содержащих элементы иттриевой подгруппы, а спектр LaTa_2VO_9 — цериевой. Ванадатотанталат иттрия имеет две кристаллические модификации — α и β ; $\alpha\text{-YTa}_2\text{VO}_9$ близка по структуре к LaTa_2VO_9 , а $\beta\text{-YTa}_2\text{VO}_9$ — к ScTa_2VO_9 . Замена 50 % иттрия европием стабилизирует α -фазу. В соответствии с этим ИК-спектр твердого раствора $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ близок к спектру LaTa_2VO_9 . В табл. 3.10 и 3.11 представлены частоты максимумов в колебательных спектрах MTa_2VO_9 . Для спектров КРС LaTa_2VO_9 и TbTa_2VO_9 удалось записать только наиболее интенсивные линии: 870, 845, 435, 380 и 1080, 900 см^{-1} соответственно. Спектры КРС CeTa_2VO_9 и ScTa_2VO_9 зарегистрировать не удалось, вероятно, из-за сильного поглощения излучения.

Спектры КРС MTa_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, близки в области 780—100 см^{-1} , они характеризуются наличием интенсивной линии 855—875 и двух линий 780—825 см^{-1} . Спектры соединений, содержащие элементы цериевой и иттриевой подгрупп, различаются главным образом в области волновых чисел 75—780 см^{-1} . От описанных выше спектров отличаются спектры КРС HoTa_2VO_9 и ErTa_2VO_9 . Спектр HoTa_2VO_9 записан при возбуждении аргоновым лазером (при возбуждении гелий-неоновым лазером колебательный спектр слабо выражен на уровне фона). Здесь наблюдается группа узких очень интенсивных линий при 900—1050 см^{-1} . Они обусловлены, вероятно, резонансными явлениями при рассеянии света вблизи состояния $^5\text{F}_4$ иона Ho^{3+} . Для спектра ErTa_2VO_9 характерно наличие группы интенсивных линий в области 340—465 см^{-1} . Вероятно, здесь имеют место также резонансные явления с участием виртуальных состояний, обусловленные рассеянием све-

Частоты максимумов в колебательных спектрах

La		Ce	Pr		Nd		Отнесение
ИК	KPC	ИК	ИК	KPC	ИК	KPC	
—	—	—	—	—	—	1150	Валентные колебания VO_4 , TaO_6 , VO_6
—	—	—	—	990	—	990	
965	—	957	960	—	940	—	
885	—	—	885	890	884	—	
860	870	873	—	—	—	870	
—	$\nu_1\text{VO}_4$	—	—	—	—	$\nu_1\text{VO}_4$	
—	845	—	—	855	—	—	
—	—	—	—	$\nu_1\text{VO}_4$	—	—	
826	—	800	802	820	802	—	
808	—	—	—	790	—	795	
—	—	—	—	—	—	$\nu_3\text{VO}_4$	
783	—	—	—	780	—	785	
—	—	—	—	$\nu_3\text{VO}_4$	—	—	
—	—	—	—	750	—	760	
675	—	677	679	—	683	—	
—	—	—	—	650	—	—	
620	—	—	623	—	626	—	
—	—	618	—	—	—	610	
585	—	585	592	570	590	—	$\nu\text{M—O}$
525	—	520	530	530	527	535	
475	—	467	469	460	472	470	
—	—	—	—	$\nu_4\text{VO}_4$	—	$\nu_4\text{VO}_4$	
440	435	431	437	—	437	450	
—	380	—	—	420	—	—	
—	—	—	—	370	360	370	
—	—	—	—	$\nu_2\text{VO}_4$	—	$\nu_2\text{VO}_4$	
—	—	—	—	350	—	350	
—	—	—	—	305	—	305	
—	—	—	—	290	270	—	Трансляции и вращения
—	—	—	—	250	—	245	
—	—	—	—	225	—	225	
—	—	—	—	215	—	—	
—	—	—	—	180	—	—	
—	—	—	—	155	—	—	
—	—	—	—	110	—	—	
—	—	—	—	75	—	—	
—	—	—	—	70	—	—	

* Плечо; для церия спектр KPC не возбуждается.



соединений MTa_2VO_9 ($\text{M} = \text{La, Ce—Tb}$), см^{-1}

Sm		Eu		Gd		Tb		Отношение
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	—	—	—	—	—	—	1080	v ₁ VO ₄ Валент- ные коле- бания VO ₄ , TaO ₆ , VO ₆
—	990	—	990	—	—	—	—	
960	—	940	—	—	—	—	—	
887	—	884	—	895	—	895	900 v ₁ VO ₄	
—	865	—	870	—	875	—	—	
—	845	—	—	—	840	—	—	
810	805	802	825 v ₃ VO ₄	810	815 v ₃ VO ₄	810	—	
—	790 v ₃ VO ₄	—	780	—	805	—	—	
—	—	—	—	—	770	—	—	
—	750	—	—	735*	—	735	—	
682	675	683	690	680	670	681	—	
—	—	—	—	—	635	—	—	
627	625	626	—	—	—	—	—	
—	—	—	610	—	—	—	—	
590	580	590	560	595	590	590	—	
530	510	527	—	550	535	550	—	
469	470	—	485 v ₄ VO ₄	490	475 v ₄ VO ₄	490	—	
433	445 v ₄ VO ₄	437	—	—	—	—	—	
398	415	398	385 v ₂ VO ₄	400*	385 v ₂ VO ₄	—	—	
360	370 v ₂ VO ₄	362	—	364	—	—	—	
336	345	322	—	322	—	—	—	
312	315	306	310	—	305	—	—	
260	—	288	—	264	260	—	—	
	250	264	245					
	215		210					
	160		150					
	130							
	110							
	75							

Частоты максимумов в колебательных спектрах

Dy		Ho		Er		Tm		Отнесение
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	—	—	—	—	—	—	1010	Валентные колебания TaO ₆
—	—	—	—	—	985	—	—	
950*	—	—	—	—	955	—	—	
—	—	—	—	—	930	—	—	
—	—	892	890	900	895	885	—	
—	—	—	$\nu_1\text{VO}_4$	—	$\nu_1\text{VO}_4$	—	—	
—	880	—	870	—	855	—	890	
—	$\nu_1\text{VO}_4$	—	—	—	—	—	$\nu_1\text{VO}_4$	
820	825	824	830	—	845	840	835	
—	$\nu_3\text{VO}_4$	—	$\nu_3\text{VO}_4$	—	—	—	$\nu_3\text{VO}_4$	
—	805	—	—	812	805	792	815	v ₃ TaO ₆
—	—	—	760	—	785	—	—	
—	735	—	745	—	—	—	—	
—	—	—	730	—	—	—	—	
690	675	695	685	680	670	685	670	
640	—	640	625	—	630	630	—	
590	600	590	605	592	580	—	—	
520	—	530	—	554	550	560*	—	
—	—	—	—	—	505	—	—	
480*	480	—	510	494	490	—	485	
—	$\nu_4\text{VO}_4$	—	—	—	—	—	$\nu_4\text{VO}_4$	v ₃ TaO ₆
—	—	—	—	—	465	476	—	
430	440	430	—	—	455	—	—	
400*	—	—	—	—	—	—	—	
—	375	—	—	—	—	—	385	
—	$\nu_2\text{VO}_4$	—	—	—	—	—	$\nu_2\text{VO}_4$	vM—O
365	—	—	—	362	—	—	—	
325	315	325	330	—	—	—	—	
310	275	308	—	276	—	—	280	
260	255	250	—	—	—	—	250	
236	245	240	—	—	—	—	—	
224	220	220	225	220	—	—	—	
—	185	—	205	—	—	—	210	
—	175	—	—	—	—	—	170	
—	165	—	150	—	—	—	—	
—	115	—	—	—	—	—	—	Трансляции и вращения VO ₄
—	100	—	—	—	—	—	—	
—	80	—	—	—	—	—	—	
—	65	—	—	—	—	—	—	

* Плечо.



Таблица 3.11

соединений MTa_2VO_6 ($M = Dy-Lu, Sc, Y$) cm^{-1}

Yb		Lu		Sc		Y		Отнесение
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	1090	—	—	—	—	—	—	Валентные колебания TaO_6
—	1050	—	—	—	—	—	1045	
—	—	—	1020	—	—	—	1025	
—	—	—	1010	—	—	—	—	
—	—	—	—	990*	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	960*	—	
—	—	—	930	910	—	—	910	$\nu_1 TaO_6$
895	900	890	890	—	—	895	895	
—	$\nu_1 VO_4$	—	$\nu_1 VO_4$	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	885	
838	815	—	835	—	—	840	$\nu_1 VO_4$	
—	$\nu_3 VO_4$	—	$\nu_3 VO_4$	—	—	—	830	
800	810	815	820	792	—	—	$\nu_3 VO_4$	
—	—	—	790	—	—	—	810	
730*	740	—	775	730*	—	—	730	
—	—	—	765	—	—	—	—	
685	680	—	710	680*	—	692	670	$\nu_3 TaO_6$
—	—	—	665	630	—	640	640	
600	—	—	625	—	—	590	610	
560*	—	—	—	574	—	535	—	
479	480	—	—	490	—	490	485	
—	$\nu_4 VO_4$	—	—	—	—	—	$\nu_4 VO_4$	
—	—	—	—	—	460	—	—	
—	—	450	455	—	—	430	450	$\nu_5 TaO_6$
—	—	—	$\nu_4 VO_4$	—	—	—	420	
—	—	—	415	—	—	—	375	$\nu_2 VO_4$
385	—	—	370	—	—	—	—	
—	360	—	—	350	—	—	—	
—	—	—	315	296	—	—	—	
—	—	—	265	268	—	—	275	
255	—	—	255	—	—	—	255	
—	—	—	230	—	—	—	245	$\nu M-O$
215	—	—	210	—	230	—	230	
175	—	—	170	—	—	—	200	
—	—	—	150	—	—	—	175	Трансляции и вращения VO_6
—	—	—	100	—	—	—	95	
—	—	—	65	—	—	—	90	
—	—	—	—	—	—	—	75	

та лазера вблизи состояния $^5F_{9/2}$ иона Er^{3+} . Подобные явления описаны для кристаллов MTa_7O_{19} [34].

Для эмпирического отнесения частот в колебательных спектрах воспользуемся существованием в решетке YTa_2VO_9 почти правильных тетраэдров VO_4 . Большое число максимумов в области частот их валентных колебаний, возможно, обусловлено колебаниями связанных через один атом кислорода групп VO_4 [35]. Валентным колебаниям соответствуют, по-видимому, частоты $900\text{—}730\text{ см}^{-1}$ аналогично отнесению частот колебаний тетраэдров VO_4 [19, 36]. Частоту 245 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи иттрий—кислород, а группу $175, 95, 90, 75\text{ см}^{-1}$ — к трансляциям и вращениям тетраэдра VO_4 .

Для близких по структуре к рассматриваемым соединениям танталатов MTa_7O_{19} характерно наличие в решетке искаженных октаэдров TaO_6 . По-видимому, в MTa_2VO_9 также можно выделить искаженные октаэдры TaO_6 . Наличие в решетке полиэдров ванадия приводит в первую очередь к изменению частот, связанных с внутренними колебаниями октаэдров TaO_6 (ν и δ $Ta\text{—}O$ и $Ta\text{—}O\text{—}Ta$), а также к такой деформации октаэдров, которая сопровождается понижением частот колебаний концевых $Ta\text{—}O$ -связей (удлинению связей).

Отнесем некоторые частоты в спектрах YTa_2VO_9 за счет колебаний искаженных октаэдров TaO_6 . К ν_1 отнесем предположительно частоту 910 см^{-1} в спектре КРС, $\nu_3\text{—}692, 640, 590\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, $\nu_5\text{—}450\text{ см}^{-1}$ в спектре КРС (аналогично [37]). Другие вероятные отнесения частот указаны в табл. 3.11. Для более детального отнесения линий в спектрах КРС воспользуемся не только значениями частот, но также формой линий. В работе [38] представлены спектры ортованадатов MVO_4 . Здесь дано отнесение частот колебаний тетраэдров VO_4 . Например, для YVO_4 частота $\nu_1 = 888$, $\nu_2 = 375$, $\nu_3 = 836.8$, $\nu_4 = 487\text{ см}^{-1}$. Учитывая форму линий, отнесем в спектре КРС YTa_2VO_9 отдельные линии к частотам колебаний тетраэдра VO_4 : $\nu_1 = 885$, $\nu_2 = 375$, $\nu_3 = 830$, $\nu_4 = 485\text{ см}^{-1}$. Известно, что для большинства тетраоксоанионов $\nu_3 > \nu_1$. Однако для ряда тетраэдров, таких как VO_4^{3-} , ReO_4^{3-} , FeO_4^{3-} , RuO_4^{2-} , FeO_4^{2-} , $\nu_3 < \nu_1$ [39]. В соединениях MTa_2VO_9 также $\nu_3 < \nu_1$.

3.3.2. КРИСТАЛЛЫ MNb_2VO_9

Структура кристаллов MNb_2VO_9 не определена. На рис. 3.15—3.20 изображены колебательные спектры данных соединений, а в табл. 3.12—3.15 даны частоты максимумов в ИК- и КРС-спектрах ванадатониобатов.



Таблица 3.12

Частоты максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_9 ,
($M = La, Ce-Nd$), cm^{-1}

La		Ce	Pr		Nd		Отнесение
ИК	КРС	ИК	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	—	—	—	—	—	1070	Валентные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	1000	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	990	—	—	
—	910	—	—	—	—	—	
885	—	—	—	—	—	—	
—	—	875	—	—	—	—	
865	—	—	—	—	—	—	
850	850	—	—	855	—	—	
—	$\nu_1 VO_4$	—	—	$\nu_1 VO_4$	—	—	
—	—	—	—	—	828	—	
816	—	—	820	—	—	—	
800	—	800	—	795	—	—	
—	—	—	—	$\nu_3 VO_4$	—	—	
—	—	—	—	785	—	—	
775	—	—	—	—	770	—	
—	—	—	760	—	—	—	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	690	690	—	684	—	
675	670	—	—	670	—	—	
—	—	630—620	620—615	—	625—620	—	
—	610	—	—	610	—	—	
—	—	560	—	—	—	—	
—	—	510	510	—	508	—	
495	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	480	—	—	
—	—	—	—	$\nu_4 VO_4$	—	—	
—	470	—	—	—	—	—	
—	$\nu_4 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	—	450	450	—	450	—	
430	—	—	—	—	—	—	
—	—	420	420	—	420	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	370	365	365	370	360	—	
—	$\nu_2 VO_4$	—	—	$\nu_2 VO_4$	—	—	
—	340	—	—	—	—	310	
—	—	280	276	—	286	—	
—	270	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	255	—	—	
—	—	—	—	220	—	—	
—	210	—	—	—	—	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	—	185	

La		Ce	Pr		Nd		Отмечение
ИК	КРС	ИК	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	—	—	—	175	—	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	150	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	135	—	—	
—	—	—	—	125	—	—	
—	115	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	100	—	—	

Примечание. Для церия спектр КРС не возбуждается.

В ИК-спектрах существуют полосы, различные по форме и интенсивности.

Для соединений, содержащих лантаноиды цериевой подгруппы, имеются сравнительно интенсивные полосы средней ширины в области частот $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$. В области $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ имеется одна широкая полоса. При этом существуют некоторые особенности в спектре, например NdNb_2VO_9 , где особенно выделяется полоса при 828 см^{-1} ; для соединений MNb_2VO_9 ($M = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) она сдвинута в сторону больших или меньших частот от значения 828 см^{-1} . Подобные сдвиги частот менее выражены для области деформационных колебаний кристаллов. ИК-спектры соединений иттриевой подгруппы аналогичны друг другу. В области частот, характерной для деформационных колебаний, наблюдаются сравнительно интенсивные полосы средней ширины. Полосы, соответствующие валентным колебаниям, сливаясь, образуют одну широкую полосу. Отметим, что ИК-спектры соединений элементов иттриевой подгруппы близки к таковым для соединений элементов цериевой подгруппы. Спектры соединений YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 отличаются от рассмотренных ИК-спектров, спектр LaNb_2VO_9 близок к ним. Однако отличие спектров MNb_2VO_9 ($M = \text{Y}, \text{Sc}$) заключается главным образом в интенсивности полос поглощения. Следует обратить внимание на расщепление одной широкой полосы в области деформационных колебаний на две узкие для соединений с $M = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ — это полосы при $260\text{--}270\text{ см}^{-1}$. Ряд полос зависит от природы M^{3+} .

При уменьшении ионных радиусов в ряду от Ce^{3+} до Lu^{3+} наблюдается сдвиг полосы от 370 до 360 см^{-1} и полосы от 420 до 412 см^{-1} . Известно, что при уменьшении ионного радиуса M^{3+} увеличивается ковалентность связи лантаноида с окружением и усиливается влияние кристаллического поля. Поэтому, возможно, что на эти частоты, находящиеся в области деформационных колебаний полиэдров решетки, влияют колебания связей $M\text{--O}$. Установлено, что для

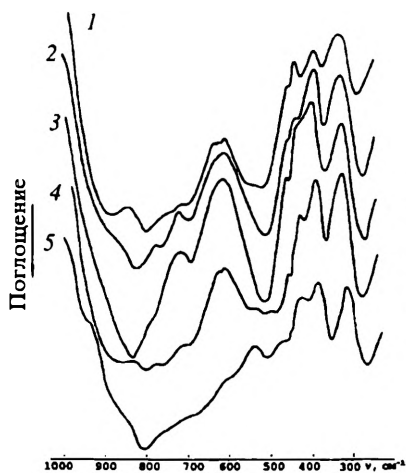


Рис. 3.15. ИК-спектры LNNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5))

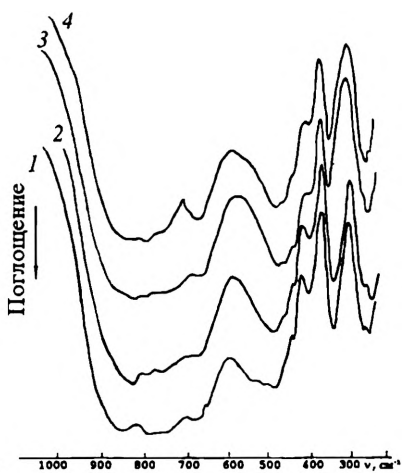


Рис. 3.16. ИК-спектры LNNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4))

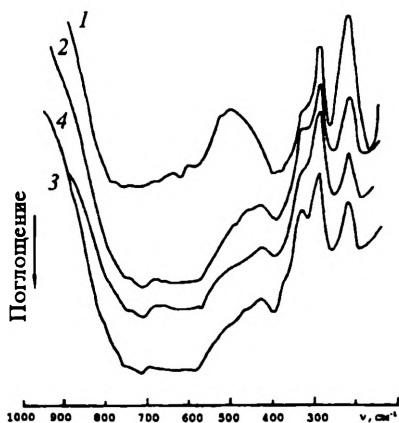


Рис. 3.17. ИК-спектры LNNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Er}$ (1), Tm (2), Yb (3), Lu (4))



Рис. 3.18. ИК-спектры MNb_2VO_9 ($\text{M} = \text{La}$ (1), Y (2), Sc (3))





Рис. 3.19. Спектры КРС LnNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{La}$ (1), Pr (2), Sm (3), Gd (4))

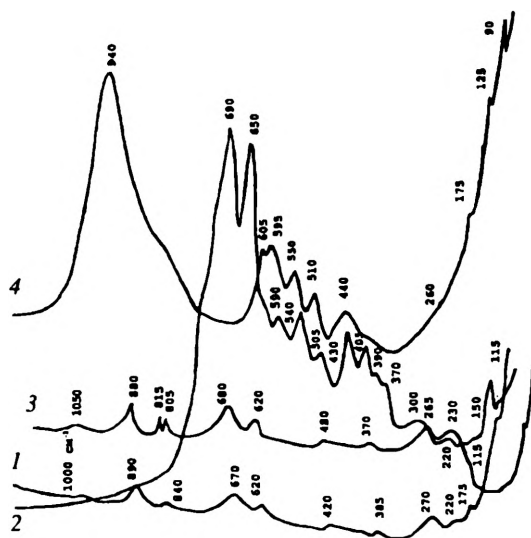


Рис. 3.20. Спектры КРС LnNb_2VO_9 ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Ho (2), Dy (3), Er (4))

Таблица 3.13

Частоты максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_4 ,
($M = Sm—Tb$), $см^{-1}$

Sm		Eu	Gd		Tb		Отнесение
ИК	КРС	ИК	ИК	КРС	ИК	КРС	
—	990	—	—	—	—	1000	Валентные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	935	—	—	—	—	—	
—	885	—	—	—	—	890	
—	$\nu_1 VO_4$	—	—	—	—	$\nu_1 VO_4$	
—	870	—	870	880	880	—	
860	—	—	—	—	$\nu_1 VO_4$	—	
—	—	—	—	—	840	840	
—	830	—	—	—	—	$\nu_3 VO_4$	
—	$\nu_3 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	820	—	—	
—	810	—	810	$\nu_3 VO_4$	—	810	
800	—	803	—	—	—	—	
760	—	—	770	—	—	770	
690	680	670	690—670	685	685—670	670	
620	620	—	—	610	—	620	
—	—	590	—	—	—	—	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
550	—	—	—	—	—	—	
510—480	490	506—467	505	—	510	—	
—	$\nu_4 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	470	—	475	—	480	—	
450	—	450	460	—	455	—	
—	—	—	420	420	—	420	
415	—	412	—	—	415	—	
—	370	—	—	—	—	385	
—	$\nu_2 VO_4$	—	—	—	—	$\nu_2 VO_4$	
365	—	—	360	—	360	—	$\nu(M—O)$
—	350	352	—	—	—	—	
—	—	—	290	—	290	—	
270	—	268	270	—	260	270	
—	255	—	—	260	—	—	
—	210	—	—	210	—	—	Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	175	—	170	170	—	175	
—	150	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	115	—	110	

Примечание. Для европия спектр КРС не возбуждается.

Таблица 3.14

Частоты максимумов в колебательных спектрах соединений MNb_2VO_9 ,
($M = Dy—Tm$), cm^{-1}

Dy		Ho		Er		Tm	Отнесение
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	
—	1050	—	—	—	—	—	Валентные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	940	—	
—	—	—	—	—	—	907	
—	—	—	—	890	—	—	
—	880	—	—	—	—	—	
—	$\nu_1 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	—	860	—	865	—	—	
—	—	—	—	—	—	850	
840	—	840	—	—	—	—	
810	815	810	—	—	—	810	
—	$\nu_3 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	805	—	—	805	—	—	
—	—	780	—	775	—	—	
—	—	—	—	—	—	740	
—	—	—	—	725	—	—	
—	—	690	690	—	—	—	
—	—	—	—	680	—	685	
—	—	—	650	—	—	—	
—	620	—	—	620	—	—	
—	—	—	—	—	605	—	Деформационные колебания NbO_n , VO_4 , VO_6
—	—	—	—	—	595	—	
—	—	—	—	—	550	—	
—	—	—	540	—	545	545	
—	—	—	—	—	510	—	
495	—	500	505	500	—	—	
475	480	485	—	480	—	488	
—	$\nu_4 VO_4$	—	—	—	—	—	
455	—	455	—	455	—	455	
—	—	—	—	—	440	—	
—	—	—	430	—	—	—	
415	—	420	—	415	—	414	
—	—	—	405	—	—	—	
—	—	—	390	—	—	—	
370	370	370	370	365	—	—	
—	$\nu_2 VO_4$	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	356	

Dy		Ho		Er		Tm	Отнесение
ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	КРС	ИК	
—	—	—	300	290	—	—	} $\nu(\text{M—O})$
270	265	270	—	270	—	280	
—	—	—	230	—	260	—	
—	220	—	—	—	—	—	} Трансляции и вращения VO_4 , VO_6
—	150	—	175	—	175	—	
—	—	—	—	—	125	—	
—	115	—	—	—	90	—	

Примечание. Для тулия спектр КРС не возбуждается.

Таблица 3.15

Частоты максимумов в ИК спектрах соединений MNb_2VO_9 ,
($\text{M} = \text{Yb, Lu, Sc, Y}$), см^{-1}

Yb	Lu	Sc	Отнесение	Y	Отнесение
—	—	990	} Валентные колебания NbO_m , VO_4 , VO_6 , V—O—V	990	Валентное колебание NbO_m
895	900	—		810	} Валентное колебание VO_4
850	850	850			
810	810	—			
—	—	$\nu_1 \text{VO}_6$ 765			
730	730	—	} Деформа- ционные колебания NbO_m	665	} Деформа- ционные колебания NbO_m
685	685	—		575	
—	—	—		470	} $\nu_4 \text{VO}_4$
—	—	615			
—	550	555			
490	488	—			
—	—	475	} Деформа- ционные колебания VO_4 , VO_6 $\nu(\text{M—O})$		
455	455	—			
415	412	—			
350	352	—			
280	285	—			

смешанных кристаллов, например $\text{Sr}_3\text{LnAl}_2\text{O}_{7,5}$, где $\text{Ln} = \text{Dy} \dots, \text{Lu}$, также наблюдается зависимость частот полос в ИК-спектрах от природы Ln [40, 41].

Спектры КРС записаны только для соединений с $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$, причем для NdNb_2VO_9 — только наиболее интенсивные линии рассеяния. В спектрах соединений лантана и элементов цериевой подгруппы наиболее интенсивная узкая линия смещается от 850 до 880 см^{-1} . Точно так же с уменьшением радиуса ионов в ряду $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ происходит смещение относительно широкой линии от величины 670 до 685 см^{-1} . Наибольшую интенсивность имеет пара линий для HoNb_2VO_9 (650 и 690 см^{-1}), что, по-видимому, обусловлено резонансным усилением спектра КРС благодаря рассеянию излучения гелий-неонового лазера, возбуждающего спектр, вблизи состояния $^5\text{F}_5$ иона гольмия. Для кристаллов ErNb_2VO_9 происходит усиление линии при 940 см^{-1} благодаря резонансным эффектам — рассеянию света лазера вблизи состояния $^4\text{F}_{9/2}$ иона эрбия. Вероятно, полосы 850—880 и 670—690 см^{-1} , как и для соединений MTa_2VO_9 , обусловлены валентными колебаниями Nb—O с участием связей M—O .

Для эмпирического отнесения некоторых частот в колебательных спектрах воспользуемся данными ЯМР соединений MNb_2VO_9 . В соединении YNb_2VO_9 ванадий находится в двух неэквивалентных правильных тетраэдрических позициях, причем его окружение в одной из них совпадает с тетраэдрическим окружением ванадия в соединении YTa_2VO_9 . В кристаллах ScNb_2VO_9 ванадий находится в двух неэквивалентных кристаллографических позициях: одна соответствует искаженному октаэдрическому окружению, а другая — слабоискаженному тетраэдрическому окружению. Причем один тип тетраэдров VO_4 в YNb_2VO_9 полностью совпадает с тетраэдрами VO_4 в YTa_2VO_9 , а второй тип VO_4 близок к тетраэдрам ванадия в соединении ScNb_2VO_9 . Соединения YNb_2VO_9 и YTa_2VO_9 имеют разную структуру. В то же время YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 имеют одинаковый по симметрии тип полиэдров, сформированных ванадием.

Отметим, что ИК-спектры MNb_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ (рис. 3.18), в сущности аналогичны, различие состоит в основном в интенсивности полос. Поэтому полиэдры решеток соединений MNb_2VO_9 , вероятно, состоят из одного набора, а именно: VO_4 , VO_6 , NbO_6 . Такие же выводы можно сделать из анализа спектров КРС. Из структурного различия групп соединений MNb_2VO_9 , которое следует из данных РФА, можно сделать вывод о различных связях полиэдров в решетках этих кристаллов. Поскольку надежно установлены ванадиевые полиэдры в YNb_2VO_9 и ScNb_2VO_9 , то вероят-

ное отнесение этих полос можно провести следующим образом (табл. 3.15). Частоты в ИК-спектрах ScNb_2VO_9 в интервале 990—850 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям VO_4 , VO_6 , NbO_m , частота 765 см^{-1} — к $\nu_1(\text{VO}_6)$ аналогично отнесению частот колебаний октаэдров VO_6 [19], частоты 615—555 см^{-1} — к деформационным колебаниям групп NbO_m , которые, вероятно, имеют форму тетраэдров NbO_4 или октаэдров NbO_6 [19, 37, 42, 43]. Частота 475 см^{-1} относится к $\nu_4(\text{VO}_4)$ [44], группа частот 210—90 см^{-1} — к трансляциям и вращениям VO_4 и VO_6 . Расщепление полосы на две (260—270 см^{-1}), вероятно, обусловлено искажением полиэдров, сформированных ионами $\text{M}^{3+} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$.

В спектрах КРС соединений MNb_2VO_9 большинство линий уширено. Это указывает на то, что атомы решетки занимают несколько неэквивалентных кристаллографических позиций, формируя несколько типов одних и тех же полиэдров, различающихся по симметрии. В кристаллах MTa_2VO_9 линии спектров КРС менее уширены, и, следовательно, здесь меньше неэквивалентных позиций атомов.

Как и в случае соединений MTa_2VO_9 , для отнесения ряда частот в спектрах КРС соединений MNb_2VO_9 рассмотрим интенсивность отдельных линий. Сравним их форму, а также частоты и интенсивности с литературными данными для ортованадатов MVO_4 [38, 45]. Полученные отнесения указаны в табл. 3.12—3.15. Здесь также $\nu_3 < \nu_1$.

Проанализируем изменение частот ν_1 и ν_3 в спектрах КРС поликристаллов MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 [46, 47]. Линии КРС достаточно узки, и поэтому построение различных функциональных зависимостей для них вполне обоснованно. На рис. 3.21 изображены зависимости частот ν_1 и ν_3 в спектрах КРС соединений LnTa_2VO_9 и LnNb_2VO_9 от атомного номера Z (рис. 3.21, а) и ионного радиуса $r_{\text{Ln}^{3+}}$ (рис. 3.21, б). Частота ν_3 приведена только для кристаллов LnTa_2VO_9 .

Хорошо виден разброс экспериментальных точек около прямой линии (см. рис. 3.21, а). При изменении атомного номера лантаноида от празеодима к лютецию частота ν_1 соединений LnTa_2VO_9 возрастает. Это явление можно объяснить лантаноидным сжатием. Разброс значений ν_1 относительно прямой линии неодинаков для различных лантаноидов. Наибольшее отклонение наблюдается для Tb, Nd, Lu. Известно, что на лантаноидное сжатие накладывается эффект неравномерного простирання f -орбиталей в зависимости от Z [48]. Он неравномерен по ряду Ln^{3+} и обусловлен спин-орбитальным взаимодействием. Возможно, в данных соединениях разброс значений ν_1 обусловлен именно этим эффектом. На рис. 3.21, б наряду с таким же разбросом экспериментальных данных и повышением числовых значений ν_1 и ν_3 при уменьшении ионного радиуса Ln на-

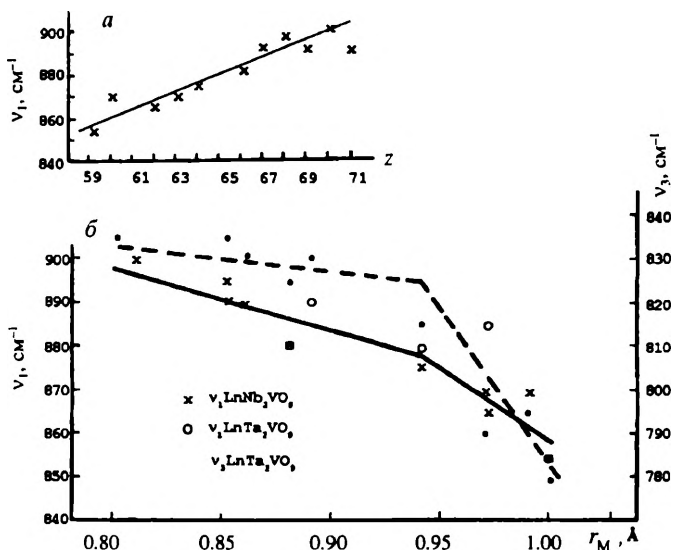


Рис. 3.21. Зависимость частот ν_1 и ν_3 колебаний тетраэдров VO_4 от атомного номера в LnTa_2VO_9 (a) и радиуса иона Ln^{3+} в LnTa_2VO_9 (ν_1 , ν_3) и LnNb_2VO_9 (ν_1) (б)

блюдается излом прямых линий в области величины $r_M = 0.94 \text{ \AA}$ (ионный радиус Gd^{3+}). Это согласуется с изломом зависимости изменения свойств в середине ряда f -элементов [48]. Как показали авторы [49], в смешанных кристаллах $\text{Y}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ при возрастании x от 0 до 0.7 происходит увеличение частоты $\nu_1(\text{VO}_4)$ в ИК-спектрах, указывая на то, что внешнее воздействие на группы VO_4 со стороны, например, других групп VO_4 влияет на колебания химических связей этих тетраэдров.

3.3.3. КРИСТАЛЛЫ LaTaB_2O_7 , $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

На рис. 3.22 представлены колебательные спектры поликристаллического боратотанталата LaTaB_2O_7 , а в табл. 3.16 даны частоты максимумов в колебательных спектрах твердых растворов. Видно, что область фундаментальных колебаний достигает 1412 cm^{-1} . Как показано выше, фундаментальным колебаниям решеток простых танталатов редкоземельных элементов соответствуют частоты до $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$. Наряду с этим колебания связей B—O находятся в области до 1400 cm^{-1} [50]. Таким образом, частоты 1170--

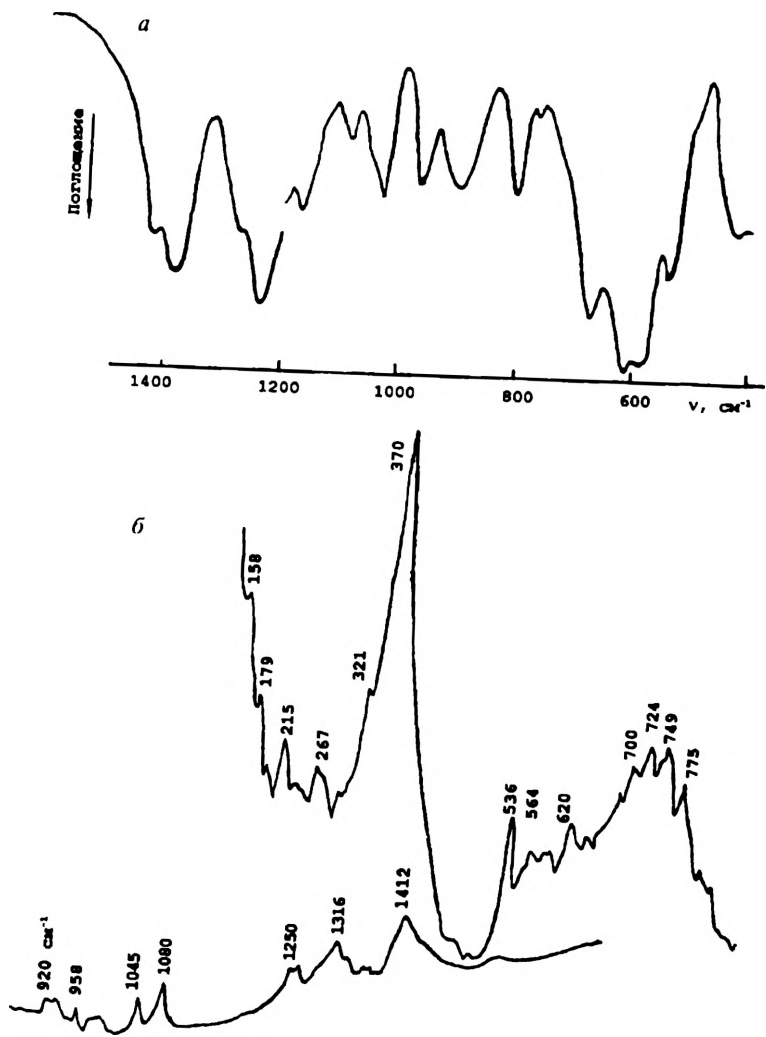


Рис. 3.22. Колебательные спектры LaTaB_2O_7 :
a — ИК, *б* — КРС

Таблица 3.16

Частоты максимумов в колебательных спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$, cm^{-1}

0		x				Отнесение
		0.001	0.01	0.05	0.1	
ИК	КРС	ИК				
	155					
	179					
	215					
	267					
300	—	300	300	300	300	$\nu\text{La—O}$,
315	—	310	311	310	310	
—	321	320	325	321	320	$\nu\text{O—B—O}$, $\nu\text{O—Ta—O}$
350	—	—	352	352	352	
375	370	372	370	372	370	
386	—	390	390	390	390	
400	—	425	423	425	427	
492	—	493	490	490	493	
525	—	525	525	525	525	
(плечо)						
540	536	540	540	540	542	
560	564	557	560	557	562	Деформа- ционные ко- лебания
580	—	577	580	570	581	
590	—	—	—	595	—	BO_3 , $\nu_4\text{BO}_3^*$
614	620	615	615	610	615	
667	—	—	665	665	667	Валентные колебания
677	—	675	675	673	677	
—	700	—	—	—	—	TaO_n
—	—	718	—	720	720	$\nu_2\text{BO}_3^*$
—	749	—	—	—	—	
765	—	764	765	775	768	Валентные колебания
—	775	—	—	—	—	
802	—	802	802	802	805	TaO_n
895	—	890	890	890	890	
923	920	920	920	—	900	
960	958	960	960	960	965	
1029	—	1026	1027	1030	1030	
—	1045	—	—	—	1050	
1085	—	1085	1085	1085	1090	
—	—	—	—	1160	—	
1170	—	1165	1165	1170	1170	
1187	—	—	—	—	—	
—	—	—	1230	1230	—	Валентные колебания
1235	—	1235	1240	—	1240	
—	1250	—	—	—	—	BO_3
1270	—	1270	1275	1272	1275	
—	—	1293	1295	1300	1300	
—	1316	—	—	—	—	

* Относится ко всей строке.

1412 см⁻¹ в кристаллах со сложными анионами соответствуют, по-видимому, колебаниям В—О-связей в VO_3 . Область частот 155—1100 см⁻¹ обусловлена наложением колебаний танталовых, боратных и лантановых групп. Частоты 1170—1270, вероятно, отвечают антисимметричному валентному колебанию ν_3 изолированных треугольников VO_3 .

Как известно, для изолированного аниона VO_3^{3-} характерны колебания в области 1100—1300 см⁻¹ (вырожденное валентное антисимметричное колебание), 700—900 см⁻¹ (неплоское вырожденное деформационное колебание). Понижение симметрии бора в случае LaVO_3 или L-SmVO_3 приводит к появлению частоты $\nu = 940$ см⁻¹, соответствующей симметричному валентному колебанию [51, 52]. При соединении анионов в циклы или цепочки происходит их искажение, что приводит к уширению и расщеплению полос и линий рассеяния, перекрыванию областей различных колебаний и зачастую к появлению валентных колебаний повышенных частот. Характер и протяженность области частот этой группы колебаний не исключают возможности связывания боратных анионов в циклы и цепочки. Сопоставление представленных спектров с данными для танталатов РЗЭ позволяет предполагать, что частоты 600—830 см⁻¹ включают помимо деформационных колебаний групп VO_3 валентные колебания TaO_n -полиэдров, а частоты в области 200—500 см⁻¹ могут быть обусловлены различными деформационными модами O—В—O и O—Ta—O . В спектре КРС LaTaB_2O_7 доминирует линия с $\nu = 370$ см⁻¹. Наличие интенсивной линии в спектре КРС в области 370—430 см⁻¹ характерно для ряда танталатов РЗЭ. Она связана с деформационным колебанием O—Ta—O .

В ИК-спектрах твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ отсутствуют некоторые частоты, имеющиеся в спектрах соединения LaTaB_2O_7 . Это частоты 590 (для $x = 0.001$; 0.01 и 0.1) и 1187 см⁻¹. Появляется ряд новых частот: 320 см⁻¹ (для всех x), 718—720 ($x = 0.001$; 0.05; 0.1), 1160 ($x = 0.05$), 1050 ($x = 0.1$) и 1293—1300 см⁻¹ (для всех x). Следовательно, замещение ионов лантана ионами самария приводит к искажению химических связей в полиэдрах решетки твердых растворов, что доказывается отсутствием одних и появлением других частот в колебательных спектрах по сравнению с индивидуальным соединением. При этом, по-видимому, изменяются правила отбора колебаний.

На рис. 3.23 изображены колебательные спектры соединения $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ и твердого раствора $\text{La}_{4.0.99}\text{Sm}_{4.0.01}\text{VBO}_{10}$, а в табл. 3.17 представлены частоты максимумов в колебательных спектрах твердых растворов $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_{4x}\text{VBO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) и дано отнесение частот. Область фундаментальных колебаний простирается до 1280 см⁻¹. Для данных объектов важно выяснить строение сложно-

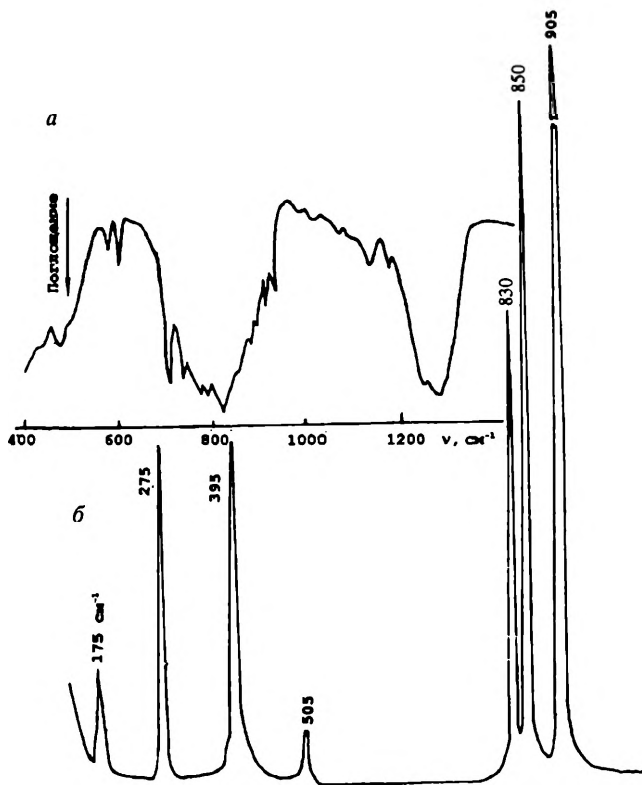


Рис. 3.23. Спектры ИК $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (а) и КРС $(\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01})_4\text{VBO}_{10}$ (б)

го аниона VBO_{10}^{12-} Согласно данным ЯМР, в решетке этих кристаллов имеются довольно правильные тетраэдры VO_4 , имеющие один общий атом кислорода с соседними тетраэдрами VO_4 . ИК-спектры индивидуального соединения и твердых растворов характеризуются наличием трех интенсивных полос поглощения в областях волновых чисел 400—600, 650—950 и 1150—1350 cm^{-1} . Эти полосы обрамлены относительно узкими полосами. В спектре твердого раствора ($x = 0.01$) по сравнению со спектром $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ появляется новая частота 575 cm^{-1} и исчезает частота 906 cm^{-1} (для всех значений x). Для состава $\text{La}_{4.0.95}\text{Sm}_{4.0.05}\text{VBO}_{10}$ появляются частоты 425, 760 и 975 cm^{-1} и исчезает частота 1000 cm^{-1} . В спектре КРС твердого раствора имеются пять линий высокой и две средней интенсивности (рис. 3.23, б).

Таблица 3.17

Частоты максимумов в колебательных спектрах $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_x\text{VBO}_{10}$
 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$), cm^{-1}

x					Отнесение
0	0.01 Eu	0.05 Eu	0.05 Sm	0.01 Sm	
ИК				КРС	
—	—	—	425	—	Трансляции и вращения VO_4
445	440	440	445	—	
486	482	480	485	—	
515	515	510	510	505	$\nu(\text{VO}_4)$
—	575	—	—	—	
593	594	594	592	—	$\nu_4(\text{BO}_3)$
613	612	612	612	—	
715	718	715	717	—	$\nu_2(\text{BO}_3)$
748	746	740	745	—	
—	—	—	760	—	Валентные колебания VO_4 , V—O—V
780	775	775	775	—	
800	795	800	795	—	
832	830	828	829	830	
—	—	—	—	850	
865	864	860	860	—	
890	885	885	883	—	
906	—	—	—	905	$\nu_1(\text{BO}_3)$
927	928	928	925	—	
945	941	942	941	—	
—	—	—	975	—	$\nu_3(\text{BO}_3)$
1000	1000	1000	—	—	
1025	1025	1025	1025	—	
1080	1080	1080	1080	—	
1120	1120	1120	1120	—	
1135	1135	1135	1135	—	
1145	1145	1145	1145	—	
1180	1180	1180	1180	—	
1250	1242	1245	1245	—	$\nu_3(\text{BO}_3)$
1280	1275	1275	1276	—	

Используя данные о значениях частот колебаний групп VO_3 [19, 51], можно отнести ряд полос в ИК-спектрах к колебаниям боратных треугольников BO_3 . Полосы при $592\text{--}594\text{ см}^{-1}$ — к ν_4 , $715\text{--}748\text{ см}^{-1}$ — ν_2 , $941\text{--}945\text{ см}^{-1}$ — ν_1 , $1275\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ — к ν_3 . Группу полос при $775\text{--}883\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям VO_4 , $482\text{--}486\text{ см}^{-1}$ — $\nu_4(\text{VO}_4)$. В спектре КРС линия при 175 см^{-1} относится, вероятно, к трансляциям и вращению VO_4 , группа $275, 395$ — к колебаниям связей La—O и O—B—O (к ним же относится группа при $440, 425$ и 445 см^{-1}). Частоты 830 и 850 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям VO_4 . Таким образом, $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ является соединением со смешанными анионами. Следует отметить, что в рассматриваемых сложных боратах связь La—O , вероятно, существенно ионная, как показано, например, для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, LaBO_3 и т. п. [53].

3.4. РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ

Одно из современных направлений физической химии связано с тщательным изучением поведения ионов в различных физических процессах, в частности под влиянием лазерного излучения [54]. Выше выявлено участие f -орбиталей ионов Ln^{3+} в химических связях, обнаруживаемое в экспериментах по КРС. В настоящем параграфе рассмотрим рассеяние света вблизи резонанса, когда энергия излучения лазера близка к энергии электронного перехода в ионах Ln^{3+} . При этом решается также и актуальная задача исследования процессов, происходящих в возбужденном электронном состоянии вещества [55—61], которая особенно важна для физической химии кристаллофосфоров. Продвижение вперед в решении этой задачи возможно с помощью теории и эксперимента по резонансному комбинационному рассеянию света (РКРС). Подобная задача решалась только для молекулярных и атомарных примесей в основном для щелочно-галогидных кристаллов [62—70].

Рассмотрим теоретические аспекты РКРС вблизи запрещенных и разрешенных электронных переходов в трехзарядных ионах лантаноидов. Тензор электронной поляризуемости $F_{\alpha\beta}^{if}$ колебательного перехода запишем согласно формуле Крамерса—Гайзенберга [63, 64]:

$$P_{\alpha\beta}^{if}(\omega) = \sum_v \frac{\langle t, f | \hat{d}_\beta | e, v \rangle \langle e, v | \hat{d}_\alpha | s, i \rangle}{\omega_{ev} - \omega + i\gamma_{ev}} \quad (3.18)$$

где $\langle t, f | \hat{d} | s, i \rangle$ — матричный элемент дипольного момента электронно-колебательного перехода $s, i \rightarrow t, f$; s, t — начальное и конечное электронные состояния; i, f — начальное и конечное колебательное состояния; e, v — промежуточные электронное и колебательное состояния соответственно; $\alpha, \beta = x, y, z$; ω — частота падающего света; γ_{ev} — постоянная затухания промежуточного состояния; ω_{ev} — частота электронно-колебательного перехода из промежуточного состояния в основное. При возбуждении вблизи электронного перехода РЗЭ и записи спектра РКРС первого порядка $i = 0, f = 1$.

Проведем анализ выражения (3.18) для случая рассеяния света вблизи запрещенного электронного перехода в ионах Ln^{3+} . Для расчета матричных элементов при этом воспользуемся приближением Герцберга—Теллера [70]. Для электронно-колебательного перехода $s, i \rightarrow t, f$ матричный элемент дипольного момента перехода имеет вид

$$\begin{aligned} \langle t, f | \hat{d} | s, i \rangle = \langle t | \hat{d} | s \rangle & \left(\langle f | i \rangle + \sum_k F'_k \langle f | Q'_k | i \rangle + \right. \\ & \left. + \sum_k F_k^s \langle f | Q_k^s | i \rangle + \partial \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

где

$$F'_k = \sum_{u \neq i} \frac{\langle t | A'_k | u \rangle \langle u | \hat{d} | s \rangle}{E_t - E_u \langle t | \hat{d} | s \rangle} \quad F_k^s = \sum_{u \neq s} \frac{\langle t | \hat{d} | u \rangle \langle u | A_k^s | s \rangle}{\langle t | \hat{d} | s \rangle E_s - E_u};$$

∂ — члены второго порядка малости в теории возмущений. Индексы t и s у оператора электронно-колебательного взаимодействия A_k и нормальной координаты Q_k показывают, что они вычисляются в электронных состояниях t и s . Индексом u обозначено виртуальное состояние, обеспечивающее переходы $s \rightarrow u$ или $u \rightarrow t$. Если s — основное состояние, то обычно $E_s - E_u \gg E_t - E_u$. Тогда, учитывая (3.18) и (3.19), получаем для тензора рассеяния в случае запрещенного электронного перехода

$$P_{\alpha\beta}^{01}(\omega) = \sum_{v,k,p,u \neq e} \left\{ \langle u | \hat{d}_\alpha | s \rangle \langle s | \hat{d}_\beta | u \rangle \langle e | A_p^\epsilon | u \rangle \langle u | A_p^\epsilon | e \rangle \times \right.$$

$$\times < 1 | Q_p^s | v > < v | Q_k^c | 0 > \} \{ (E_e - E_u)^2 (\omega_{ev} - \omega + i\gamma_{ev}) \}^{-1} \quad (3.20)$$

При возбуждении вблизи разрешенного электронного перехода тензор рассеяния (3.18) можно рассчитать в приближении Франка—Кондона. Получим

$$P_{\alpha\beta}^{01}(\omega) = \langle \hat{r} | d_{\beta}^{\dagger} | s \rangle \langle s | d_{\alpha} | t \rangle \sum_v \frac{\langle v | 1 \rangle \langle 0 | v \rangle}{\omega_{ev} - \omega + i\gamma_{ev}} \quad (3.21)$$

где $\langle v | 1 \rangle \langle 0 | v \rangle$ — интегралы Франка—Кондона.

Исследовано электронно-колебательное взаимодействие в оптических центрах, сформированных ионами Ln^{3+} в двойных оксидах и оксидах со сложными анионами. В качестве примера выбраны танталаты и ванадатотанталаты РЗЭ. Изучено рассеяние света гелий-неонового лазера в поликристаллах, содержащих ионы Eu^{3+} и Nd^{3+} . Энергия излучения лазера (15810 см^{-1}) близка к энергии электронного перехода ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_0$ иона европия и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ неодима [71, 72].

На рис. 3.24 изображены спектры КРС ряда поликристаллических образцов. Совокупность линий в спектрах можно разделить на две группы: $50\text{—}1250$ и $1250\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$. Анализ спектров ИК и КРС LnTaO_4 , $\text{LnTa}_7\text{O}_{19}$ и LnTa_2VO_9 позволяет говорить, что фундаментальным колебаниям решеток соответствуют частоты до 1250 см^{-1} . В ИК-спектрах в области частот $1250\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ полосы отсутствуют. В спектре КРС NdTaO_4 в интервале $1335\text{—}1850 \text{ см}^{-1}$ наблюдается 11 линий, в спектре EuTaO_4 — 2 слабоинтенсивные линии. Таким образом, в этих изоструктурных кристаллах спектры КРС в области частот $1250\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ различны. Для $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ характерны интенсивные линии при 1335 , 1565 , 1715 и очень слабая при 1415 см^{-1} . Можно предположить, что линии в интервале $1250\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ обусловлены явлением РКРС. В пользу этого говорит также отсутствие линий выше 1000 см^{-1} в спектре КРС $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ (ион La^{3+} оптически не активный). Обозначим линии $\nu' = 75$ и $\nu'' = 445 \text{ см}^{-1}$ в спектре КРС $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Тогда линия $1335 = 3\nu''$, $1415 \approx 3\nu'' + \nu'$, $1565 \approx 3\nu' + 3\nu''$, $1715 \approx 3\nu'' + 5\nu'$. Происходит возрастание интенсивности обертона колебания ν'' и комбинаций обертонов ν' и ν'' . На основе анализа спектров люминесценции, возбуждения и диффузного отражения изучена энергетическая структура оптических центров, образуемых ионами Eu^{3+} в $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (см. гл. 4). При возбуждении европия на уровни 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 наблюдается люминесценция, соответствующая переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ не обнаруживается. Однако в спектре диффузного отражения можно заметить слабую полосу, отвечающую переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Сравнивая положения уровней энергии Eu^{3+} со значениями волновых чисел линий в спектре РКРС, можно ут-

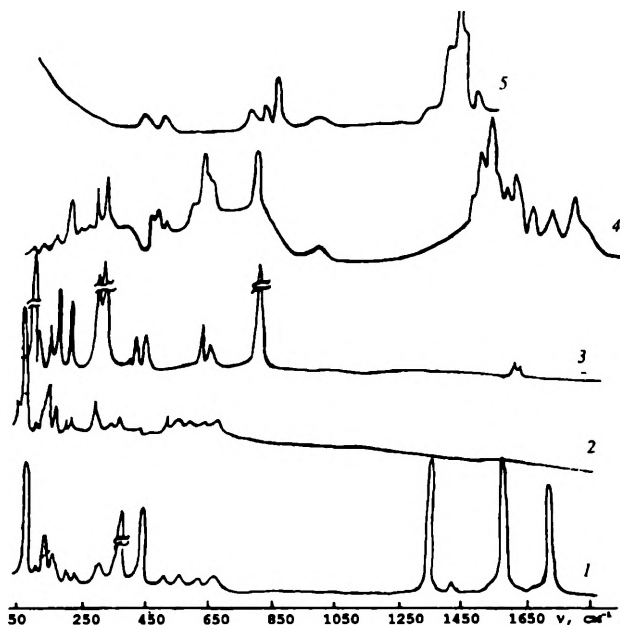


Рис. 3.24. Спектры КРС:

1 — $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, 2 — $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, 3 — EuTaO_4 , 4 — NdTaO_4 , 5 — EuTa_7VO_9

верждать, что эти линии не могут быть обусловлены электронным КРС и не являются полосами люминесценции. Электронный дипольный переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ иона европия запрещен по правилам отбора [73]. Переход за счет примешивания к 7F_0 состояния 7F_2 невозможен из-за отсутствия в колебательном спектре $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ колебаний с энергией, равной примерно $1020\text{--}1289\text{ см}^{-1}$, т. е. $E_{7F_2} - E_{7F_0}$. Появление полосы, соответствующей этому переходу, может быть обусловлено электронно-колебательным воздействием.

На рис. 3.24, кривая 5, отчетливо видно, что в сложных оксидах имеется ряд линий ($1340\text{--}1475\text{ см}^{-1}$), обусловленных, вероятно, также процессами РКРС. Поэтому тензор рассеяния рассчитаем в приближении Герцберга—Теллера. Для иона Eu^{3+} в обозначениях формулы (3.18) имеем: $s = {}^7F_0$, $e = {}^5D_0$. В нашем случае для упрощения можно считать, что $\gamma_{ev} = \gamma_{5D_0v} \approx \Gamma_{5D_0}$. Кроме того, для $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ виртуальное состояние, по-видимому, единственное, оно вибронно смешивается с частотой при $\approx 970\text{ см}^{-1}$ (A_2''). Учтем также, что в условиях эксперимента $\omega_{5D_0v} - \omega \gg \Gamma_{5D_0}$. Тогда из (3.20) получим

$$P_{\alpha\beta}^{01}(\omega) \approx \frac{\langle u | \hat{d}_\alpha | {}^7F_0 \rangle \langle {}^7F_0 | \hat{d}_\beta | u \rangle}{(E_{{}^5D_0} - E_u)^2} \times$$

$$\times \sum_{v,k,p} \frac{\langle {}^5D_0 | A_k^{{}^5D_0} | u \rangle \langle u | A_p^{{}^5D_0} | {}^5D_0 \rangle \langle 1 | Q_p^{{}^7F_0} | v \rangle \langle v | Q_k^{{}^5D_0} | 0 \rangle}{\omega_{{}^5D_0 v} - \omega} \quad (3.22)$$

Электрический дипольный переход ${}^7F_0 \rightarrow u$ становится разрешенным, по-видимому, из-за наличия у кратковременного виртуального состояния u четного значения полного углового момента. Квадратичная зависимость тензора рассеяния (3.22) от разности $(E_{{}^5D_0} - E_u)$ указывает на то, что виртуальный уровень с энергией E_u расположен симметрично относительно 5D_0 , т. е. может быть выше и ниже 5D_0 .

При возбуждении вблизи разрешенного электронного перехода (для иона Nd^{3+} это переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$) тензор рассеяния можно вычислить в приближении Франка—Кондона. Тогда выражение (3.21) имеет вид

$$P_{\alpha\beta}^{01}(\omega) = \langle {}^2H_{11/2} | \hat{d}_\beta | {}^4I_{9/2} \rangle \times$$

$$\times \langle {}^4I_{9/2} | \hat{d}_\alpha | {}^2H_{11/2} \rangle \sum_v \frac{\langle v | 1 \rangle \langle 0 | v \rangle}{\omega_{{}^2H_{11/2} v} - \omega + i\gamma_{{}^2H_{11/2} v}} \quad (3.23)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережинский Л. И., Вешка Я. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26, С. 377.
2. Курова Т. А., Александров В. Б. // ДАН СССР. 1971. Т. 201. С. 1095.
3. Александров В. Б., Курова Т. А., Угрюмов Д. Г. // Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., 1973. С. 69.
4. Santoro A., Marezio M., Roth R. S., Minor D. // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 167.
5. Wolten G. M. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 939.
6. Сиротинкин В. П., Евдокимов А. А., Трунов В. К. // ЖНХ. 1982. Т. 27. С. 1648.

7. Rossell H. J. // J. Solid St. Chem. 1979. V. 27. P. 115.
8. Allpress J. G., Rossell H. J. // Ibid. 1979. V. 27. P. 105.
9. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г., Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1996. 168 с.
10. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
11. Langenbach-Kuttert B., Sturm J., Gruehn R. // Zs anorg. allgem. Chem. 1986. Bd 543. S. 117.
12. Boyer L. L. // J. Comput. Phys. 1974. V. 16. P. 167.
13. Мазуренко В. Г., Зуев М. Г. // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 2785.
14. Zuev M. G., Fotiev A. A. On the symmetry of rare earth metal tantalate based concentrated crystals // Twenty third Inter. conf. on coord. chem.: Abstr. of pap. Boulder, 1984. P. 251.
15. Zuev M. G., Fotiev A. A., Tsvetkova M. P. Vibration spectra of rare earth metal tantalates // 16-th Europ. congr. on molecular spectroscopy: Abstr. of pap. Bulgaria, Sofia, 1983. P. 15.
16. Колебания решеток танталатов редкоземельных металлов / М. Г. Зуев, М. П. Цветкова. Свердловск, 1984. с. Деп. в ВИНТИ 8.05.84, № 2976—84 Деп.
17. Zuev M. G., Fotiev A. A., Tsvetkova M. P. // J. Molecula Struct. 1984. V. 115. P. 79.
18. Зуев М. Г. Цветкова М. П. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 1197.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 535 с.
20. Зуев М. Г., Фотиев А. А. // ДАН СССР. 1983. Т. 270. С. 1144.
21. Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 336 с.
22. Мазуренко В. Г. Автореф. докт. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 1994. 48 с.
23. Мазуренко В. Г. Зуев М. Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 72.
24. Мазуренко В. Г., Зуев М. Г. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. С. 1232.
25. Black J. E., Laks B., Mills D. L. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 1818.
26. Allan G. // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 3945.
27. Gillan M. J., Jacobs P W M. // Phys. Rev. B: condens Matter. 1983. V. 28. P. 759.
28. Мазуренко В. Г. Вычисление коэффициентов разложения функции Грина в непрерывную дробь. Свердловск. 1985. 10 с. Деп. в ВИНТИ 13.02.85., № 1204—85 Деп.
29. Kress W Schröder V Prade J. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 2906.
30. Catlow C. R. A., Freeman C. M., Islam M. S. et al. // Phyl. Mag. A. 1988. V. 58. P. 123.
31. Зуев М. Г., Переляева Л. А. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1993. С. 40.
32. Зуев М. Г. Переляева Л. А. // ЖНХ. 1991. Т. 36. С. 2136.
33. Zuev M. G., Fotiev A. A. The influence of lanthanide nature on vibration spectra of LnVTa_2O_9 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) // XXIV Inter. Conf. on coordin Chem.: Abstr. of pap. Creece, Athens. 1986. P. 510.
34. Зуев М. Г. // ЖПС. 1988. Т. 49. С. 998.

35. Габуда С. П., Плетнев Р. Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. Екатеринбург, 1996. 468 с.
36. Кристаллов Л. В., Ходос М. Я., Переляева Л. А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. С. 2358.
37. Гундобин Н. В. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1974. 23 с.
38. Baran E. J., Escobar M. E., Fournier L. L., Filgueira R. R. // *Zs anorg. allgem Chem.* 1981. Bd 472. S. 193.
39. Петров К. И., Полозникова М. Э., Шарипов Х. Т., Фоми-
чев В. В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Таш-
кент: Фан, 1990. 136 с.
40. Фотиев В. А., Зуев М. Г., Березовская И. В. и др. Фазовые
соотношения и свойства новых фаз в системах $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ (где
 $\text{Ln} - \text{РЗЭ}$). Одесса. 1988. 23 с. Деп. в ВИНТИ 21.03.88., № 3371—В88,
Деп.
41. Фотиев В. А., Березовская И. В., Ефрюшина Н. П., Зу-
ев М. Г. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1989. Т. 25. С. 1165.
42. Гундобин Н. В., Петров К. И., Плоткин С. С. // ЖНХ. 1977.
Т. 22. С. 2973.
43. Гундобин Н. В., Петров К. И., Кравченко В. В. и др. // Там же. 1974. Т. 19. С. 894.
44. Baran E. J., Aymonino P. // *Zs anorg. allgen. Chem.* 1971. Bd 383. S. 220.
45. Chaves A., Porto S. P. S. // *Solid State Comm.* 1972. V. 10. P. 1075.
46. Зуев М. Г. Автореф. дис. докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996.
42 с.
47. Зуев М. Г. // Химия твердого тела. Новые неорганические материалы и
их физико-химические свойства. Екатеринбург, 1997. С. 77.
48. Бандуркин Г. А., Джурицкий Б. Ф., Тананаев И. В. Осо-
бенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов (Химия
редких элементов). М.: Наука, 1984. 232 с.
49. Muck A., Smrckova O., Hajek B. // *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1982.
V. 47. P. 1176.
50. Vostrikova L. A., Ione K. G., Mastikhin V. M., Petrova A. V. // *React. Kinet. Catal. Letters.* 1984. V. 26. P. 291.
51. Lapershes J. P., Tarte P. // *Spectrochim Acta.* 1966. V. 22. P. 1201.
52. Ильин Ю. Н., Головин Ю. М. Особенности колебательных спек-
тров безводных боратов элементов I—III групп Периодической системы
Д. И. Менделеева // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. "Химия и технология не-
органических соединений бора." Рига, 1987. С. 80.
53. Доценко В. П., Зуев М. Г., Ермакова С. В., Сейфули-
на Т. З. // ЖФХ. 1989. Т. 63. С. 2106.
54. Большая советская энциклопедия: В 30 т. 3-е изд. М.: Сов. энциклопедия,
1977. Т. 27. 624 с.
55. Шорыгин П. П. // УФН. 1973. Т. 109. С. 293.
56. Грибов Л. А., Ковнер М. А. // ЖПС. 1986. Т. 45. С. 721.
57. Morris M. D., Wallan D. J. // *Analyt. Chem.* 1979. V. 51. P. 182A.
58. Приютов М. В., Бурова Т. Г. // Оптика и спектр. 1988. Т. 64. С. 182.
59. Ребане К. К., Завт Г. С., Ребане Л. А. // Современные пробле-
мы спектроскопии комбинационного рассеяния света. М., 1978. С. 103.
60. Закарая М. Г. Майсурадзе Г. Г. // Оптика и спектр. 1987. Т. 63.
С. 663.



61. Блумберг Г. // Изв. АН ЭССР. Физика. Математика. 1988. Т. 37. С. 294.
62. Максимова Т. И., Минтаиров А. М., Петцелот Я., Почесова С. // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 169.
63. Хаав А. А., Халлер К. Э., Техвер И. Ю., Ребане Л. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3280.
64. Ребане Л. А., Блумберг Г. Э., Фишберг Т. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 339.
65. Блумберг Г. Э., Ребане Л. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2255.
66. Ребане Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. С. 777.
67. Ребане Л. А., Хаав А. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1026.
68. Хаав А. А., Ребане Л. // Изв. АН ЭССР. Физика. Математика. 1987. Т. 36. С. 418.
69. Максимова Т. И., Минтаиров А. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1422.
70. Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 325 с.
71. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М.: ГИТТЛ, 1953. 456 с.
72. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
73. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.



СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ

4.1.1. ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ MTaO_4 , АКТИВИРОВАННЫХ d - И f -ЭЛЕМЕНТАМИ

Фотолюминофоры $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. В работах [1—8] изучены спектрально-энергетические характеристики образцов в широком диапазоне изменений концентрации ионов неодима ($x = 0.002$ — 0.20). На рис. 4.1 представлены спектры люминесценции, характерные для малых и больших концентраций неодима, а также спектр диффузного отражения поликристаллов. При охлаждении образцов от комнатной температуры до близкой к $T = 77$ К происходит перераспределение интенсивностей и уменьшение ширины линий в спектрах. Известно, что среднее положение $4f$ -уровней ионов РЗЭ, находящихся в кристаллах, мало отличается от положений уровней свободных ионов [9]. Опираясь на этот вывод, можно идентифицировать линии в наблюдаемых спектрах.

На рис. 4.2 изображен спектр возбуждения люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. Наиболее интенсивное возбуждение происходит в полосе 550—600 нм. Широкая полоса в области 270 нм, вероятно, соответствует возбуждению неодима посредством передачи энергии от матрицы к ионам Nd^{3+} .

Из сравнения спектров, изображенных на рис. 4.1, следует, что при $x < 0.05$ спектры имеют меньше линий, чем при $x > 0.05$. С повышением x от 0.002 до 0.05 число линий возрастает, а при $x \geq 0.05$ одна группа линий резко возрастает по интенсивности. Это приводит к выводу об отличии кристаллов с концентрацией ионов неодима $x \leq 0.05$. Таким образом, на основе изучения спектров люминесценции и диффузного отражения в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ можно выделить две группы кристаллов: 1-я — $x \leq 0.05$, 2-я — $0.05 < x < 0.2$.



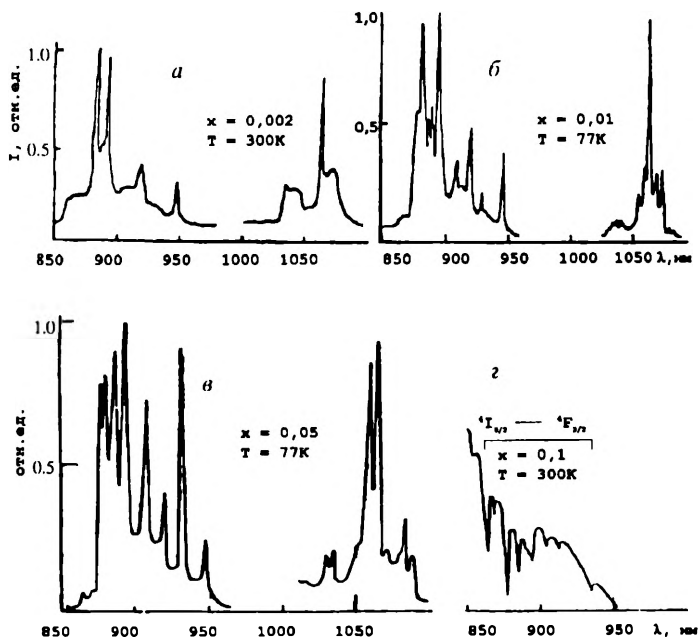


Рис. 4.1. Спектры люминесценции (а—в) и диффузного отражения (г) $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$

Как указано в работе [10], при изовалентном замещении одних ионов РЗЭ другими в рядах соединений, имеющих структурный переход внутри ряда, как правило, при малых концентрациях активатора образуются центры, в которых ион-активатор занимает позицию катиона матрицы. Таким образом, в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ можно выделить два типа оптических центров. Этот вывод следует из структурных соображений. В главе 1 отмечено, что соединение LaTaO_4 изоструктурно при комнатной температуре NaNbO_2F_2 , а NdTaO_4 — моноклинному фергусониту. Поэтому в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ ион Nd^{3+} , замещающий La^{3+} , может занимать две кристаллографические позиции.

На рис. 4.3 изображены нижние энергетические уровни оптических центров (ОЦ 1 и ОЦ 2) в данных кристаллах. Положения уровней усреднены по концентрационным сдвигам. Хорошо видно, что группировка подуровней $4I_{9/2}$ ОЦ 2 аналогична, а $4I_{11/2}$ несколько отличается от расположения соответствующих штарковских компонент иона Nd^{3+} , находящихся в кристаллическом поле моноклинно-

Рис. 4.4. Спектр люминесценции $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{TaO}_4$ при 1600 К (1) и 1700 К (2)

го фергусонита. Расщепление терма $^4F_{3/2}$ и расстояние между крайними компонентами $^4I_{9/2}$ указывает на большую силу внутрикристаллического поля вблизи ОЦ 1, тогда как для ОЦ 2 расщепление $^4F_{3/2}$ невелико.

При изучении спектров люминесценции ионов Nd^{3+} обнаружено, что у кристаллов ($x \leq 0.04$), прокаленных при $T \approx 1600$ К в течение примерно 20 ч, светосумма спектральных линий (сумма их интегральных интенсивностей) ОЦ 1 больше, чем ОЦ 2. Для $x \geq 0.05$ и до полного концентрационного тушения свечения отношение светосумм ОЦ 1 к ОЦ 2 также больше 1, но меньше чем в области $x \leq 0.04$. После дальнейшей прокалики при $T \approx 1700$ К в течение примерно 10 ч отношение светосумм ОЦ 1 к ОЦ 2 остается больше единицы, но для $x \leq 0.04$ оно стало примерно равно таковому в области $x \geq 0.05$, в которой по сравнению с $T \approx 1600$ К изменений практически не происходит. На рис. 4.4 изображены спектры свечения для $x = 0.02$ при $T \approx 1600$ (кривая 1) и ≈ 1700 К (кривая 2).

Как известно, при отсутствии безызлучательных потерь светосумма пропорциональна числу оптических центров свечения. Безызлучательные потери одинаковы для ОЦ 1 и ОЦ 2. Поэтому для любых x отношение светосумм этих центров равно, вероятно, отношению их концентраций. Учитывая, что рассмотренные изменения в спектрах наблюдаются в пределах фазовой однородности кристаллов, можно предположить, что они обусловлены изменением чисел ОЦ 1 и ОЦ 2 из-за перехода $\text{ОЦ 1} \rightleftharpoons \text{ОЦ 2}$. Таким образом, температура прокалки определяет термодинамическое равновесие между ОЦ 1 и ОЦ 2. Его можно сдвигать не только вариацией температуры, но и путем добавки некоторых атомов (например ниобия).

Ион Nd^{3+} в обоих центрах окружают восемь атомов кислорода. Сила внутрикристаллического поля ОЦ 1 больше, чем ОЦ 2. Тогда среднее расстояние $\text{Nd}-\text{O}$ в ОЦ 2 должно быть больше, чем в



ОЦ 1, и для образования ОЦ 2 необходима по сравнению с ОЦ 1 дополнительная энергия. Поэтому тепловое равновесие центров в твердом растворе запишем в виде квазихимической реакции



ОЦ 1 переходит в ОЦ 2 при поглощении ν_{ϵ} фононов (ϕ) различных энергий (ϵ). При обратном переходе происходит испускание фононов. Условие равновесия по отношению к реакции (5.1) в слабом твердом растворе можно записать в виде [11]

$$\sum \nu_i \mu_i = 0, \quad (4.2)$$

где ν_i — коэффициенты реакции, μ_i — химические потенциалы.

Для фононов $\mu = 0$, а для ОЦ 1 и ОЦ 2 введем эффективные химические потенциалы

$$\zeta_i = \zeta_i^0 + kT \ln c_i. \quad (4.3)$$

Здесь ζ_i^0 — функция только T ; c_i — концентрация центра; k — постоянная Больцмана.

На основе (4.1) и (4.2) запишем $\zeta_1^0 + kT \ln c_1 = \zeta_2^0 + kT \ln c_2$. Отсюда получим

$$c_1/c_2 = \exp \left(\frac{\zeta_2^0 - \zeta_1^0}{kT} \right). \quad (4.4)$$

Для выяснения смысла функции ζ_i^0 представим, подобно [12], что центры расположены по двум энергетическим уровням: ОЦ 1 находится на основном уровне с энергией E_1 , ОЦ 2 — на возбужденном (E_2). Энергия E_i имеет смысл энергии, необходимой для формирования данного центра. Отношение заселенностей уровней (n_i) запишем согласно распределению Больцмана:

$$n_1/n_2 = (g_2/g_1) \exp \left(- \frac{E_2 - E_1}{kT} \right), \quad (4.5)$$

где g_i — статистический вес. Затем используем следующие очевидные равенства:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (4.6)$$



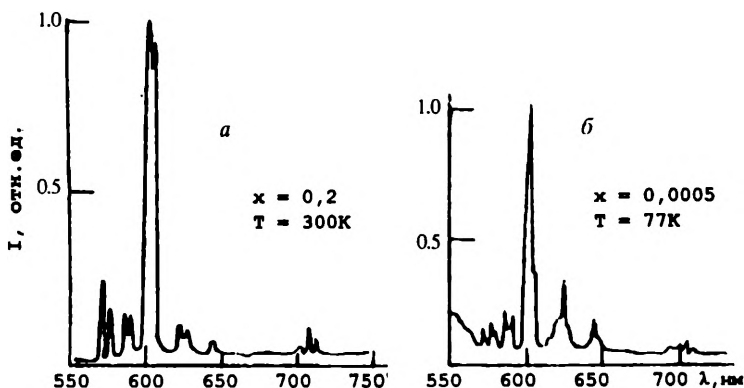


Рис. 4.5. Спектры люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$

где I_1 и I_2 — соответственно светосуммы ОЦ 1 и ОЦ 2. Из сопоставления (4.4), (4.5) и (4.6) получим $g_1 = g_2$, $\zeta_1^0 = E_1$, $\zeta_2^0 = E_2$. Если c_1 — концентрация ОЦ 1, то концентрация ОЦ 2 $c_2 = 1 - c_1$. Тогда, учитывая (4.4)—(4.6), находим, что с увеличением температуры прокаливании кристаллов c_1 уменьшается, стремясь в пределе к 0.5; при уменьшении температуры $c_1 \rightarrow 1$.

Можно оценить разность $\Delta E = E_1 - E_2$ по спектрам кристаллов $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{TaO}_4$. С этой целью воспользуемся формулой, вытекающей из (4.4)—(4.6): $I_1/I_2 = e^{\Delta E/kT}$. Суммируя интегральные интенсивности полос, соответствующих схемам уровней центров, найдем для $T \approx 1600$ и 1700 $I_1/I_2 \approx 1,28$ и ≈ 1.12 соответственно. В результате получим для обеих температур $\Delta E \approx 0.01$ эВ. Такое значение подтверждает, что переход ОЦ 1 \rightleftharpoons ОЦ 2 действительно происходит за счет тепловых колебаний атомов. Все это справедливо, по-видимому, в области $x \leq 0.04$ — области слабых твердых растворов. Для $x > 0.05$ отношение c_1/c_2 будет определяться, вероятно, не только температурой, но и концентрацией активатора x .

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$. Люминесценция Eu^{3+} в LaTaO_4 изучена в области значений $x = 0.005—0.20$ [1, 13]. Яркость люминесценции кристаллов возрастает с ростом x . Наиболее интенсивно люминесцируют кристаллы $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{TaO}_4$. На рис. 4.5, а изображен спектр люминесценции для больших значений x , а 4.5, б — для малых x . Эти спектры различны, что позволяет выделить два основных типа оптических центров в танталатах, имеющих разные полосы возбуждения (рис. 4.6). Для первого типа (кривая 1) особенно характерно наличие сравнительно узкой полосы возбуждения

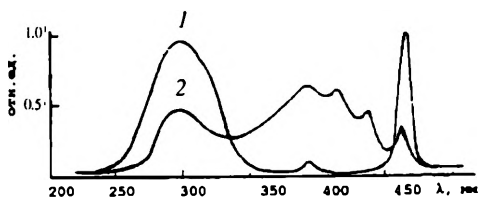


Рис. 4.6. Спектры возбуждения двух типов оптических центров в $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$. Пояснения в тексте

$\lambda_{\text{max}} \approx 295$ нм. Для второго типа (кривая 2) помимо полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 295$ нм имеется широкая полоса ($\lambda_{\text{max}} \approx 392$ нм), обрамленная более узкими, а также слабо выраженная полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 465$ нм. Широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 392$ нм соответствует, по-видимому, переходу с переносом заряда в ионах $\text{Eu}^{3+}(4f^6 \rightarrow 4f^7)$. Полоса с $\lambda_{\text{max}} \approx 295$ нм также, вероятно, обусловлена переносом заряда, но в Ta-полиэдрах матрицы. При возбуждении в эту полосу энергия безызлучательным путем передается ионам Eu^{3+} . Отсутствие полосы переноса заряда для Eu^{3+} в центрах второго типа говорит о большей стабильности ионов O^{2-} , окружающих ион Eu^{3+} , чем в центрах первого типа.

На основе спектров люминесценции, возбуждения и диффузного отражения концентрационной серии образцов, измеренных при 77 и 300 К, построена схема нижних энергетических уровней оптических центров в кристаллах (см. рис. 4.3) и идентифицировано большинство переходов. Положения уровней усреднены по концентрационным сдвигам.

Известно, что ионные радиусы $r_{\text{Eu}^{3+}} < r_{\text{Nd}^{3+}} < r_{\text{La}^{3+}}$ [14]. Поэтому ионы Eu^{3+} при замещении ими La^{3+} искажают внутрикристаллическое поле матрицы больше, чем ионы неодима [15]. Если в случае Nd^{3+} симметрия ОЦ 2 близка к таковой в моноклинном фергусоните, то для центров второго типа, образуемых Eu^{3+} , симметрия поля лишь в какой-то степени напоминает фергусонитовую. Таким образом, можно предполагать, что при замещении La^{3+} ионами РЗЭ от неодима до лютетия симметрия кристаллического поля в оптических центрах будет зависеть от ионных радиусов ионов. Следует также отметить, что в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$ слабо наблюдается еще и третий тип центров. Он, вероятно, связан с рассмотренным выше переходом при $T > 1300^\circ\text{C}$ моноклинной ячейки в тетрагональную и сохранением некоторыми ионами Eu^{3+} позиций с симметрией, близкой к тетрагональному фергусониту.

$\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{TaO}_4$ [8]. Ионы Tb^{3+} в кристаллах $\text{La}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{TaO}_4$ излучают в области примерно 400—570 нм (рис. 4.7), что соответствует переходам с двух возбужденных термов 5D_3 и 5D_4 на уровни 7F_J . Излучение с уровней 5D_3 говорит о том, что вероятность безызлучательной релаксации ионов Tb^{3+} из этого состояния в состояние

5D_4 , по-видимому, меньше вероятности излучательного перехода в основное состояние. Другими словами, в фоновом спектре данных кристаллов отсутствуют колебания, взаимодействие с которыми привело бы к безызлучательному переходу $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$. Для других оксидных кристаллофосфоров, однако, может быть достаточно высокой вероятность безызлучательного перехода $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$.

La_{1-x}Dy_xTaO₄. Поликристаллы La_{0.99}Dy_{0.01}TaO₄ сравнительно слабо люминесцируют в видимой и ИК-областях спектра, в отличие, например, от изученных нами образцов силикатов Ba₂SiO₄ : Dy и Ca₂SiO₄ : Dy. Эта люминесценция обусловлена, по-видимому, переходами ионов Dy³⁺ с уровней $^4F_{9/2}$ на уровни 6H_J и 6F_J . Спектр образцов представлен на рис. 4.7.

La_{1-x}Ho_xTaO₄. Ионы Ho³⁺ в поликристаллах La_{0.99}Ho_{0.01}TaO₄ также люминесцируют в видимой и ИК-областях, что, вероятно, соответствует переходам $^5S_2 \rightarrow ^5I_J$ (см. рис. 4.7). Излучательная дезактивация уровней 5S_2 подтверждает отсутствие в колебательном спектре данных кристаллов фононов с энергией, достаточной для безызлучательной релаксации этого состояния. Возможность такой релаксации отмечена в работе [16].

La_{1-x}Er_xTaO₄. На рис. 4.7 изображен спектр люминесценции ионов Er³⁺ в кристаллах La_{0.99}Er_{0.01}TaO₄. Зеленое свечение ионов эрбия (переходы $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) показывает отсутствие быстрых безызлучательных процессов, разрушающих состояние $^4S_{3/2}$.

La_{1-x}Tm_xTaO₄. Для кристаллов La_{0.99}Tm_{0.01}TaO₄ наблюдается сильнее свечение ионов Tm³⁺ (см. рис. 4.7), соответствующее, по-видимому, переходу $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Как и в рассмотренных выше случаях, синяя люминесценция свидетельствует о малой вероятности безызлучательной релаксации состояния 1D_2 .

La_{1-x}Yb_xTaO₄. Ионы Yb³⁺ возбуждались за счет процессов передачи энергии от ионов Nd³⁺. С этой целью использовали кристаллы La_{0.98}Nd_{0.01}Yb_{0.01}TaO₄. Образцы облучали светом ртутной лампы через фильтр СЗС-22. Спектр люминесценции состоит из линий, принадлежащих ионам Nd³⁺ и Yb³⁺. Это говорит о переносе энергии возбуждения типа Nd³⁺ \rightarrow Yb³⁺, осуществляемой, видимо, из состояния $^4F_{3/2}$ ионов Nd³⁺ в состояние $^2F_{5/2}$ ионов Yb³⁺. Излучение последних происходит благодаря переходам $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (см. рис. 4.7). Также изучены кристаллы La_{0.99}Yb_{0.01}TaO₄, в которых ионы Yb³⁺ возбуждались УФ-светом. Эффективность такого возбуждения оказалась значительно ниже, чем в случае передачи энергии Nd³⁺ \rightarrow Yb³⁺.

Рассмотрим влияние примеси ионов *d*- и *f*-элементов на оптические центры в La_{1-x}Nd_xTaO₄. В качестве примесных атомов выбраны иттрий, эрбий, иттербий и ниобий. Для этого синтезировали

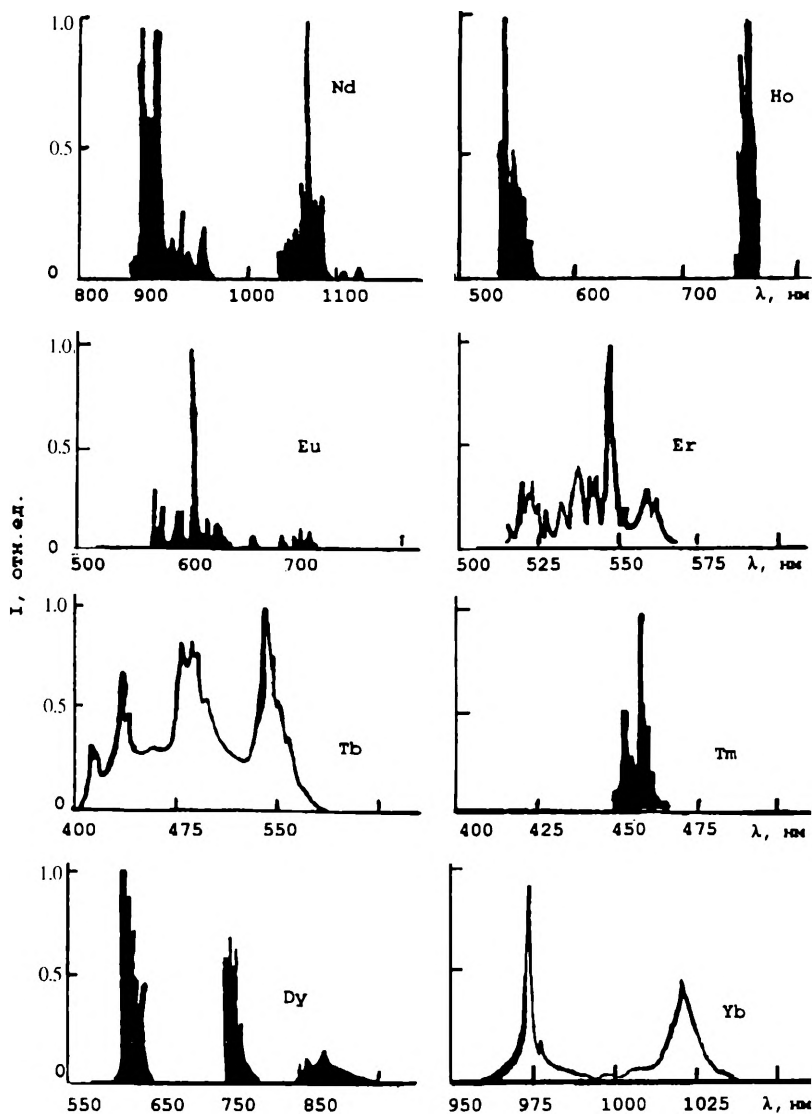


Рис. 4.7. Спектры люминесценции ионов РЗЭ в поликристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$



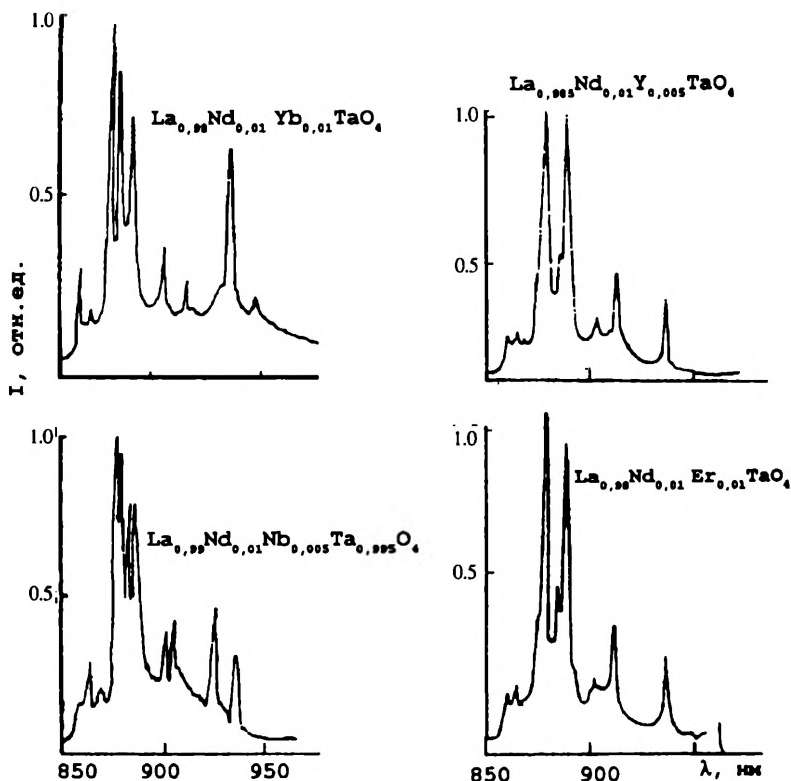


Рис. 4.8. Спектры люминесценции поликристаллов танталатов при комнатной температуре

ны следующие поликристаллы: $\text{La}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Nb}_{0.005}\text{Ta}_{0.995}\text{O}_4$, $\text{La}_{0.985}\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.005}\text{TaO}_4$, $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{TaO}_4$ и $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{TaO}_4$. На рис. 4.8 представлены спектры люминесценции данных образцов. Добавка ниобия приводит к возрастанию всех линий ОЦ 2; иттербий дает такой же эффект, но при этом линия 881.5 нм (ОЦ 1) потушена. Влияние добавки иттрия на спектры люминесценции неодима состоит в относительном снижении интенсивностей некоторых линий ОЦ 2: 878, 886.5 и 936 нм. Введение эрбия вызывает тушение тех же самых линий ОЦ 2, как и в случае иттрия. Сопоставление этих результатов друг с другом позволяет искать объяснение им в различии эффективных ионных радиусов рассматриваемых лантаноидов, ниобия и тантала. Ионные радиусы следующие, Å

[14]: La^{3+} — 1.04, Nd^{3+} — 0.99, Y^{3+} — 0.97, Er^{3+} — 0.85, Yb^{3+} — 0.81, Nb^{5+} — 0.66 и Ta^{5+} — 0.66. Так как радиусы Ta^{5+} и Nb^{5+} близки, то в наших кристаллах ионы Nb^{5+} , замещая Ta^{5+} , образуют тетраэдры NbO_4 . Это допустимо потому, что в структуре ортоинобата лантана ионы Nb^{5+} имеют КЧ = 4. Образование тетраэдров NbO_4 способствует увеличению числа центров ОЦ 2, что одновременно подтверждает правильность разделения оптических центров в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$.

Замещение La^{3+} ионами Y^{3+} искажает внутрикристаллическое поле в ОЦ 2, так как радиус Y^{3+} меньше, чем La^{3+} . При этом поле в ОЦ 1 не изменяется. Отсюда можно предположить, что определенного типа центры, образуемые ионами Y^{3+} , формируются вблизи от ОЦ 2 и тем самым оказывают на них свое влияние. Для кристаллов с эрбием аналогичное иттрию действие эрбия на ОЦ 2 можно объяснить близостью радиусов Er^{3+} и Y^{3+} . Ионный радиус Yb^{3+} меньше всех из рассматриваемых здесь радиусов Ln^{3+} , поэтому при замещении La^{3+} ионами иттербия более вероятно, что образующиеся центры распределяются случайно в решетке, а не вблизи ОЦ 2. Отсюда следует, что они могут влиять как на ОЦ 1 (искажать их), так и на ОЦ 2 (увеличивать их число).

YTaO₄. Обратимся к результатам исследования спектров фотолюминесценции образцов YTaO₄ со структурой М- и М'-фергусонита, активированных ионами самария [17, 18]. В табл. 4.1 представлена идентификация полос в спектрах люминесценции и возбуждения. Идентификация компонент штарковского расщепления наблюдаемых термов затруднена из-за низкой симметрии как активаторного центра (C_1), так и кристаллической решетки YTaO₄, а также из-за больших значений квантовых чисел комбинирующих уровней. Наиболее интенсивная группа полос ${}^4G_{5/2}$ — ${}^6H_{7/2}$ содержит семь линий в М-структуре и девять линий в М'-структуре. Среди них наиболее интенсивны линии 615 и 615.1 нм соответственно в М- и М'-фергусоните.

Рассмотрение спектров одноформульных кристаллов одного и того же состава, но с различной структурой, однако, довольно близкой друг к другу, предпринято нами для выяснения влияния перехода от структуры М- к М'-фергусониту на спектрально-люминесцентные характеристики оптических центров. Замещение иттрия самарием не ведет к существенному изменению спектра люминесценции Sm^{3+} при сравнении матриц с М- и М'-структурой. Это обусловлено, вероятно, наибольшим различием анионной, а не катионной подрешеток структур.

Перейдем к анализу спектров поликристаллов YTaO₄, содержащих ионы d-элементов. В качестве представителя этих элементов выбран ион Nb^{5+} [19].



Таблица 4.1

Положение и идентификация полос фотолюминесценции (λ , нм) иона Sm^{3+} в М- и М'-УТаО₄ при комнатной температуре

Люминесценция			Возбуждение		
М'-фаза	М-фаза	Переход	М'-фаза	М-фаза	Переход
720.8			565	572	
720			560	568	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$
718			553.6	561	
712.8		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	532.8	540	$\rightarrow {}^4F_{3/2}$
710.4				536	
706.7			502	511	$\rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4I_{9/2}$
701.6			486.4	505	
698.6				501	
665.8	663	$\rightarrow {}^6H_{9/2}$		495	$\rightarrow {}^4I_{11/2}$
661	658.5			488	
659.1	656.5		470	476	$\rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4F_{5/2}$
656	655			473	
653.8	653		453.6	469	$\rightarrow {}^4G_{9/2}$
651.7	651			458	
648.2	643		445	437	$\rightarrow ({}^6P, {}^4P)_{5/2}$
646				431	
615.1	615	$\rightarrow {}^6H_{7/2}$		428	$\rightarrow {}^4L_{13/2}$
611.2	611		420	421	
609	607		407	411	$\rightarrow {}^4K_{11/2}$
607.5	603			408	
603.8	599			400	$\rightarrow {}^4L_{15/2}$
601	596.5			395	
597.7	589.5			393	$\rightarrow {}^6P_{7/2}$
590.9			378.6	382	
588.9			363.4		?
575	574		348.6		
570.9	572		332.5		
570	568		317.1		
569.2	564	$\rightarrow {}^6H_{5/2}$			
565.9	560.5				
561.3					
557.3					
546.3					

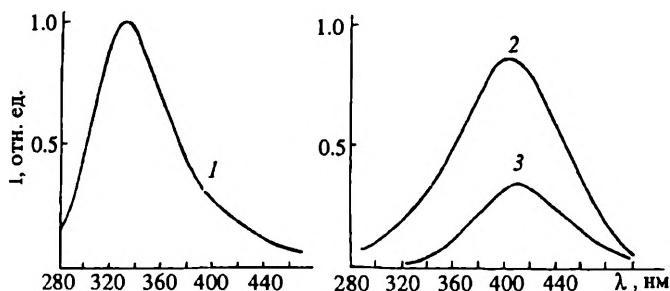


Рис. 4.9. Спектр свечения при комнатной температуре $M'-YTaO_4$ ($\lambda_{\text{в}} = 230$ нм) (1) и $M'-YTa_{0.995}Nb_{0.005}O_4$ для $\lambda_{\text{в}} = 230$ нм (2) и 250 нм (3)

M' -фаза. Сложная кривая свечения раствора $YNb_xTa_{1-x}O_4$ состоит из двух полос с максимумами около 335 нм (3.7 эВ) и 410 нм (3 эВ) (рис. 4.9). С понижением температуры от комнатной до температуры жидкого азота максимумы сдвигаются в коротковолновую область (сдвиг до 5 нм), а интенсивность полос несколько увеличивается. Ультрафиолетовая полоса (335 нм) соответствует свечению центра TaO_6^* (перенос заряда $2p-5d$). Голубая полоса (410 нм) связана с примесным свечением NbO_6^* с возможным переносом заряда ($2p-4d$). Ее наличие в образцах $YTaO_4$ говорит о присутствии в них неконтролируемой примеси ниобия.

Полученные экспериментальные кривые люминесценции аппроксимированы нами суммой элементарных кривых в форме гауссиана:

$$I(E) = I_{m_i} \exp\{4 \ln 2 [(E_{m_i} - E)/\Delta E_i]^2\} + I_m,$$

где I_{m_i} — значение интенсивности в максимуме i -го компонента (гауссиана); E_{m_i} — энергетическое положение i -го максимума; ΔE_i — полуширина i -го компонента свечения; I_m — уровень шумов.

При разложении выделены два компонента свечения с максимумами, указанными выше. Полуширины полос ΔE_i составляют при температуре жидкого азота примерно 0.6 и 0.55 эВ для ультрафиолетовой и голубой полос соответственно. Интенсивности полос приведены в табл. 4.2.

Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения представляет собой полосу, простирающуюся от 250 нм и далее в коротковолновую область, видимо, достаточно широкую (рис. 4.10). Максимум этого спектра находится в ВУФ-области. С длинноволновой стороны фиксируются плечо около 220 нм и достаточно резкий спад. Для голубого свечения ($\lambda_{\text{люм}} > 460$ нм) спектр возбуждения представляет

Интенсивность (оти. ед.) полос люминесценции $M'-YNb_xTa_{1-x}O_4$ при комнатной температуре

Вид возбуждения λ , нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	x				
		0	0.005	0.01	0.05	0.08
Фото	335	0.15	0.11	0.02	—	0.44
230	410	0.02	0.40	0.42	0.96	0.20
250	410	0.02	0.15	0.23	1.00	0.06
Рентген	310	0.71	0.64	0.43	0.12	0.50
	335	0.18	0.06	0.29	—	1.00
	410	0.05	0.60	0.97	0.86	0.21

собой узкую полосу с максимумом около 240 нм (рис. 4.11). Для голубого свечения, содержащего часть УФ-свечения, спектр возбуждения сложный. Его коротковолновая ветвь соответствует возбуждению матрицы, а длинноволновая — примеси ниобия. Перекрывание спектров возбуждения люминесценции матрицы и примеси приводит к определенным затруднениям в разделении примесного свечения и свечения основы. Проявление достаточно изолированной голубой полосы фиксируется при $\lambda_{\text{воз}} \geq 250$ нм (см. рис. 4.9).

С изменением концентрации ниобия соотношение интенсивностей ультрафиолетовой и голубой полос меняется следующим образом. Ультрафиолетовая полоса в неактивированной матрице превосходит по интенсивности голубую в 7.5 раза ($\lambda_{\text{воз}} = 230$ нм) (табл. 4.2). С введением примеси ниобия происходит тушение УФ-излучения и разгорание голубого. В диапазоне концентраций $x = 0.005$ — 0.05 доминирует голубое свечение. Дальнейшее концентрационное тушение голубой люминесценции приводит к восстановлению свечения матрицы. Оптимальное значение концентрации ниобия в обеспечении голубого свечения в серии с $x = 0; 0.005; 0.01; 0.05$ и выше соответствует $x = 0.05$ (см. табл. 4.2). Для всех x отсутствуют полосы 310 ($\lambda_{\text{воз}} = 230, 250$ нм) и 335 нм ($\lambda_{\text{воз}} = 250$ нм).

М-фаза. В случае М-фазы, как и для М'-фазы, регистрируется ультрафиолетовое и голубое свечение, связанное с процессами переноса заряда в TaO_6^* - и NbO_6^* -центрах соответственно. Спектры возбуждения люминесценции представлены на рис. 4.12 и 4.13. Как видно, для примесного свечения характерны две области возбуждения. Первая представляет собой сильную полосу с максимумом около 220 нм, вторая ($\lambda_m \approx 230$ нм) по интенсивности несколько ниже. Так, в неактивированном образце она проявляется в виде затянувшегося хвоста в длинноволновой области. С введением примеси ниобия интенсивность полосы 230 нм увеличивается до уровня 0.4 от

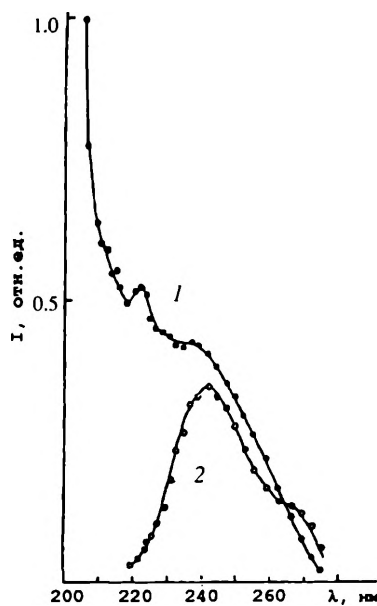
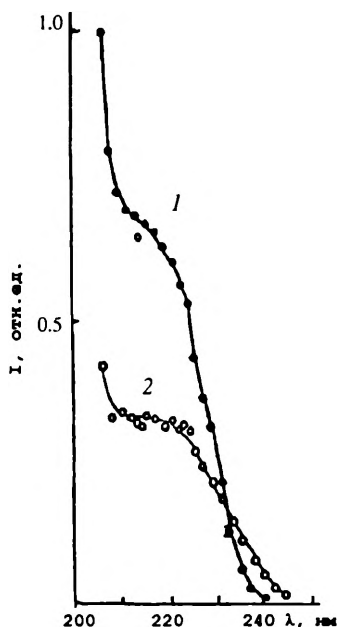


Рис. 4.10. Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения ($\lambda_n = 335$ нм) в $M'-YTaO_4$ при температуре жидкого азота (1) и комнатной температуре (2)

Рис. 4.11. Спектр возбуждения голубого свечения в $M'-YTa_{0.95}Nb_{0.05}O_4$ (1) для $\lambda_n = 410$ нм и в $M'-YTaO_4$ (2) для $\lambda_n = 460$ нм при температуре жидкого азота

интенсивности полосы 220 нм. Спектр возбуждения матрицы расположен в области до 240 нм (см. рис. 4.12) и включает сильную коротковолновую полосу ($\lambda < 210$ нм) с неустановленным ВУФ-максимумом, а также плечо при 220 нм с небольшим наплывом, ориентировочно фиксируемым при 230 нм. По-видимому, две последние полосы (220 и 230 нм) соответствуют полосам в спектре возбуждения примесного свечения. Сравнивая спектры возбуждения М- и М'-фаз, можно отметить, что для последней самая длинноволновая полоса (250 нм) спектра возбуждения примесного свечения не проявляется в спектре возбуждения матрицы. Для М-фазы все полосы спектра возбуждения голубой люминесценции присутствуют в спектре возбуждения ультрафиолетовой люминесценции матрицы.

Спектр люминесценции $M-YTaO_4$ при возбуждении в коротковолновой области ($\lambda \approx 220$ нм) (рис. 4.14) состоит из ультрафиолетовой полосы ($\lambda_{max} \approx 350$ нм) с сильно затянутым хвостом в видимой об-

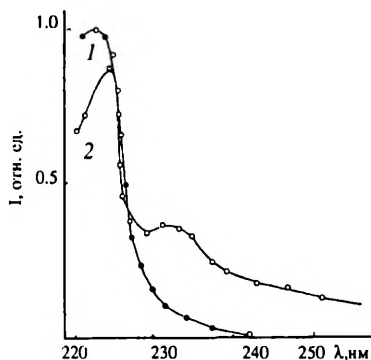


Рис. 4.12. Спектры возбуждения синего свечения ($\lambda_l = 470$ нм) при температуре жидкого азота в $M\text{-YTaO}_4$ (1) и $M\text{-YTa}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_4$ (2)

Рис. 4.13. Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения ($\lambda_l = 350$ нм) в $M\text{-YTaO}_4$ при комнатной температуре (1) и при температуре жидкого азота (2)

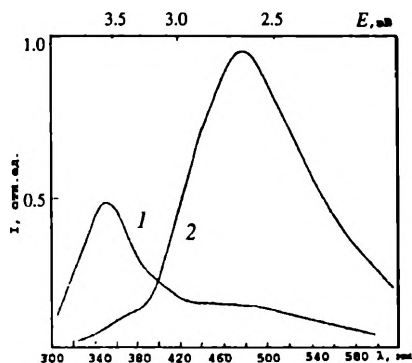
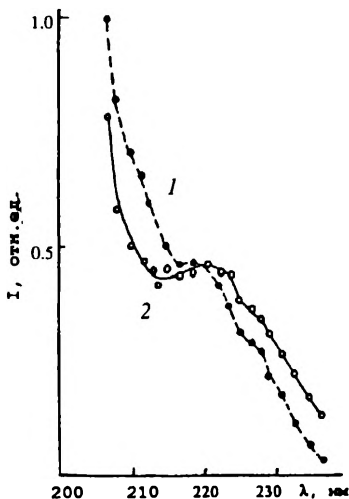


Рис. 4.14. Спектр люминесценции $M\text{-YTaO}_4$ при комнатной температуре для $\lambda_{ex} = 220$ нм (1) и $\lambda_{ex} = 250$ нм (2)

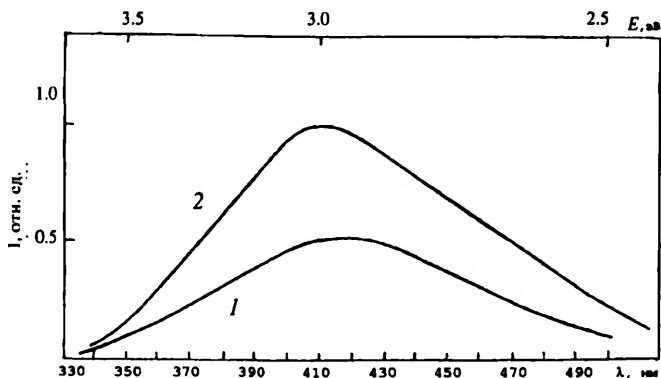


Рис. 4.15. Спектр люминесценции $M-YTa_{0.95}Nb_{0.05}O_4$ при комнатной температуре для $\lambda_{\text{взб}} = 220$ нм (1) и $\lambda_{\text{взб}} = 250$ нм (2)

ласти. При возбуждении в более длинноволновой области в спектре начинает преобладать голубое свечение (см. рис. 4.14). С введением примеси ниобия ультрафиолетовое свечение подавляется и доминирует голубое свечение (рис. 4.15). Так, для неактивированного образца соотношение пиковых значений интенсивностей примерно $3 : 1$ (в пользу Уф-излучения), а для образца с $x = 0.01$ — примерно $1 : 2$ (в пользу голубого свечения). Для всех полученных спектров отмечается незлементарность кривых. Разложение на гауссианы приводит к выводу о существовании, по крайней мере, трех полос с максимумами около 350 нм (3.5 эВ), 410 (3) и 480 нм (2.58 эВ). Соотношение их интенсивностей для разных концентраций ниобия и для двух типов возбуждения ($\lambda_{\text{взб}} = 220$ и 250 нм) приведено в табл. 4.3. С увеличением концентрации ниобия интенсивность полосы 410 нм возрастает вплоть до концентрации $x = 0.08$. Для полосы 480 нм максимальное значение интенсивности наблюдается при $x = 0.01$. Далее наступает концентрационное тушение люминесценции. Отсутствие такового для полосы 410 нм и совпадение ее по спектральному положению с голубой полосой в спектре свечения $M'-YNb_xTa_{1-x}O_4$ позволяет сделать вывод о наличии в исследуемом составе небольшого числа оптических центров, присущих M' -фазе. Известно [20], что при температуре ниже 1450 °С M -модификация существует в метастабильном состоянии. Поэтому вполне вероятно, что при комнатной температуре происходит частичное образование групп TaO_6 , характерных для равновесной M' -фазы. Сравнение пиковых значений интенсивности полос 410 (M' -фаза) и 480 нм (M -фаза) приводит к выводу, что эффективность голубого свечения в M' -фазе выше примерно в 1.3 раза [21].

Таблица 4.3

Интенсивность (отн. ед.) полос люминесценции $\text{M-YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ при комнатной температуре

Вид возбуждения λ , нм	$\lambda_{\text{люми}}$, нм	x				
		0	0.005	0.01	0.05	0.08
Фото 220	350	0.22	0.90	0.14	—	—
	410	0.07	0.37	0.50	0.52	1.00
	480	0.07	0.90	0.52	0.22	0.22
250	350	0.07	0.07	0.07	—	—
	410	0.07	0.14	0.74	0.96	0.96
	480	0.50	0.81	0.81	0.37	0.26
Рентген	350	0.15	0.05	—	—	—
	410	—	0.47	0.57	0.40	1.00
	480	0.04	0.05	—	—	—

Примечание. Интенсивность полосы 350 нм для $x = 0, 0.005$ и 0.01 составляет при рентгеновском возбуждении соответственно 0.16; 0.26; 0.18 от значения интенсивности полосы 410 нм ($x = 0.08$).

Исследование температурных характеристик фотолюминесценции $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ проведено в области 80—500 К. На рис. 4.16 представлены температурные зависимости люминесценции $\text{M}'\text{-YNb}_{0.08}\text{Ta}_{0.92}\text{O}_4$ для $\lambda = 335$ и 430 нм. Для первой полосы существуют две области: область слабого тушения люминесценции до 280 К и область сильного тушения люминесценции ($T > 280$ К). Обработка экспериментальной кривой по формуле Мотта позволяет выделить в полулогарифмических координатах два линейных участка с энергией активации 30—40 МэВ. Характер температурного тушения голубой люминесценции несколько иной: проявляется резкий спад люминесценции примерно при $T > 150$ К. В полулогарифмических координатах кривая представляет собой два участка, соответствующих энергии активации 40—50 и 80—90 МэВ. Для М-структуры характер температурного поведения ультрафиолетовой полосы аналогичен описанному выше для полосы 335 нм. Для голубого свечения М-фазы температурное поведение значительно зависит от длины волны возбуждения и от концентрации примесей. Кроме того, температурная зависимость $I(T)$ имеет неодинаковый вид для “правого” и “левого” края голубой полосы.

Таким образом, в керамике состава $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (для обеих фаз М и М') в фотолюминесценции зарегистрировано два вида свечения: свечение матрицы в ультрафиолетовой области и свечение примеси ниобия в голубой области. В М'-фазе свечение матрицы и активатора сдвинуто в более коротковолновую область, чем в М-фазе: 335 и 350 (матрица) и 410 и 480 нм (активатор) соответствен-

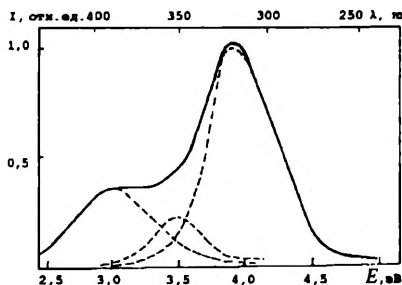
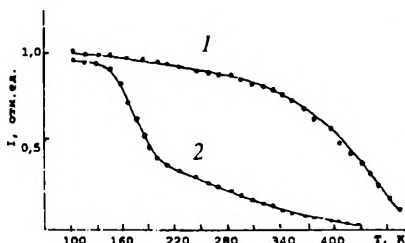


Рис. 4.16. Температурное тушение люминесценции $\lambda_n = 335$ нм (1) и $\lambda_n = 430$ нм (2) в $M'-YTa_{0.92}Nb_{0.08}O_4$

Рис. 4.17. Спектр рентгенолюминесценции $M'-YTa_{0.92}Nb_{0.08}O_4$ при комнатной температуре с представлением в виде гауссовых кривых (штриховая линия)

но. Это может быть связано с тем, что координационный полиэдр TaO_6 в структуре M' -фергусонита имеет более короткие связи для двух атомов кислорода, чем в структуре M -фергусонита.

Рентгенолюминофоры. M' -фаза. Спектры стационарной рентгенолюминесценции $M'-YNb_xTa_{1-x}O_4$ представлены на рис. 4.17. В них наряду с полосами, характерными для фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ 335 (3.7) и 410 нм (3 эВ), проявляется ультрафиолетовая полоса 310 нм (4 эВ). Последняя превосходит по интенсивности полосу 335 нм в составах, имеющих концентрации $x = 0—0.05$ (см. табл. 4.2). Самый эффективный образец с голубым свечением ниобия соответствует $x = 0.05$ (как и в фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ). Превышение этого значения x приводит к концентрационному тушению люминесценции. Температурное тушение ультрафиолетовых полос рентгенолюминесценции аналогично таковому для полосы 335 нм в фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ. Для голубой полосы не удалось получить температурный ход рентгенолюминесценции из-за мешающего сигнала термовысвечивания в области температур выше 150 К.

К сказанному следует добавить, что в спектре рентгенолюминесценции наблюдаются четыре группы слабых полос в области 570, 600, 650 и 700 нм. Их интенсивность в 20—50 раз ниже, чем интенсивность основных полос. Вполне вероятно, что их наличие связано с неконтролируемой примесью свободных радикалов NbO_4^{4-} или TaO_4^{4-} (аналогично VO_4^{4-}).

M -фаза. В спектре рентгенолюминесценции $M-YTaO_4$ проявляются три полосы: 2.5; 3.5 и 4 эВ (рис. 4.18). Слабая полоса 2.5 эВ при введении в матрицу ниобия практически исчезает уже при концентрации $x = 0.005$. Примесь ниобия существенно изменяет спектр рентгенолюминесценции (см. рис. 4.18, табл. 4.3). Доминирующей

полосой становится полоса 3 эВ, которая при концентрации ниобия $x = 0.01$ в 2 раза превышает полосу 4 эВ. Кроме того, исчезает полоса 3.5 эВ и спектр активированного образца, фактически, состоит из двух полос: 3 (410) и 4 эВ (310 нм). При концентрации ниобия $x > 0.03$ свечение представляет собой одну голубую полосу 3 эВ со слабым всплеском вблизи 4 эВ (см. табл. 4.3). Концентрационное тушение голубого свечения в данной серии образцов отсутствует. Таким образом, при рентгеновском возбуждении активированного ниобием $M\text{-YTaO}_4$ проявляется преимущественно один тип свечения (примесный), предположительно обусловленный оптическими центрами TaO_6 , присущими M' -фазе.

В спектре импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ обнаружены те же полосы высвечивания, что и в спектре стационарной рентгенолюминесценции. Изучение процессов кинетики показывает, что форма кривой затухания в ультрафиолетовой и голубой областях свечения аппроксимируется двумя экспонентами. Кинетика послесвечения и его интенсивность чувствительны к изменениям температуры и концентрации ниобия. Увеличение его содержания до концентрации $x = 0.01$ приводит к уменьшению длительности свечения τ . При $x > 0.01$ наблюдается постепенное увеличение τ . В рамках исследованного диапазона концентраций ниобия ($x = 0\text{--}0.08$) два временных компонента свечения при комнатной температуре имеют значения, мкс: $\tau_1 = 0.1\text{--}0.7$; $\tau_2 = 1.0\text{--}3.6$ ($M'\text{-YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$) и $\tau_1 = 0.1\text{--}0.4$; $\tau_2 = 1.0\text{--}2.3$ ($M\text{-YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$). Понижение температуры от комнатной до 80 К увеличивает времена затухания в 3—5 раз. Исследование начальных амплитуд ИКЛ показывает, что отношение амплитуд (I_1/I_2) упомянутых двух компонентов значительно увеличивается при переходе от ультрафиолетовой области спектра к голубой. Так, для $\lambda = 310$ нм имеем $I_1/I_2 \sim 1/3$ (M' -фаза) или $2/3$ (M -фаза), а для $\lambda = 460$ нм это отношение становится равно единице. С ростом содержания ниобия до $x = 0.08$ отношение I_1/I_2 также увеличивается в 2—6 раз в зависимости от спектрального диапазона. Такое поведение τ_1 и τ_2 , а также их достаточно близкие значения позволяют отнести два компонента свечения к двум центрам свечения: ниобиевым и танталовым, разделение которых затруднительно как по спектрам люминесценции, так и по кинетике свечения. Причем компонент с τ_1 характеризует активаторный центр, а τ_2 — центр свечения матрицы. Кроме двух медленных компонентов зарегистрирован быстрый компонент с $\tau \leq 20$ нс, природа которого пока не установлена.

Рассмотрим рентгенолюминесценцию поликристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tm}$. В спектрах рентгенолюминесценции $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$ наблюдаются узкие полосы излучения иона самария и широкие полосы свечения матрицы (рис. 4.19—4.22). Максимумы

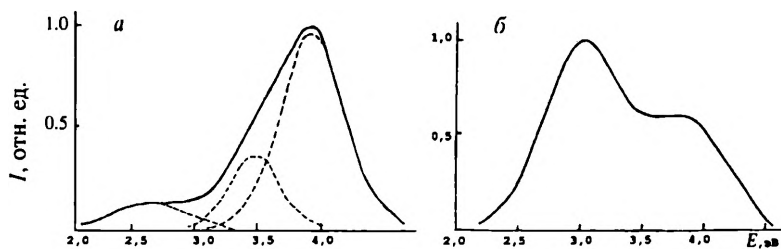


Рис. 4.18. Спектры рентгенолюминесценции $M\text{-YTaO}_4$ (а) с представлением в виде гауссовых кривых (штриховая линия) и $M'\text{-YTa}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_4$ (б) при комнатной температуре

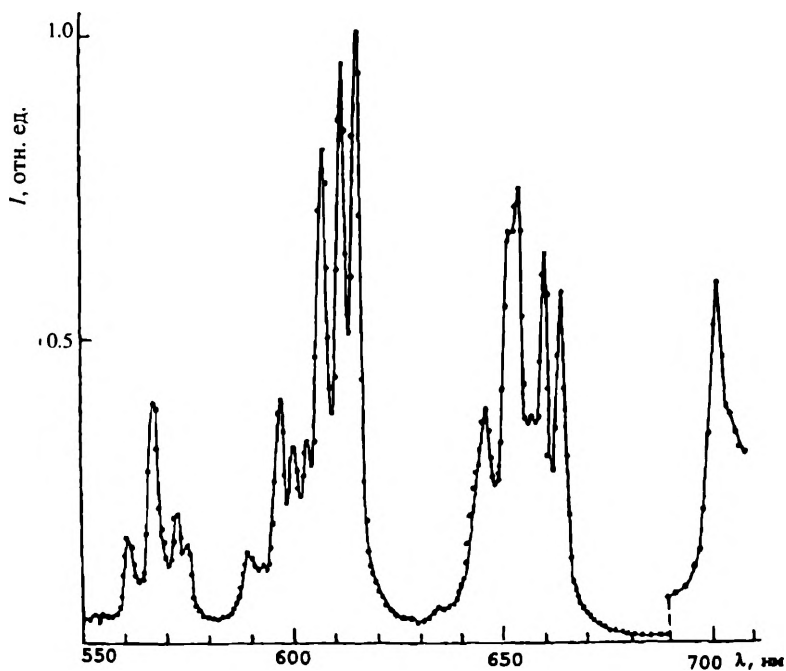


Рис. 4.19. Спектр рентгенолюминесценции ионов самария в $M\text{-Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$ при комнатной температуре

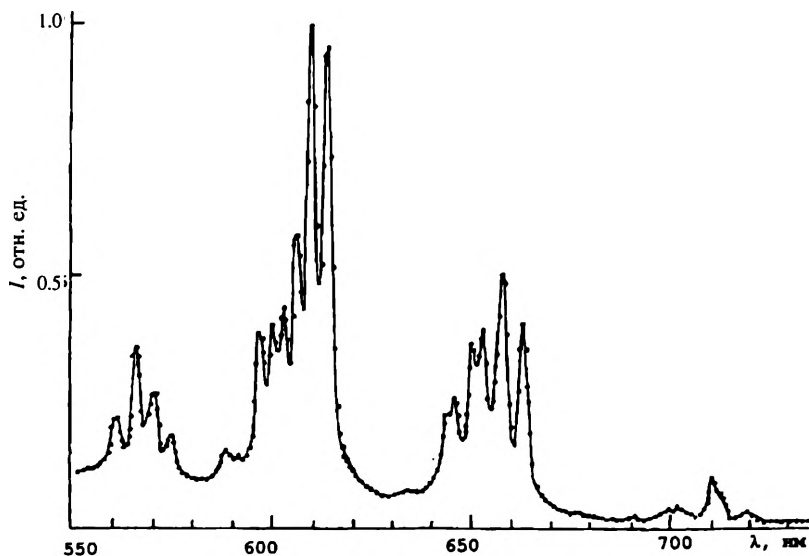


Рис. 4.20. Спектр рентгенолюминесценции ионов самария в $M'-Y_{1-x}Sm_xTaO_4$ при комнатной температуре

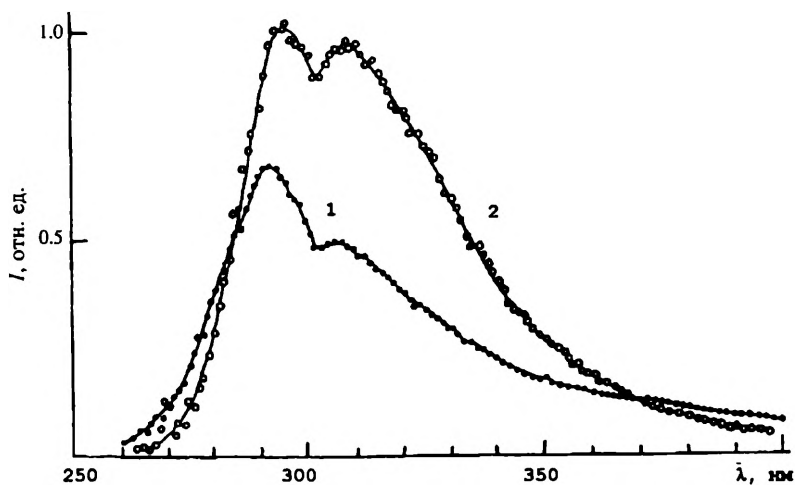


Рис. 4.21. Спектр рентгенолюминесценции $M'-Y_{0.99}Sm_{0.01}TaO_4$ при температуре 300 (1) и 77 К (2)

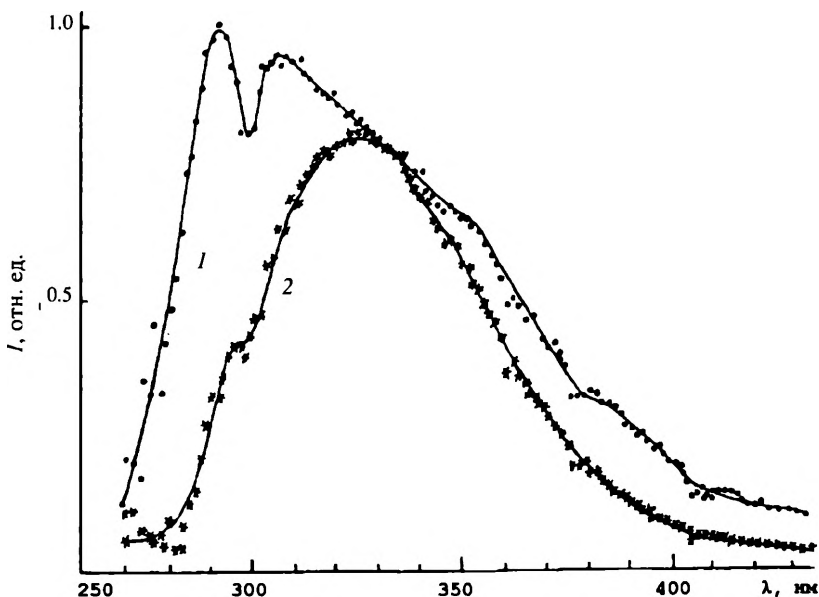


Рис. 4.22. Спектр рентгенолюминесценции $M-Y_{0.95}Sm_{0.05}TaO_4$ при температуре 77 (1) и 300 К (2)

широких полос расположены при 290 и 310 нм (см. рис. 4.21, 4.22). Первая полоса связана с полосой переноса заряда в SmO_8 -комплексе. Полоса 310 нм соответствует свечению YO_8 -центров. Длинноволновый спад широких полос свечения обусловлен, вероятно, переносом заряда $2p-5d$ в TaO_6 -центре. Наиболее сильное свечение TaO_6 -центров (плечо около 350 нм) характерно для М-структуры.

На рис. 4.23 изображен спектр рентгенолюминесценции образца $M'-Y_{0.99}Tm_{0.01}TaO_4$. Узкие полосы свечения соответствуют переходам иона Tm^{3+} из состояния 1D_2 в состояния 3H_J , где $J = 4, 5, 6$. Широкая полоса обусловлена люминесценцией матрицы.

Резюмируя, можно сказать следующее. Для М'- и М-фаз в спектрах рентгенолюминесценции кроме указанных полос наблюдается полоса 310 нм. Стабильность ее спектрального положения в рентгенолюминесценции для различных фаз указывает на наличие других центров свечения, отличных от ниобиевых и танталовых, но одинаковых для М'- и М-фаз. Возможно, свечение 310 нм связано с YO_8 -центрами. Эти полиэдры не имеют различий в М'- и М-структурах. Наличие трех конкурирующих центров люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением хорошо проявля-

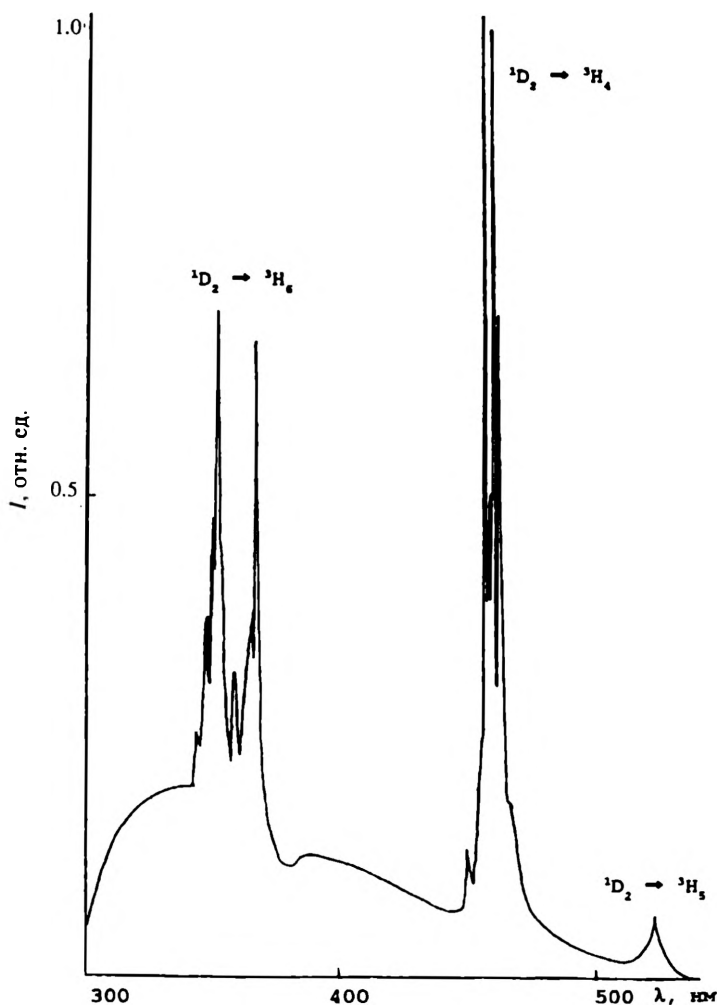


Рис. 4.23. Спектр рентгенолюминесценции $M'-Y_{0.99}Tm_{0.01}TaO_4$ при температуре 300 К



ется в $M'-YNb_xTa_{1-x}O_4$. Для $M'-YNb_xTa_{1-x}O_4$ приведенное утверждение справедливо до концентрации $x = 0.01$. Увеличение содержания ниобия свыше 0.01 приводит к превалирующему проявлению примеси в свечении и возможному образованию дополнительных оптических центров TaO_6 , характерных для равновесной M' -фазы.

4.1.2. ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ La_3TaO_7 , АКТИВИРОВАННЫХ f -ЭЛЕМЕНТАМИ

$La_{3-3x}Nd_{3x}TaO_7$. На рис. 4.24 и 4.25 изображены спектры свечения $La_{3-3x}Nd_{3x}TaO_7$. Анализ спектров люминесценции приводит к выводу о том, что для малых и больших x они различны. При температуре 77 К в спектрах присутствует большое число линий в области 0.9 мкм (это число линий больше теоретически возможного числа переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в случае предположения только одного типа оптических центров); в области 1.06 мкм спектры сравнительно просты. Всю концентрационную серию поликристаллов можно разделить на две группы: с $x < 0.05$ и $x > 0.05$. В спектрах образцов с $x < 0.05$ наблюдается преимущественно одна совокупность интенсивных линий, а с $x \geq 0.05$ — другая. Имеют место концентрационные сдвиги линий люминесценции [1, 22].

На рис. 4.26 представлены спектры диффузного отражения для малых и больших значений x . Сравнение спектров обнаруживает два типа оптических центров. На рис. 4.27 представлены схемы нижних энергетических уровней центров, усредненные по концентрационным сдвигам. Схема уровней для центров типа 1 (рис. 4.27, а) отличается от типа 2 (рис. 4.27, б). Из расщепления термов ${}^4F_{3/2}$ видно, что некубическая составляющая кристаллического поля больше для центров типа 1 ($\Delta = 300 \text{ см}^{-1}$), чем для типа 2 ($\Delta = 234 \text{ см}^{-1}$). Схемы расщепления показывают, что локальные симметрии полей низки.

$La_{3-3x}Eu_{3x}TaO_7$. На рис. 4.28 и 4.29 представлены некоторые спектрально-люминесцентные характеристики данных кристаллов. Спектр 1, записанный при 77 К (см. рис. 4.28), принадлежит кристаллам $La_{2.99985}Eu_{0.00015}TaO_7$, спектр 2 записан при $T = 300 \text{ К}$. Эти спектры аналогичны таковым для кристаллов с $x = 0.001$ и 0.15 (см. рис. 4.28, спектры в, з). Широкая полоса около 630 нм в спектре кристаллов с $x = 0.00015$ может соответствовать, вероятно, излучению ионов Eu^{2+} . Имеют место концентрационные сдвиги спектральных линий. Анализ спектров концентрационной серии приводит к выводу о существовании одного типа оптических центров. На рис. 4.29, б, представлен спектр возбуждения рассматриваемых кристаллов ($\lambda_{\text{люм}} \approx 606 \text{ нм}$, $T = 77 \text{ К}$). Широкая полоса с $\lambda_m \approx 277 \text{ нм}$ соответствует возбуждению Eu^{3+} посредством передачи энергии от

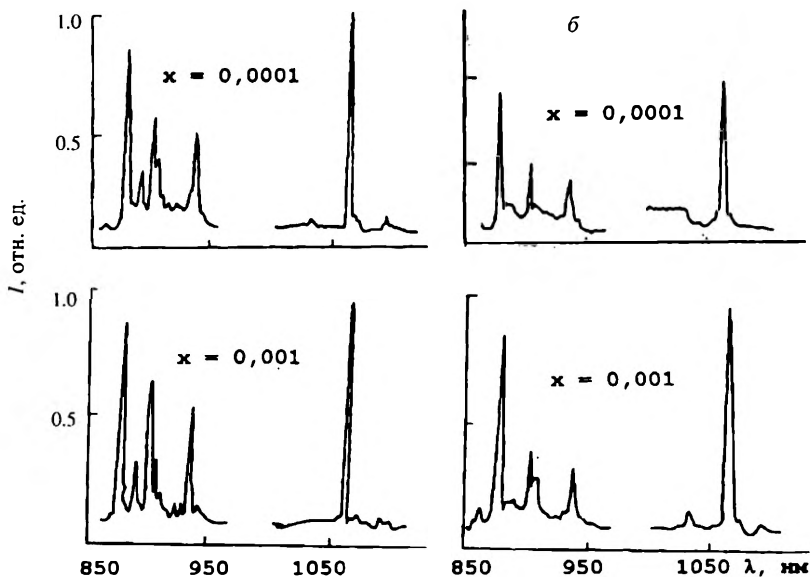


Рис. 4.24. Спектры люминесценции $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ при температуре 300 (а) и 77 К (б)

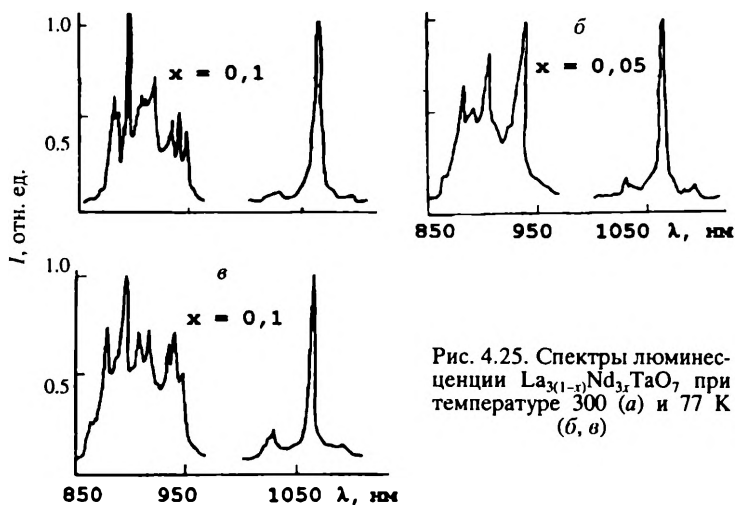


Рис. 4.25. Спектры люминесценции $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ при температуре 300 (а) и 77 К (б, в)

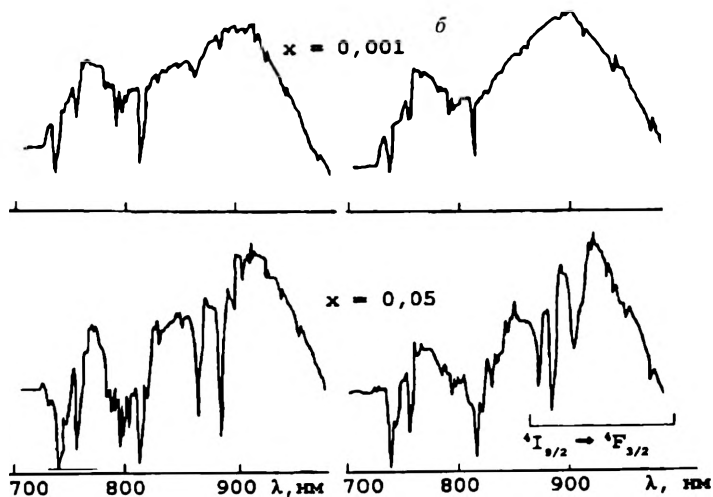


Рис. 4.26. Спектры диффузного отражения $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$ при температуре 300 (а) и 77 К (б)

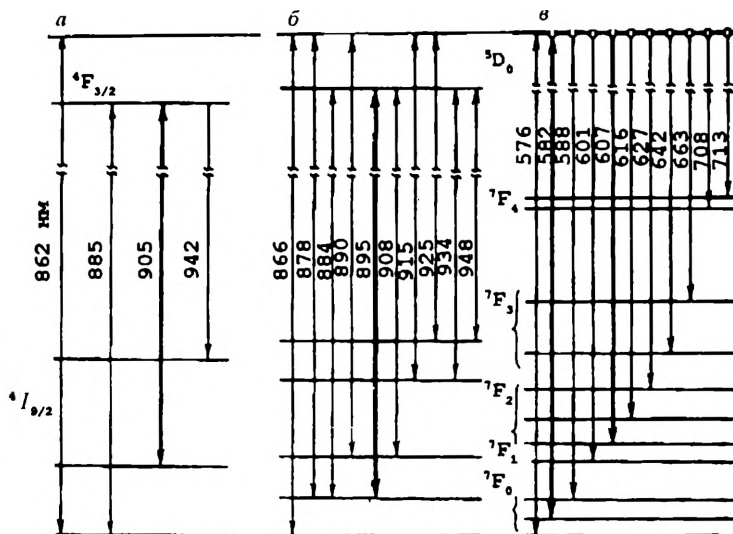


Рис. 4.27. Энергетическая структура оптических центров в $\text{La}_{3(1-x)}\text{Ln}_x\text{TaO}_7$ (Ln = Nd — а, б, Eu — в)

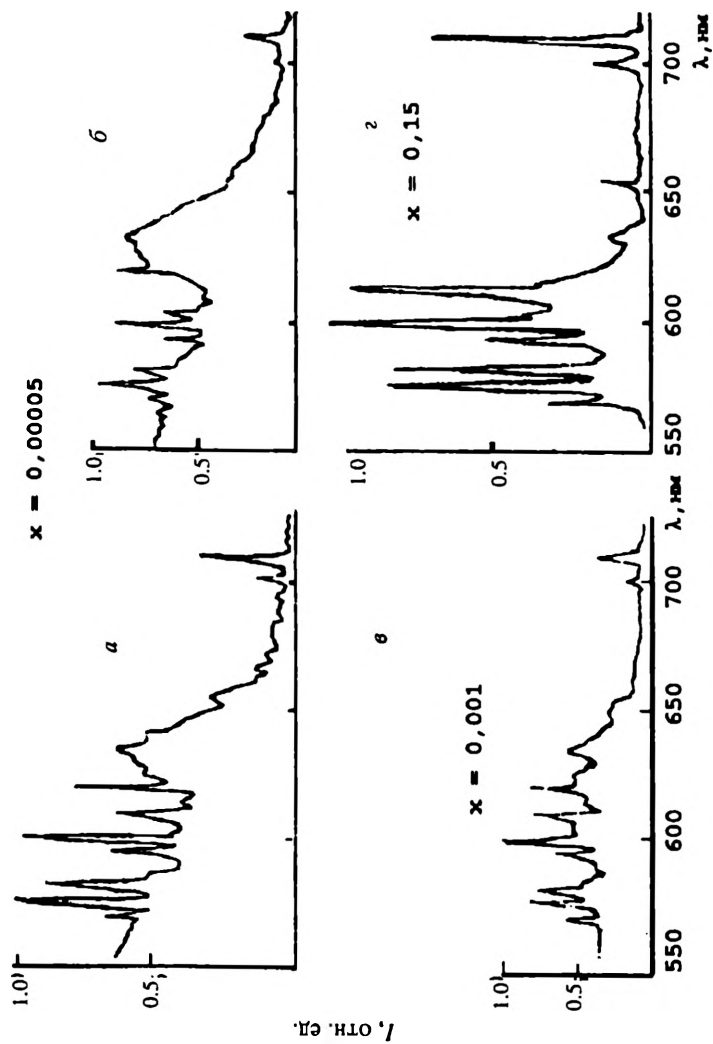


Рис. 4.28. Спектры люминесценции $\text{La}_{x(1-x)}\text{Eu}_{1-x}\text{TaO}_7$ при температуре 77 (а) и 300 К (б—г)

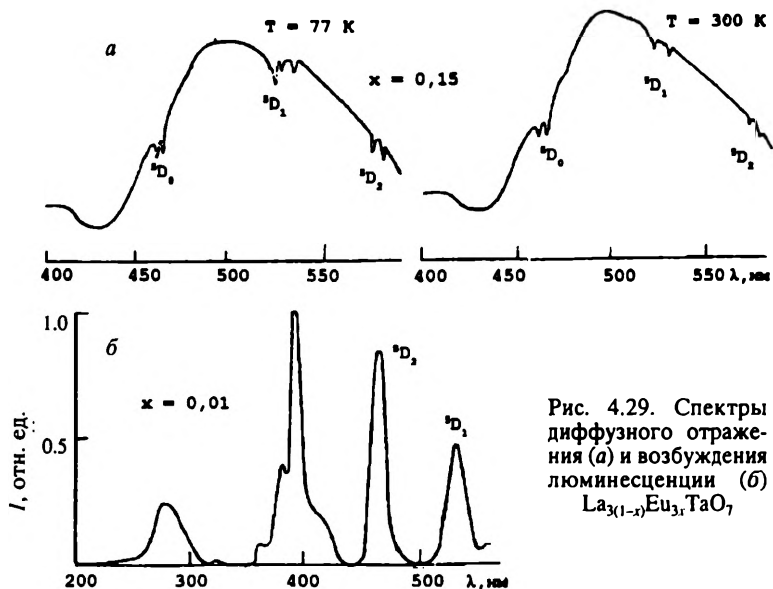


Рис. 4.29. Спектры диффузного отражения (а) и возбуждения люминесценции (б) $\text{La}_{3(1-x)}\text{Eu}_x\text{TaO}_7$

матрицы к ионам Eu^{3+} . На рис. 4.27, в дана схема оптических центров, образуемых ионами Eu^{3+} . Причина формирования ионами Nd^{3+} в матрице La_3TaO_7 двух типов оптических центров, а ионами Eu^{3+} — одного заключена, по-видимому, в различии ионных радиусов неодима и европия. Анализ спектроскопического материала приводит к следующим выводам: спектры люминесценции весьма сложные; оптические центры, образуемые неодимом и европием, имеют низкую локальную симметрию; не исключена возможность образования ассоциативных активаторных центров [1, 23].

4.1.3. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Рассмотрим спектрально-энергетические характеристики концентрированных кристаллов. В описываемых системах к таковым можно отнести танталаты состава $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$, где М — РЗЭ. Нетрудно оценить концентрацию ионов M^{3+} в этих соединениях. Так, концентрация ионов европия в $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ равна $\approx 29 \cdot 10^{20}$, неодима в $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ $\approx 29,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Как будет показано ниже, люминесценция ионов РЗЭ в этих кристаллах не потушена несмотря на относительно высокие величины их концентраций. Для сравнения отметим,

что в известных концентрированных кристаллах $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ концентрация неодима равна $38.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [24].

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. На рис. 4.30, *а* представлен спектр люминесценции ионов неодима в танталатах данного состава, записанный при комнатной температуре. В зависимости от значения x имеют место небольшие концентрационные сдвиги полос. На рис. 4.30, *б* изображен спектр диффузного отражения кристаллов при $T = 77 \text{ К}$. Рис. 4.31 иллюстрирует спектр возбуждения кристаллов ($\lambda_{\text{лжм}} = 880 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$). Для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в спектрах люминесценции всей концентрационной серии кристаллов наблюдается 13 линий, из них 5 — относительно слабой интенсивности, что указывает не только на переходы с обоих штарковских компонентов уровня ${}^4F_{3/2}$, но и на образование некоторых дополнительных оптических центров. Возможно, что часть атомов неодима замещает атомы тантала точно так же, как отмечено в работе [25] в отношении $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. Поскольку атомы Та могут занимать в элементарной ячейке две позиции с разной симметрией, причем одна из позиций совпадает с таковой для ионов La^{3+} , то тем более вероятно, что ионы неодима могут замещать тантал.

Для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ наблюдается 8 линий. На рис. 4.32, *а* изображена схема уровней оптических центров, образуемых ионами неодима при замещении ими ионов лантана. Расщепление уровня ${}^4F_{3/2}$ невелико, около 40 см^{-1} . Следовательно, локальная симметрия поля в данных кристаллах меньше отличается от кубической, чем, например, в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$, в которых расщепление терма ${}^4F_{3/2}$ в 5 раз больше. Расщепление уровней 4I_j несколько меньше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$, однако достаточно велико, что указывает на значительно большую силу внутрикристаллического поля. Сравнение интенсивности люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TaO}_4$ показало, что она примерно одинакова в области 0.9 и 1.06 мкм.

Люминесценция танталатных групп в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ обусловлена процессами переноса заряда. Свечение происходит в голубой области спектра. По положению границы собственного поглощения кристаллов (270 нм) можно судить о положении уровня переноса заряда. Энергия уровня переноса заряда данных кристаллов меньше, чем танталатов состава $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. Допуская справедливость связи края собственного поглощения, энергии уровня переноса заряда и безызлучательных потерь энергии в Та-полиэдрах, можно говорить, что эти потери больше в рассматриваемых кристаллах, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$.

На рис. 4.33 представлен спектр пропускания $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$. Спектры образцов с $x = 0.01$ —0.9 имеют аналогичный вид. Уменьшение

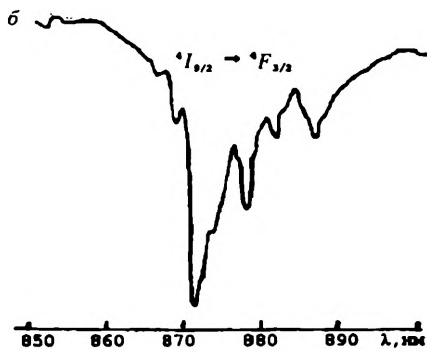
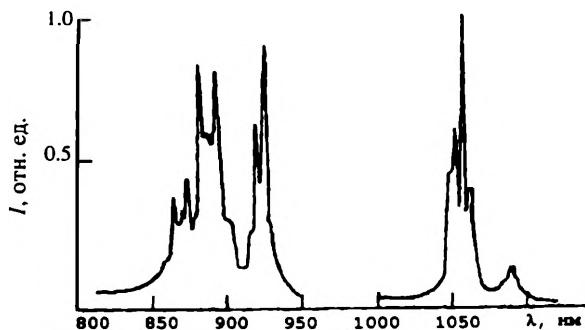


Рис. 4.30. Спектры люминесценции (а) и диффузного отражения (б) $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$

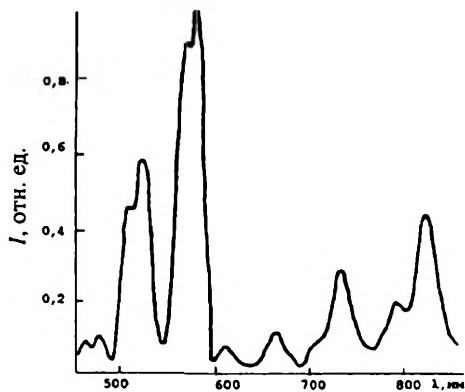


Рис. 4.31. Спектр возбуждения люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$

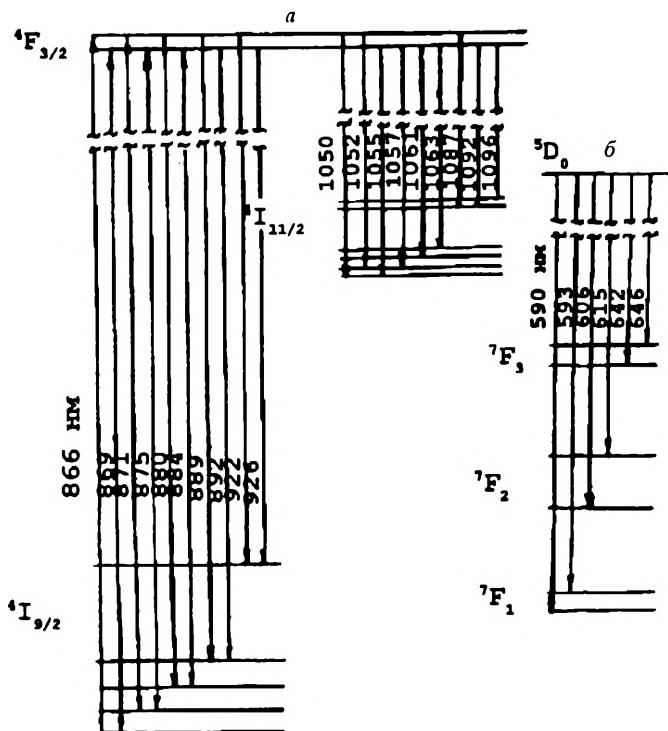


Рис. 4.32. Энергетическая структура оптических центров в $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{Nd} — a, \text{Eu} — б$)

содержания ионов неодима приводит к плавному снижению интенсивности спектральных линий. При этом их структура практически не изменяется. По спектрам пропускания определена граница фундаментального поглощения: в $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ она расположена около 4.46 эВ, а в $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ — 4.34 эВ. Таким образом, безызлучательные потери энергии возбуждения в Ta-полиэдрах будут больше в $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, чем в $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ [1, 26—28].

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Из всей концентрационной серии данных кристаллов наиболее ярко люминесцируют кристаллы $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. На рис. 4.34, а изображен спектр люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Он содержит небольшое число линий. Наиболее интенсивные — электрические дипольные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; магнитные дипольные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ имеют низкую интенсивность. Самую низкую интен-

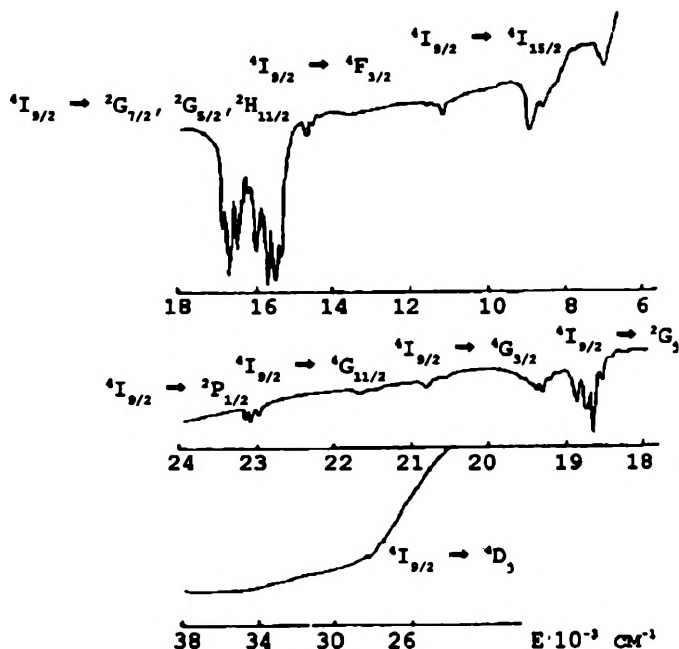


Рис. 4.33. Спектр пропускания $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$

сивность имеют переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$. На основе спектров люминесценции кристаллов, записанных при температурах 77 и 300 К, и спектра возбуждения $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 4.34, б) построена схема энергетических уровней оптических центров, образуемых ионами Eu^{3+} (см. рис. 4.32, б) [1, 29—32].

Рассмотрим электронно-дырочные процессы, происходящие в $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, при возбуждении свечения ионов Eu^{3+} электронами в импульсном и стационарном режимах. Импульсную катодолуминесценцию возбуждали электронами с энергией 200 кэВ, плотностью тока 1 А/см² и длительностью импульса 10 нс. В стационарном режиме энергия электронов составляла 5 кэВ при токе 120 мкА. На рис. 4.35, а представлен спектр импульсной катодолуминесценции (кривая 1 записана при температуре 300 К, 2 — 80 К). На рис. 4.35, б представлена зависимость длительности послесвечения от $\lambda_{\text{люм}}$. Рис. 4.36 иллюстрирует спектр стационарной катодолуминесценции при 300 К.

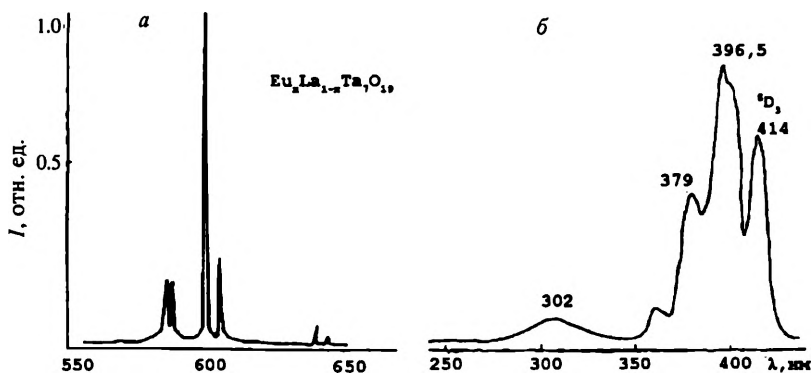


Рис. 4.34. Спектры люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ (а) и возбуждения люминесценции $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (б)

Спектр импульсной катодолуминесценции отличается от спектра стационарной фотолюминесценции. Как видно из рис. 4.35, а, возбуждение свечения ионов Eu^{3+} эффективнее при 300 К, чем при 80 К. Уменьшение светосуммы при понижении температуры кристаллов может свидетельствовать об электронно-дырочном механизме возбуждения. При 80 К уменьшается диффузия носителей заряда к центрам свечения и повышается вероятность их автолокализации.

Резкое изменение длительности послесвечения $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (затухающего по экспоненте) от 10 до 150 мкс начиная с $\lambda_{\text{люм}} = 600$ нм (рис. 4.35, б) указывает на переходы с уровня 5D_1 на компоненты терма 7F_J . Изменение энергетической структуры оптических центров обусловлено, возможно, созданием радиационных дефектов в кристаллах под воздействием импульса [33, 34].

$\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Рассмотрена рентгенолюминесценция (РЛ) танталатов, которую возбуждали квантами с энергией 35 кэВ при токе 0.5 мА [35]. Спектр РЛ состоит в основном из трех линий: высокой интенсивности 614 и средней — 593 и 625 нм. Данный спектр отличается от спектра этих же кристаллов при фотолюминесценции (ФЛ) и катодолуминесценции (КЛ). В последнем случае спектр богаче. Наиболее интенсивная полоса (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) по длине волны совпадает в спектрах ФЛ и КЛ.

Концентрационная зависимость интенсивности РЛ отличается от таковой при ФЛ, которая строго линейна (для $x = 0.1—1$). Наибольшую интенсивность имеет свечение кристаллов $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$.

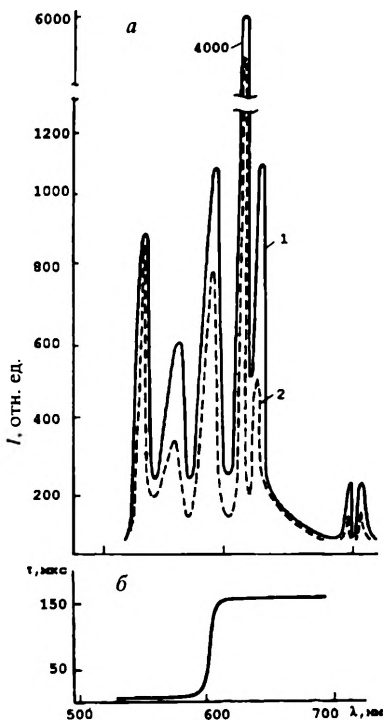


Рис. 4.35. Спектр импульсной катодолуминесценции (а) и длительности свечения ионов Eu^{3+} в $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (б)

При РЛ ход графика $I(x)$ нелинейный, имеет место возрастание интенсивности до концентрации $x = 0.5$, а затем наступает насыщение: интенсивность остается постоянной величиной. Таким образом, при РЛ концентрированных кристаллов электронно-дырочная рекомбинация как способ возбуждения ионов эффективнее, чем фотовозбуждение.

$\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики керамических образцов при фото-, рентгено- и импульсном электронном возбуждении [36]. В спектре фотолуминесценции можно выделить три группы полос ($\lambda_{\text{воз}} = 403 \text{ нм}$): 1-я — 546, 565, 567, 569, 571; 2-я — 594, 599, 602,

603, 610, 613, 614, 620; 3-я — 641, 646, 648, 654.5, 658, 661 нм и отдельная линия 706 нм. Наиболее интенсивная полоса 654.5 нм. Рассмотрение свечения концентрационной серии образцов ($x = 0-1$) выявило только один тип оптических центров, формируемых ионами Sm^{3+} . В спектре возбуждения наблюдается ряд полос: 493, 480, 463, 419, 403.6 (наиболее интенсивная), 380, 365, 349 и 275 нм (широкая). Узкие линии люминесценции соответствуют, по-видимому, переходам с метастабильного уровня $^4G_{5/2}$ на уровни $^6H_{5/2}$, $^6H_{9/2}$ и $^6H_{11/2}$. Широкая полоса в спектре возбуждения фиксирует состояние с переносом заряда (переход электрона с иона O^{2-} на 4 f -оболочку Sm^{3+}). На рис. 4.37 представлен спектр стационарной РЛ поликристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ при 77 К. При изменении x существуют небольшие концентрационные сдвиги полос.

$\text{TbTa}_{7-x}\text{Nb}_x\text{O}_{19}$. Спектр стационарной катодолуминесценции TbTaO_{19} состоит в основном из полос 492, 539 и 548 нм. При понижении температуры от 300 до 80 К интенсивности линий уменьшаются.

Рис. 4.36. Спектр стационарной катодolumинесценции $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$

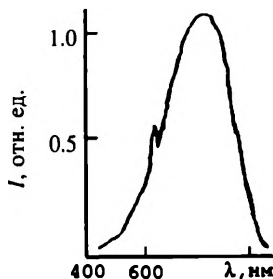
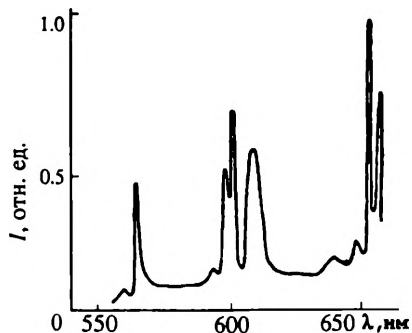
ся, что указывает на электронно-дырочный механизм возбуждения танталата. При увеличении j от 0.1 до 10 мкА/см^2 интегральная интенсивность (I) возрастает примерно в 30 раз. При увеличении ускоряющего напряжения (U) от 5 до 11 кВ ($j = 0.1 \text{ мкА/см}^2$) I возрастает более чем в 2 раза. Таким образом, увеличение энергии электронов менее эффективно для возбуждения танталата, чем увеличение плотности тока, приводящее, по-видимому, к дополнительному рождению электронно-дырочных пар.

При изменении x от 0.01 до 0.1 происходит линейное возрастание I . В диапазоне $x = 0.2 - 1$ интенсивность не изменяется ($j = 1 \text{ мкА/см}^2$, $U = 10 \text{ кВ}$). Для объяснения этого явления можно предположить, что примесь ниобия приводит к увеличению вероятности образования электронно-дырочных пар и их дальнейшей рекомбинации, при которой происходит возбуждение ионов Tb^{3+} . Другое объяснение может заключаться в изменении процессов переноса энергии возбуждения, обусловленных взаимодействием тербия с матрицей [1, 37].

$\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. В спектре стационарной рентгенолюминесценции наблюдается излучение с уровней 5D_3 и 5D_4 иона Tb^{3+} . Спектры записаны при комнатной температуре. Наиболее интенсивный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (546 и 549 нм). Средней интенсивности переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (486 и 491 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 и 590 нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). Низкую интенсивность имеют переходы $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ (максимум при 420 нм) и $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (440 нм). При увеличении концентрации тербия от $x = 0.08$ до 0.1 интенсивность свечения с уровней 5D_3 и 5D_4 возрастает. При

изменении x от 0.1 до 0.5 наблюдается концентрационное тушение люминесценции. Для сравнения: в твердых растворах оксидов сульфатов иттрия, активированных тербием, тушение наступает при меньшей концентрации последнего [38].

Рис. 4.37. Спектр рентгенолюминесценции образца $\text{Y}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ при температуре 77 К



4.1.4. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТАНТАЛАТАХ РЗЭ

Рассмотрим люминесценцию матриц кристаллофосфоров $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$, $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$, $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$, где $\text{M} = \text{Y}, \text{La}$. Образцы возбуждали в стационарном и импульсном режимах электронами, рентгеновскими квантами и УФ-светом. При температуре 300 и 80 К записаны спектры люминесценции и возбуждения, кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции (КЛ) ($E = 200 \text{ кэВ}$, $j = 1 \text{ А/см}^2$, $t_{0.5} = 15 \text{ нс}$) [39].

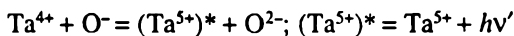
В спектре свечения $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$ при УФ-возбуждении ($x = 0$) наблюдается широкая полоса с максимумом $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 465 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{люз}}^{\text{max}} = 250 \text{ нм}$). Легирование неодимом и европием приводит к смещению полос: для неодима ($x = 0.03$) $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 480$, $\lambda_{\text{люз}}^{\text{max}} = 260 \text{ нм}$, а для европия $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 392 \text{ нм}$. В спектрах свечения $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ положение $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}}$ также зависит от концентрации неодима: при $x = 0.003$ $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 473$, а при $x = 0.015$ —464 нм. В спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ сдвиг широкой полосы коррелирует с концентрацией европия. При $x = 0$ величина $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 493$, при $x = 0.5$ —663, при $x = 1$ —724 нм.

В спектре стационарной рентгенолюминесценции $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ наряду с узкими полосами свечения Sm^{3+} обнаружена широкая полоса $\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 380 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{люз}}^{\text{max}} = 275 \text{ нм}$). В спектре YT_7O_{19} наблюдаются полосы 335 и 500 нм. При понижении температуры образцов от 300 до 80 К интенсивность полос увеличивается, а максимум сдвигается соответственно до 325 и 460 нм. На кривой затухания импульсной КЛ в полосах 335 и 500 нм отмечаются два компонента: быстрый и медленный. Амплитуда импульсов свечения в полосе 500 нм примерно в 4 раза больше, чем в полосе 335 нм, а начальная амплитуда медленного компонента, наоборот, в 5 раз меньше. Через 49 мкс после возбуждения интенсивность импульсов в обеих полосах выравнивается.

Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать предположение, что в танталатах РЗЭ происходят процессы переноса заряда в Та-полиэдрах с последующим возбуждением ионов Ta^{5+} и их люминесценцией. Нестабильность иона O^{2-} приводит к фотохимической реакции



При обратном переносе заряда происходят возбуждение тантала и его люминесценция:



При электронном возбуждении возможны следующие реакции:

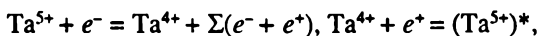
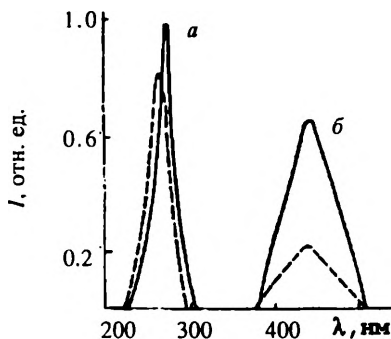


Рис. 4.38. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) матрицы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$.

— сплошная кривая — 0.03, штриховая — 0



где e^- — электрон, e^+ — дырка, $h\nu$ — фотон. Затем происходит люминесценция тантала. Быстрые компоненты в кинетике свечения позволяют, по-видимому, оценить время жизни ионов Ta^{5+} в возбужденном состоянии. Это время меньше 25 нс. Медленные компоненты характеризуют инерционные процессы, обусловленные диффузией электронов и дырок к центрам свечения. В поликристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ наряду с октаэдрами TaO_6 формируются, видимо, тетраэдры TaO_4 . Спектры излучения и возбуждения этих поликристаллов не перекрываются (рис. 4.38). Следовательно, взаимодействие TaO_4 - и TaO_6 -полиэдров носит обменный характер, а их взаимодействие с неодимом — мультипольный из-за совпадения полос поглощения Nd^{3+} и излучения матрицы. Энергия уровня переноса заряда в LaTaO_4 меньше, чем в NdTaO_4 , а безызлучательные потери больше. Из спектров возбуждения следует, что в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ этот уровень расположен ниже, чем в LaTaO_4 . По-видимому, стабильность ионов O^{2-} понижается при введении неодима и для удаления электрона из O^{2-} требуется меньше энергии. Отсюда следует, что безызлучательные потери в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ больше, чем в LaTaO_4 .

Тетраэдры TaO_4 являются эффективными люминесцентными группами. При повышении их концентрации интенсивность свечения матрицы (480 нм) возрастает. Однако после $x = 0.03$ она уменьшается и начиная с $x = 0.1$ остается практически постоянной. Это обусловлено, вероятно, нарастанием безызлучательных потерь в диапазоне $x = 0.03$ —0.1 и их неизменностью при $x > 0.1$.

4.2. ТРОЙНЫЕ ОКСИДЫ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

Рассмотрим спектрально-люминесцентные свойства кристаллофосфоров состава MR_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$; $\text{R} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{LaTaB}_2\text{O}_7, \text{La}_4\text{VBO}_{10}$, содержащих ионы РЗЭ [40].

Рассмотрим спектры люминесценции, возбуждения и диффузного отражения новых соединений со сложными анионами. На рис. 4.39 представлены спектрально-люминесцентные характеристики образцов MTa_2VO_9 и MnNb_2VO_9 , где $\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$. В спектре фотолюминесценции наряду с широкой полосой с максимумом при 470 нм наблюдается система узких интенсивных линий. При $T = 77 \text{ K}$ они отсутствуют. Нагревание образцов до $T \approx 400 \text{ K}$ приводит к температурному гашению широкой полосы. Интенсивность узких линий, наоборот, возрастает. Аналогичными свойствами обладают кристаллы LaTa_2VO_9 . Однако интенсивность узких полос примерно в 7 раз меньше, чем для ванадатотанталата иттрия. Широкая полоса свечения обусловлена, вероятно, процессами переноса заряда в полиэдрах решетки, сформированных ионами V^{5+} .

Спектр возбуждения состоит из двух полос — 320 и 365 нм, первая совпадает с полосой переноса заряда в тетраэдрах VO_4 [41] и интенсивнее второй примерно в 10 раз. В этих полосах возбуждаются и широкие, и узкие линии свечения. Для спектра диффузного отражения характерно наличие полос около 500, 370—380, 325, 270 и 215 нм, которые сливаясь образуют одну широкую полосу.

Рассмотрим люминесценцию твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Nd}$. Катодолюминесценция $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$ имеет почти такой же спектральный состав, как и фотолюминесценция поликристаллов YTa_2VO_9 . На фоне широкой полосы наблюдается серия сравнительно узких линий, число которых больше, чем в спектре фотолюминесценции. Это обусловлено, вероятно, проявлением малоинтенсивных полос. Таким образом, характерный спектр свечения ионов Eu^{3+} не возбуждается.

В табл. 4.4 и 4.5 представлены характеристики спектров катодолюминесценции $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$. Неуказанные интенсивности составляют менее 5 %. Спектральный состав излучения твердого раствора $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$ почти такой же, как твердого раствора $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$. Соотношения интенсивностей линий в спектрах также близки как у этих твердых растворов, так и у индивидуального соединения YTa_2VO_9 . Из табл. 4.4 видно, что время релаксации излучения в полосах 626.1—593.6 нм составляет 220 мкс, а в полосах 651.4, 647.7 и 571.6—467.3 нм — менее 10 мкс. С повышением концентрации европия происходит уменьшение τ , что вызвано, по-видимому, процессами концентрационного тушения. При изменении x спектральный состав излучения не изменяется. Это указывает на одноцентровую природу свечения.



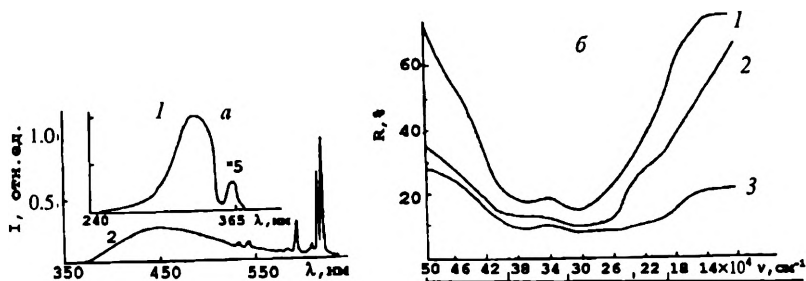


Рис. 4.39. Спектрально-люминесцентные характеристики MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 при температуре 300 К:
 а — спектры возбуждения (1) и фотолюминесценции (2) YT_2VO_9 , б — спектры диффузного отражения YT_2VO_9 (1), GdT_2VO_9 (2) и YNb_2VO_9 (3)

Время релаксации излучения в полосах 707.0, 701.4 и 619.6, 616.1 нм равно 300 мкс, а в полосах 536.4 — менее 20 мкс (см. табл. 4.5). При этом при изменении концентрации тербия время релаксации не изменяется. Заметим также, что время релаксации излучения с длиной волны 619.4 и 616.0 нм (образцы $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ta}_2\text{VO}_9$) и 619.6 и 616.1 нм (образцы $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$) составляет 200 и 300 мкс соответственно. При этом это излучение обусловлено переходами, вероятно, в оптических центрах одинаковой природы, с одних и тех же уровней, но в разных твердых растворах. Излучение ионов Tb^{3+} , как и Eu^{3+} , не наблюдается. Однако европий и тербий влияют на излучение оптических центров [42]. В спектре фотолюминесценции поликристаллов $\text{Y}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ наблюдается только излучение ионов Nd^{3+} . Для переходов $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ имеют место следующие линии: 1046, 1051, 1056 (наиболее интенсивная) и 1062 нм.

При рентгеновском возбуждении ($U = 40$ кВ, $I = 0.4$ мкА) люминесценции поликристаллов $\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_2\text{VO}_9$ в спектре присутствует группа линий излучения с длинами волн практически такими же, как при фотолюминесценции кристаллов YT_2VO_9 . По-видимому, при рентгенолюминесценции возбуждаются те же оптические центры, что и при катодолюминесценции.

По данным ЭПР, во всех исследуемых образцах MR_2VO_9 ($M = \text{Y, La, Sc, R} = \text{Ta, Nb}$) наблюдаются сигналы, центр тяжести которых соответствует g -фактору, равному 1.96—1.97. Количество парамагнитных центров (ПЦ) зависит от катиона и возрастает в ряду $\text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Sc}$ практически одинаково для танталатов и ниобатов (табл. 4.6) [43].

Таблица 4.4

Время релаксации излучения(τ) поликристаллов $Y_{1-x}Eu_xTa_2VO_9$, мкс

λ , нм	I , отн. ед.	x			
		0.01	0.05	0.1	0.5
651.4	—	10	—	—	—
647.7	—	10	—	—	—
626.1	—	220	200	120	10
619.4	1.00	220	200	120	10
616.0	0.56	220	—	—	—
609.3	—	220	—	—	—
594.5	0.27	220	—	—	—
593.6	0.15	220	—	—	—
587.1	0.06	10	<10	<10	<10
584.7	—	—	—	—	—
571.6	—	10	—	—	—
563.5	—	10	—	—	—
555.5	—	10	—	—	—
544.0	—	10	—	—	—
538.6	0.06	10	<10	<10	<10
538.0	0.05	10	—	—	—
511.7	—	10	—	—	—
491.5	—	10	—	—	—
470.5	—	10	—	—	—
467.3	—	10	—	—	—

Примечание. Пропущенные значения τ не измерены по техническим причинам (здесь и в табл. 4.5).

Таблица 4.5

Время релаксации излучения поликристаллов $Y_{1-x}Tb_xTa_2VO_9$, мкс

λ , нм	I , отн. ед.	x		
		0.01	0.05	0.1
707.0	—	300	300	300
701.4	—	300	300	300
653.4	—	—	—	—
649.2	—	—	—	—
619.6	1.00	300	300	300
616.1	0.59	300	300	300
609.7	—	—	—	—
594.2	0.26	—	—	—
592.8	0.09	—	—	—
586.3	—	—	—	—
536.4	—	<20	<20	<20
535.0	—	—	—	—
544.9	—	—	—	—

Относительная интегральная интенсивность спектров ЭПР соединений MR_2VO_9 ($M = \text{Y, La, Sc}$; $R = \text{Ta, Nb}$), отн. ед.

Образец	После синтеза	После отжига в кислороде	Образец	После синтеза	После отжига в кислороде
YNb_2VO_9	5	—	LaTa_2VO_9	10	5
YTa_2VO_9	5	—	ScNb_2VO_9	30	—
LaNb_2VO_9	10	—	ScTa_2VO_9	30	30

Разрешение наблюдаемых сигналов не зависит от температуры, но сильно зависит от состава, однако степень разрешения не коррелирует с количеством ПЦ в образце. Наилучшее разрешение зафиксировано для образцов 1 и 4 (рис. 4.40). Наблюдаемые спектры характерны для ионов ванадия (IV) в аксиально-искаженном кристаллическом поле. Сверхтонкая структура (СТС) обусловлена взаимодействием d^1 -электрона ванадия (IV) с собственным ядром ($I = 7/2$). Регистрируемые сигналы описываются аксиальным спин-гамильтонианом с параметрами $g_{\perp} = 1.984$; $A_{\perp} = 58$ Гс; $g_{\parallel} = 1.915$; $A_{\parallel} = 173$ Гс. Эти значения близки не к иону ванадила [45], а к параметрам спин-гамильтониана для кристаллического орторомбического V_2O_5 , что предполагает существование квадратной бипирамиды V_2O_5 с очень короткой ($V = \text{O}$ (1.58 Å)) — связью вдоль оси z [44].

В спектрах ЭПР СТС смазывается при значительном электрон-электронном взаимодействии, которое приводит к уширению отдельных компонентов структуры и ее исчезновению. Это взаимодействие, как правило, диполь-дипольное, является быстроубывающей функцией расстояния и значительно возрастает с увеличением концентрации ПЦ [46]. Отсутствие связи между степенью разрешения и числом ПЦ позволяет предположить, что ионы V^{4+} находятся, по крайней мере, в двух неэквивалентных позициях: одна — в магнитном окружении и дает хорошо разрешенную СТС, другая предполагает существование двух и более расположенных рядом ионов V^{4+} , взаимодействие d^1 -электронов которых приводит к одностороннему широкому сигналу резонанса. Наложение этих двух линий и дает наблюдаемый спектр.

Отжиг образцов в атмосфере кислорода должен был привести к уменьшению числа ионов V^{4+} и улучшению разрешения. Такой отжиг (при температуре 1200 °С в течение 4 ч) был проведен для двух образцов ScTa_2VO_9 (с наихудшим разрешением) и LaTa_2VO_9 (обладающих наиболее разрешенной СТС). Однако эксперимент не дал ожидаемого результата. Спектр ЭПР ScTa_2VO_9 (рис. 4.41) после от-

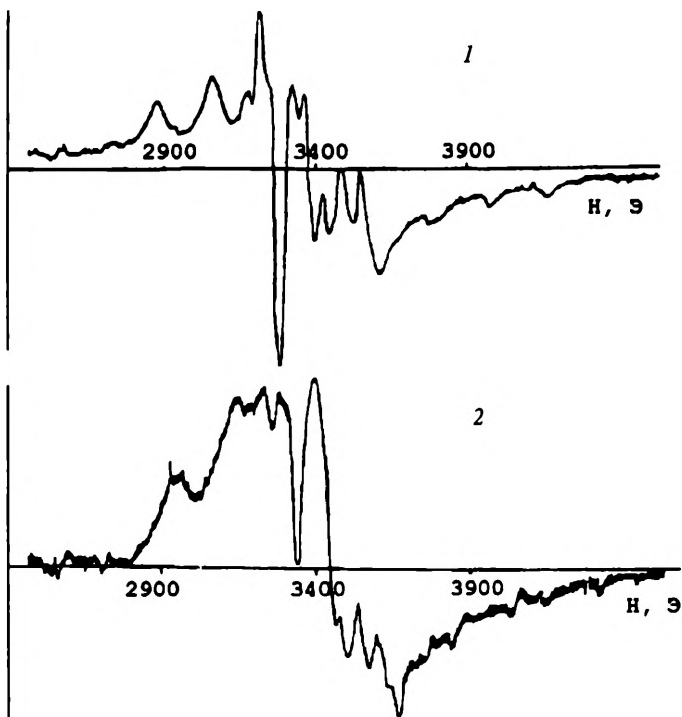


Рис. 4.40. Спектры ЭПР LaTa_2VO_9 , записанные до отжига (1) и после него в атмосфере кислорода (2) и снятые при температуре 300 К

жиг не изменился, осталось постоянным и число ПЦ (см. табл. 4.6). В спектре ЭПР LaTa_2VO_9 (см. рис. 4.40) СТС заметно смазалась, хотя количество ПЦ упало в 2 раза. Таким образом, можно сделать вывод, что ионы ванадия, находящиеся в диамагнитном окружении, восстанавливаются более быстро, чем ионы ванадия, связанные диполь-дипольным взаимодействием.

Как видно из табл. 4.6, число ПЦ возрастает в ряду YTa_2VO_9 , LaTa_2VO_9 , ScTa_2VO_9 . В этом же ряду соединений интенсивность узкополосного свечения уменьшается от максимального значения до нуля. По-видимому, здесь имеет место эффект концентрационного тушения люминесценции оптических центров. Кроме того, на число ПЦ влияет только металл катионной подрешетки (Y, La, Sc), поскольку для пары ниобатов и танталатов с одинаковым катионом число ПЦ одно и то же.

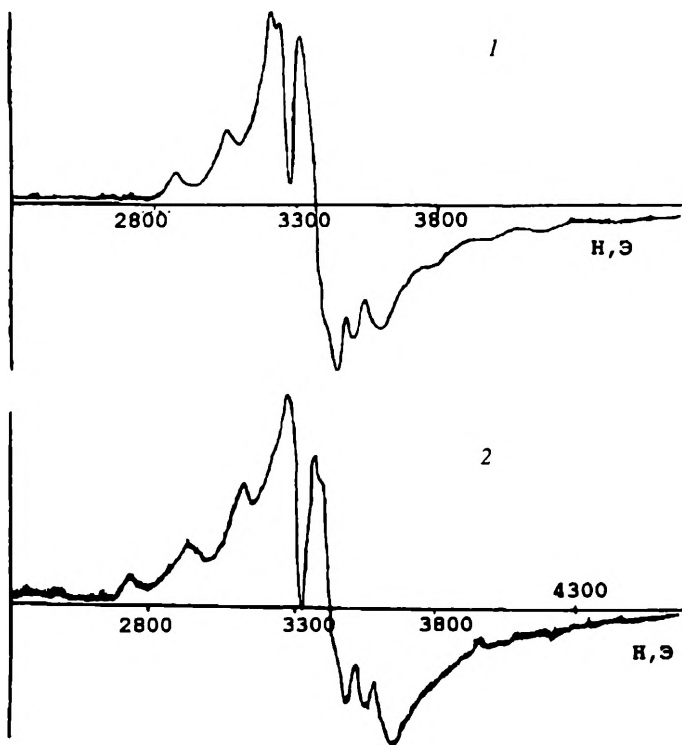


Рис. 4.41. Спектры ЭПР ScTa_2VO_9 , записанные до отжига (1) и после него в атмосфере кислорода (2) и снятые при температуре 300 К

Стабилизированные свободные радикалы. Согласно спектрально-люминесцентным измерениям, наблюдается узкополосная люминесценция рассматриваемых твердых растворов. Среди переходов металлов группы железа узкополосная люминесценция, обусловленная интерконфигурационными переходами, известна у ионов Gr^{3+} . В спектрах ионов с одним $3d$ -электроном нет узких линий из-за того, что уровни имеют одну мультиплетность и, следовательно, нет запрещенных по спину переходов.

В кристаллах со сложными анионами естественно предположить, что узкополосное свечение обусловлено ионами V^{4+} (d^1), которые надежно идентифицируются по спектрам ЭПР. Эти ионы имеют короткую связь $\text{V}^{4+}-\text{O}$, поэтому образуют с кислородом комплексы. Логично предположить, что эти комплексы — свобод-

ные радикалы типа VO_4^+ . Такие радикалы образуются в результате твердофазной химической реакции при синтезе кристаллов и стабилизируются кристаллической решеткой. Известно образование свободных радикалов в твердом теле под воздействием высоких температур в ходе химической реакции [47]. При формировании соединений MR_2VO_9 , по-видимому, происходит захват электрона согласно реакции $\text{V}^{5+}\text{O}_4^{3-} + e^- = \text{V}^{4+}\text{O}_4^{4-}$. При этом компенсация заряда может осуществляться согласно уравнению $2\text{V}^{4+} = \text{V}^{5+} + \text{M}^{3+}$ или $2\text{V}^{4+} = \text{R}^{5+} + \text{M}^{3+}$. Таким образом, общую формулу можно записать в виде $\text{MR}_2\text{V}_x^{4+}\text{V}_{1-x}^{5+}\text{O}_{9-6x}$.

Определим, какой электронной структурой обладает радикал VO_4^+ . Для этого рассчитаем число электронов в радикале. Электронная конфигурация атома ванадия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, а кислорода — $1s^2 2s^2 2p^4$. Число внешних электронов в атоме ванадия — $3d^3 4s^2$, т. е. 5 электронов, а в атоме кислорода — 6 ($2s^2 2p^4$). Анион VO_4^{3-} имеет $5 + 4 \cdot 6 + 3 = 32$ электрона. Захватив один электрон, этот анион превращается в радикал VO_4^+ , имеющий 33 электрона. Как известно [48], радикал RO_4^+ , относящийся к типу, содержащему 33 электрона, обладает большой сверхтонкой структурой. Последовательность и тип молекулярных орбиталей для всех RO_4^+ одинаковы. Концентрация стабилизированных радикалов не может быть больше, в зависимости от структуры кристаллической решетки, 10—14 % [47]. В радикале AV_4^{33} 33-й электрон заселяет антисвязывающую орбиталь, образующуюся при расщеплении нижней $4t_2^*$ -орбитали и состоящей в основном из sp^n -орбиталей атома A [48].

Проанализируем природу оптических спектров соединений со сложными анионами на примере спектров поликристаллов YTa_2VO_9 . Будем опираться на данные ЯМР, согласно которым в этих соединениях присутствуют практически правильные тетраэдры VO_4 . Кроме того, по данным колебательной спектроскопии, имеются группы TaO_6 . Исходя из спектров люминесценции, возбуждения и диффузного отражения этих образцов можно заключить, что спектральный состав определяется оптически активными группами VO_4^+ , VO_4^{3-} (тетраэдры VO_4) и TaO_6 . Полоса 325 нм, вероятно, обусловлена переходом $t_1 \rightarrow 2e$, а полоса 270 нм — переходом $3t_2 \rightarrow 2e$ в группах VO_4^{3-} . Эта интерпретация полос основывается на отнесении близких по длинам волн полос группы VO_4^{3-} в YVO_4 [41]. Широкая полоса люминесценции с максимумом примерно 470 нм, вероятно, соответствует свечению групп VO_4^{3-} (как и в MVO_4 [41]). При этом стоксовый сдвиг составляет 145 нм. Полосу при 215 нм в спектре диффузного отражения отнесем к по-



глощению в группах TaO_6 , точно так же, как интерпретируется спектр диффузного отражения в $YTaO_4$ [49], где имеются группы TaO_4 . Спектрально-люминесцентные характеристики TaO_6 и TaO_4 отличаются не сильно [25].

Полосы в спектрах диффузного отражения около 370 и 500 нм отнесем к поглощению свободных радикалов $VO_4^{\cdot-}$. В спектре возбуждения узкополосной люминесценции этим центрам, по-видимому, соответствуют полосы при 320 и 365 нм (см. рис. 4.39).

Можно сказать, что благодаря температурным зависимостям узко- и широкополосного свечения, состояние с переносом заряда в тетраэдрах VO_4^{3-} тесно связано колебаниями решетки с состоянием молекулярных орбиталей в группах VO_4^{4-} . При повышении температуры образцов от 77 до 300 К уменьшается интенсивность широкой полосы (VO_4^{3-}) и возрастает — узких (VO_4^{4-}). Аналогичное явление наблюдалось для ряда других объектов и объяснено смешиванием состояний колебаниями решетки [50, 51]. Состояние с полосой поглощения 500 нм является, по-видимому, безызлучательным. В пользу этого говорит существование только двух значений длительности люминесценции узких полос, измеренных в образцах $Y_{1-x}Ln_xTa_2VO_9$. Это пары 220 и 10, 300 и 20 мкс (см. табл. 4.4 и 4.5).

На рис. 4.42 представлены схемы уровней оптических центров в поликристаллах YTa_2VO_9 . Переходы с уровней с энергией 31250 и 27397 cm^{-1} построены также с учетом больцмановского распределения при изменении температуры образцов. Взаимодействие состояний центров VO_4^{4-} и VO_4^{3-} , осуществляемое колебаниями решетки, отмечено волнистыми стрелками. Некоторые безызлучательные переходы также показаны волнистыми стрелками.

Как сказано выше, в твердых растворах не наблюдается свечение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Но с увеличением концентрации первых происходит уменьшение длительности узкополосной люминесценции комплексов VO_4^{4-} . Высшие возбужденные состояния ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} с энергией примерно 31000 cm^{-1} близки по энергии к возбужденному состоянию центров VO_4^{3-} и VO_4^{4-} (см. рис. 4.42, схемы 2, 3). Релаксация высших возбужденных состояний ионов Eu^{3+} посредством взаимодействия с состоянием переноса заряда — известное явление для оксисульфидов [52]. Вероятно, в нашем случае происходит аналогичное явление для европия и тербия. При этом еще и уменьшается длительность люминесценции радикалов $VO_4^{\cdot-}$ в $Y_{1-x}Eu_xTa_2VO_9$, вероятно, за счет усиливающегося взаимодействия при увеличении x ионов Eu^{3+} с центрами VO_4^{3-} и VO_4^{4-} и дополнительным рассеянием энергии возбуждения решеткой твердых растворов [53].

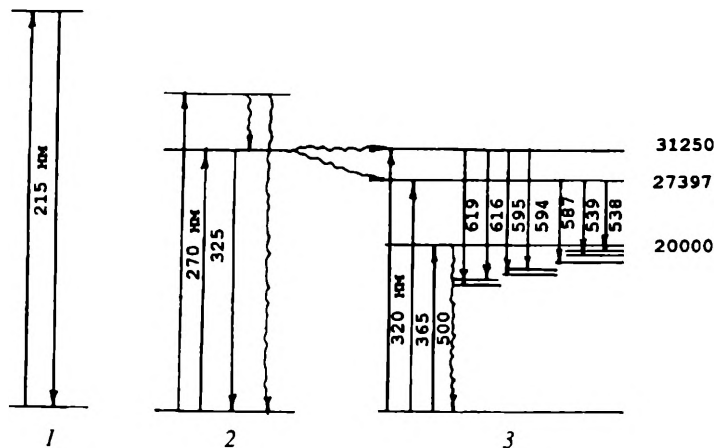


Рис. 4.42. Энергетическая структура оптических центров в YTa_2VO_9 :
1 — центр TaO_6 , 2 — VO_4^{3-} , 3 — VO_4^{4-}

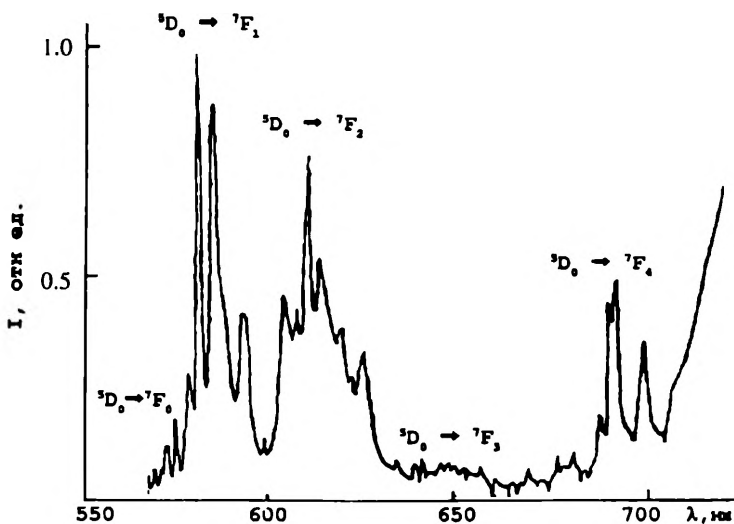


Рис. 4.43. Спектр люминесценции $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{TaB}_2\text{O}_7$

На рис. 4.43 изображен спектр люминесценции образца $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{TaB}_2\text{O}_7$ при возбуждении светом с длиной волны 365 нм. Спектры других образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ аналогичны приведенному. Для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (полосы 577, 578, 580 нм) видны три линии, для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (586.7; 584.1; 590.1; 598 нм) — четыре неоднородно уширенные линии, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (602; 609; 612.7; 615.3; 618.3; 629.3 нм) — шесть интенсивных и две средней интенсивности линии, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ — группа малоинтенсивных полос, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (694 и 702.5 нм) — две расщепленные полосы. С увеличением x от 0.01 до 0.1 происходит некоторое перераспределение интенсивностей линий: возрастает вклад перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Наличие трех полос, соответствующих синглетному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, позволяет предположить по крайней мере три типа активаторных центров, формируемых ионами европия. На полиптипию центров указывает также количество полос в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, которое больше теоретически возможного. Поскольку разрешен электрический дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, кристаллографические позиции Eu^{3+} не совпадают с центром симметрии. Отметим, что в спектре диффузного отражения образца $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{TaB}_2\text{O}_7$ выделяется широкая полоса при 250 нм, которая обусловлена, вероятно, процессами переноса заряда в матрице [54].

Для уточнения числа оптических центров изучены спектрально-кинетические характеристики. Изменения в спектрах люминесценции, регистрируемых через различное время Δt после прекращения импульса возбуждения ($\lambda_{\text{воз}} = 265$ или 532 нм, $\tau_{\text{имп}} = 8$ —15 нс), показывает, что излучение обусловлено наличием трех типов центров (“a”, “b”, “c”). Доминирующие в спектре линии с $\lambda = 586.4$; 590.2 нм связаны с центром “a”, характеризующимся сравнительно высокой точечной симметрией. Вклад этих линий в общую эффективность свечения возрастает при увеличении Δt . Кинетика люминесценции центров “a” экспоненциальная с постоянной времени $\tau = 2.9$ мс, тогда как для центров “b” ($\lambda = 577.5$; 589.0 нм) существенно меньше: $\tau = 0.8$ мс. Линия с $\lambda = 592.3$ нм принадлежит центру “c”, для которого $\tau = 1.9$ мс. Заметим также, что в спектре люминесценции неактивированных образцов наблюдается широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм, связанная с люминесценцией танталатных групп TaO_n (перенос заряда $2p \rightarrow nd$). Интенсивность этой полосы уменьшается при введении ионов Ln^{3+} . Спектральное положение максимума этой полосы близко к наблюдавшемуся для $\text{La}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ [55] и $\text{M}'\text{-LnTaO}_4$. Кристаллы $\text{La}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ содержат сочле-

ненные цепи TaO_5 -групп, тогда как в танталатах иттрия и лютеция M' -модификации координационное число Ta равно 6. В спектре стационарной рентгенолюминесценции LaTaB_2O_7 (возбуждение излучением CuK_α) наблюдается полоса с максимумом 340 ± 10 нм, занимающая интервал частот примерно от 280 до 490 нм. Такой же спектр рентгенолюминесценции имеют поликристаллы M' - YTaO_4 . Это свечение приписывается TaO_4 -центрам [56]. Поэтому разумно предположить, что в структуре LaTaB_2O_7 имеются тетраэдры TaO_4 . Однако литературные данные по собственной люминесценции танталатов не позволяют сделать вывод о характере влияния координации Ta на положение λ_{max} и на основании этого оценить вид групп TaO_n в LaTaB_2O_7 . В то же время, как и в случае соединений MTa_2VO_9 , за полосы собственного свечения ответственны отдельные простые группы ионов, а не сложные анионные образования.

Для выяснения распределения ионов Ln^{3+} в решетке твердого раствора рассмотрены спектрально-кинетические закономерности люминесценции ионов Sm^{3+} (см. гл. 5). Этот ион имеет большую вероятность тушащих взаимодействий, а миграционное взаимодействие между ионами практически отсутствует [57]. В спектре свечения $\text{La}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{TaB}_2\text{O}_7$ можно выделить три группы полос, соответствующих переходам с уровня $^4G_{5/2}$ на уровни 5H_J . Основные полосы следующие: 561.7; 565.6; 580; 591.7; 596.8; 601.5; 609.5; 630; 650; 670 нм. При изменении x новых линий в спектре не обнаружено.

Спектр рентгенолюминесценции образцов, активированных европием, практически совпадает со спектром фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ. При катодовозбуждении его характер не изменяется, а эффективность катодOLUMИНЕСЦЕНЦИИ образца $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{TaB}_2\text{O}_7$ составляет 17—20 % от эффективности свечения промышленного люминофора К-77 ($\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$).

4.2.3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{VBO}_{10}$

На рис. 4.44 приведены спектры люминесценции и диффузного отражения поликристаллов $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ [58, 59]. Последний представляет собой широкую полосу с максимумом поглощения в области 220—280 нм и близок к характерным спектрам ортованадатов элементов III группы. Известно, что широкие полосы поглощения ванадатов в области 220—360 нм связаны с переносом заряда внутри групп $\text{VO}_4 : 02p \rightarrow 3d$ [60, 61]. Спектр собственной люминесценции $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ при $T = 80$ К имеет вид широкой малоинтенсивной полосы

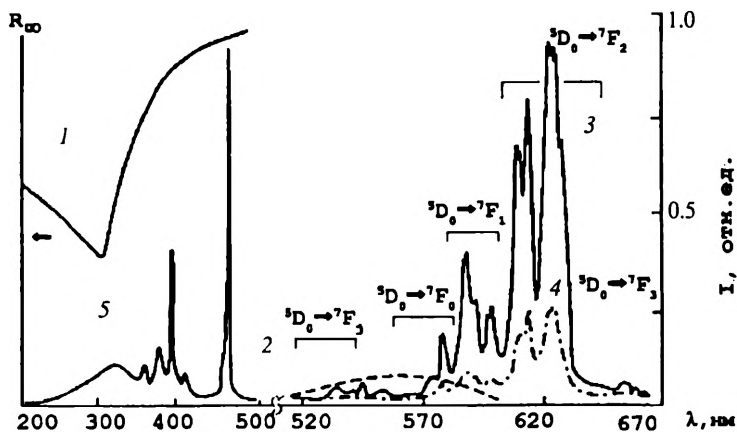


Рис. 4.44. Спектры диффузного отражения (1), люминесценции (2—4) и возбуждения (5) $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ (1, 2), $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_4\text{VBO}_{10}$ (3—5) при температурах 80 (2, 3) и 300 К (1, 4, 5).

$\lambda_{\text{в}} = 337 \text{ нм}$ (2—4), $\lambda_{\text{л}} = 615,9 \text{ нм}$ (5)

в области 500—630 нм, спектр возбуждения которой соответствует поглощению ванадат-ионов. Согласно [61, 62], указанная полоса может быть интерпретирована как люминесценция с триплетного уровня $^3T_2(^3T_1)$ групп VO_4 . При повышении температуры интенсивность люминесценции резко уменьшается, так что при $T > 150 \text{ К}$ не удастся ее зарегистрировать. Известно, что значения величины стоксового сдвига δ и температуры тушения собственной люминесценции T_m существенно варьируются в ряду ванадатов элементов II—III групп. Аналогичная ситуация: $\delta > 14000 \text{ см}^{-1}$, сравнительно малое T_m ($< 100 \text{ К}$) — имеет место в случае AlVO_4 , InVO_4 [63, 64], что связывается с особенностями структуры этих ванадатов. Блассе [63] объяснил стоксов сдвиг люминесценции AlVO_4 возможной “нежесткостью” окружения ванадатных групп. Такая “нежесткость” подтверждается тем фактом, что модификация AlVO_4 , полученная при высоком давлении, имеет плотность, на 30 % большую, чем AlVO_4 , синтезированный при нормальных условиях. Для соединений с разнотипными оксидными анионами и существующих в областях, обогащенных оксидом металла, такая ситуация не является чем-то удивительным.

На рис. 4.44 представлены также спектры люминесценции и возбуждения Eu^{3+} в $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$. Помимо узких полос, связанных с 4f-переходами, в спектре наблюдается широкая полоса, интерпретиру-

емая как полоса переноса заряда (ППЗ) от ионов кислорода (не обязательно входящих в состав ванадат-иона) к европию. В спектре диффузного отражения она перекрывается более мощной полосой поглощения ванадатных групп. Эффективность люминесценции Eu^{3+} с уровня 5D_0 при возбуждении в области этой полосы невысока даже при $T = 80$ К. С повышением температуры до 300 К интегральная интенсивность люминесценции уменьшается более чем в 3 раза.

Для интерпретации температурного тушения люминесценции привлекалось несколько моделей. В [65] температурное тушение люминесценции описывается в рамках модели конфигурационных координат безызлучательными переходами через полосу переноса заряда по схеме



Такая схема хорошо объясняет уменьшение квантового выхода люминесценции с уровней 5D_J европия при небольших температурах в LaAlO_3 [65], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ [66] расположением ППЗ в области сравнительно малых энергий, $\lambda = 315$ и 340 нм соответственно. Ридель [67] интерпретировал наблюдаемые зависимости выхода люминесценции с уровня 5D_0 от температуры в Y_2O_3 , LaBO_3 и ScBO_3 при ее возбуждении в области ППЗ передачей энергии к матрице. На наш взгляд, именно такая ситуация реализуется в случае $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$, поскольку температурное тушение люминесценции Eu^{3+} , в отличие от LaAlO_3 и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$, происходит уже при $T = 150\text{—}200$ К. В этом случае тушение люминесценции европия может происходить благодаря фотоионизации, т. е. за счет промотирования электрона возбужденного иона европия в зону проводимости либо за счет переноса электрона к ближайшим соседям, например к VO_4 . В принципе нет разницы между этими моделями.

В спектре люминесценции $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{VBO}_{10}$ доминирует переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Количество линий в области этого перехода превышает максимально возможное для одного типа центров свечения. Предположение о наличии нескольких типов центров свечения подтверждается также перераспределением относительных интенсивностей отдельных линий в спектре при изменении температуры (см. рис. 4.44) или длины волны возбуждения. Обращает на себя внимание существенное уширение ряда штарковских компонентов переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, что может быть связано с некоторой неупорядоченностью структуры, характерной для поликристаллических образцов и особенно для соединений со смешанными оксидными анионами [68—70]. Хотя полученных результатов и недостаточно для построения надежной схемы штарковских расщеплений Eu^{3+} и $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$, они позво-

ляют дать общую характеристику центров. Так, центр "а" имеет интенсивную линию в области 616.1 нм, излучение в области 589—591 нм (переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) отсутствует. В спектре центра "b" существенно доминирует линия с $\lambda = 625.7$ нм, а вклад в общую интенсивность люминесценции перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ по сравнению с центром "а" мал. Высокая относительная интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ свидетельствует о сравнительно большой величине нечетных компонентов кристаллического поля для этого центра. Наличие излучения в области $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и доминация в спектре переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ позволяют заключить, что точечная симметрия обоих центров ниже инверсной. Заметим также, что излучение с уровня 5D_1 даже при низких температурах в боратных матрицах, обладающих протяженным фононным спектром, как правило, потушено вследствие эффективной многофононной безызлучательной релаксации. Для $(La_{1-x}Eu_x)_4VBO_{10}$ излучение с уровня 5D_1 наблюдается даже при $T > 300$ К.

В простейшей трехуровневой схеме при селективном возбуждении уровня $3(^5D_1)$ кинетические уравнения баланса имеют вид:

для уровня 5D_0

$$dn_3/dt = -(\gamma_{31} + \gamma_{32} + W_{32})n_3, \quad (4.7)$$

для уровня 5D_0

$$dn_2/dt = (W_{32} + \gamma_{32})n_3 - (\gamma_{21} - W_{21})n_2, \quad (4.8)$$

где n_i — заселенность i -го уровня; γ_{ij} — скорость спонтанных излучательных переходов; W_{ij} — скорости безызлучательной многофононной релаксации.

В случае мгновенного возбуждения ($\Delta t_{\text{мгн}} \ll 1/\gamma_{13} \ll 1/\gamma_{12}$) решение системы имеет вид

$$n_3 = n_{30}e^{-\gamma_3 t}; \quad (4.9)$$

$$n_2 = \frac{n_{30}(\gamma_{32} + W_{32})}{\gamma_2 - \gamma_3} (e^{-\gamma_3 t} - e^{-\gamma_2 t}), \quad (4.10)$$

где γ_3 — скорость спонтанного распада уровня 3: $\gamma_3 = \gamma_{31} + W_{32}$.

Кривая 2 (рис. 4.45) имеет максимум при

$$t_{\text{max}} = \frac{1}{\gamma_3 - \gamma_2} \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \quad (4.11)$$

При стационарном возбуждении уровня 3 отношение интенсивностей люминесценции с уровней описывается выражением:

$$I_3/I_2 = \gamma_{31}/W_{32}. \quad (4.12)$$

На рис. 4.45 представлены также кривые затухания люминесценции с уровней 5D_1 и 5D_0 центра "а" при $T = 80$ и 300 К. Люминесценция с уровня 5D_1 является экспоненциальной с $\tau_0 = 52$ и 40 мкс соответственно. Начальная стадия кинетики люминесценции с уровня 5D_0 является неэкспоненциальной, при этом ее протяженность существенно зависит от температуры.

Из анализа кинетики люминесценции с уровнями 5D_0 и 5D_1 (выражения (4.9)—(4.11)) найдены времена жизни этих уровней при $T = 80—350$ К для обоих центров (рис. 4.46), а также значения скорости безызлучательной релаксации W_{32} . Она оказалась равна $2 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ для центра "а" и около $3.3 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ для центра "б" при $T = 80$ К. Полученные цифры несколько превышают значения этого параметра для $YAlO_3$ [71], $YAsO_4$ [72], $NaGdTlO_4$ [73] — $(1.3—1.5)10^4$ с $^{-1}$ при $T = 80$ К и YVO_4 — $2 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ при $T = 4$ К [72] и существенно меньше по сравнению с боратыми матрицами [74]. Такая ситуация может быть связана с тем, что боратные анионы либо не входят в ближайшее окружение металла, либо, как в $LaBGeO_5$ [70], формируют "жесткие" цепочки со сравнительно малым эффективным зарядом на атомах кислорода. Это может обуславливать малый вклад данного фрагмента кристаллической решетки в процессы многофононной безызлучательной релаксации.

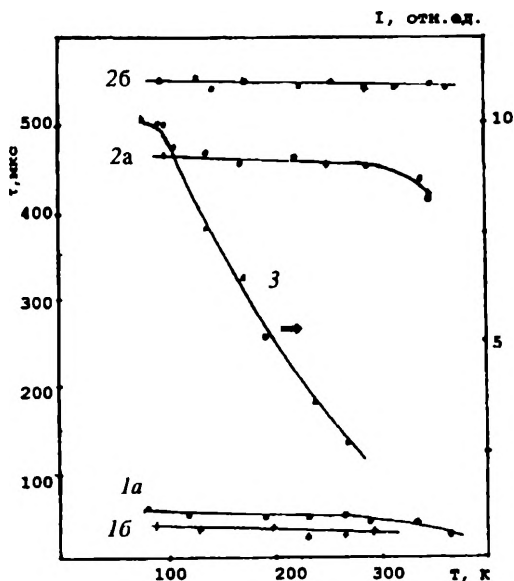
В спектре фотолюминесценции $(La_{0.99}Sm_{0.01})_4VBO_{10}$ при $\lambda_{\text{воз}} = 365$ нм, $T = 300$ К наблюдаются следующие группы полос: 565; 567.3 (сильная); 574.8 нм — переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, 590; 600; 601.5; 605.2 (сильная); 616; 620 нм — ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, 640; 650; 652.7 (сильная); 659.8; 670; 680 нм — ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. При изменении x в интервале 0.01—0.10 спектр не изменяется. В полосе 616 нм ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм) затухание свечения ионов самария на начальном участке носит неэкспоненциальный



Рис. 4.45. Кривые затухания люминесценции с уровней 5D_1 и 5D_0 при температуре 80 (1, 3) и 300 К (2, 4). $\lambda_{\text{в}} = 532$ нм, $\lambda_{\text{с}} = 615,9$ (1, 2), $\lambda_{\text{с}} = 554$ нм (3, 4)

Рис. 4.46. Температурная зависимость времени жизни уровней $^5D_1(1)$ и $^5D_0(2)$, интегральной интенсивности люминесценции с уровня $^5D_0(3)$.

1, 2a — центр "а", 1, 2б — центр "в"



характер, на конечном — экспоненциальный, $\tau_0 = 900 \pm 100$ мкс.

В спектре стационарной рентгенолюминесценции образцов $(La_{0.99}Sm_{0.01})_4VBO_{10}$ (возбуждение излучением CuK_α) наблюдается широкая полоса с максимумом при 470 ± 10 нм, занимающая интервал частот примерно 360—580 нм. Длительность собственной люминесценции ($\lambda_{\text{воз}} = 266$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм) $\tau_{1/e} = 9 \pm 0.5$ мкс при $T = 300$ К, кинетика экспоненциальная. При $T = 80$ К имеем $\tau_{1/e} = 590 \pm 30$ мкс, кинетика не строго экспоненциальная. Совокупность этих результатов позволяет предположить, что собственная фото- и рентгенолюминесценция обусловлена переходами в группах VO_4^{3-} . Действительно, для $LaVO_4$ собственная люминесценция определяется группами VO_4^{3-} с $\lambda_{\text{max}} = 475$ нм. Значения τ для центров VO_4^{3-} составляют в MVO_4 , где $M = Sc, Y, Gd$ или Lu , от 8.5 до 14 мкс при комнатной температуре, а при 78 К — от 64 до 450 мкс [41, 75].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г., Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
2. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А., Крылов Е. И. // Тез. докл. совещ. "Строение и свойства твердых оксидных соединений". Свердловск, 1975. С. 81.
3. Зуев М. Г. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1216.
4. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А., Шалыпин А. Л. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных элементов. Свердловск, 1973. С. 109.

5. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А., Шаляпин А. Л., Крылов Е. И. // Атомная и молекулярная физика. Тр. УПИ. Свердловск, 1976. С. 132.
6. Зуев М. Г. Рождественский Ф. А., Крылов Е. И. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 950.
7. Зуев М. Г. Зуева Е. Ф., Яшин Е. И. // ЖПС. 1977. Т. 26. С. 951.
8. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1984. Вып. 7. С. 58.
9. Dieke G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience. N. Y.: Wiley, 1968.
10. Кустов В. Ф., Бандуркин Г. А., Муравьев Э. Н., Орловский В. П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1981.
11. Крeгeр Ф. Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ. В. П. Зломанова и др. М.: Мир, 1969.
12. Осико В. В. // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 1296.
13. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г., Двойнин В. И., Смирнов С. В. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1989. С. 90.
14. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 925.
15. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1983. Вып. 6. С. 45.
16. Морозов А. М., Морозова Л. Г., Трофимов А. К., Феофилов П. П. // Оптика и спектр. 1970. Т. 29. С. 1106.
17. Петров В. Л., Подуровский С. В., Зуев М. Г. и др. Спектроскопия Sm^{3+} в YTaO_4 // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. "Физика, химия и технология люминофоров". Ч. II. Ставрополь. 1989. С. 97.
18. Бузмаков С. И., Петров В. Л., Зуев М. Г. и др. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции $\text{YTaO}_4\text{-Sm}^{3+}$ // Тез. докл. IX Всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л. 1990. С. 95.
19. Полупанова Т. И., Петров В. Л., Зуев М. Г. и др. Люминесценция керамики $\text{YNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. Свердловск, 1990. Деп. в ВИНТИ 8.01.90, № 932—В90, Деп.
20. Brixner L. H., Chen H.-Y. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 2435.
21. Полупанова Т. И., Подуровский С. В., Горбунов С. В., Ясников А. Г. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1993. С. 13.
22. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А., Крылов Е. И. // Спектроскопия щелочно-галогидных и окисных кристаллов: Информ. мат.-лы. Свердловск, 1980. С. 28.
23. Зуев М. Г., Рождественский Ф. А., Крылов Е. И. // Тез. докл. VIII Урал. конф. по спектроскопии. Свердловск, 1975. С. 17.
24. Michel J.-C., Morin D., Primot J., Auzel F. // C. R. Acad. Sc. Paris. 1977. T. 284, Ser. B. P. 555.
25. Blasse G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 12. P. K17.
26. Зуев М. Г., Абрамов Е. С., Крылов Е. И. и др. Спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Минск, 1975. Деп. в ВИНТИ 13.06.75, № 2346—75 Деп.
27. Зуев М. Г. Абрамов Е. С., Крылов Е. И. и др. // ЖПС. 1975. Т. 23. С. 930.



28. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г. Получение и электрофизические свойства танталатов 3d-, 4f-элементов и их твердых растворов. Сообщ. 6. Полупроводниковые материалы на основе танталатов. Чебоксары, 1982. Деп. в ОНИИТЭХИМ 29.12.82, № 1402 хп—Д82 Деп.
29. Зуев М. Г., Яшин Е. И., Рождественский Ф. А., Крылов Е. И. Люминесценция поликристаллов гептатанталатов лантана, активированных европием // Тез. докл. Пятого всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа. Казань, 1976. С. 99.
30. Zuev M. G., Jashin E. I., Rozhdestvenskii F. A., Krylov E. I. // J. Lumines. 1980. V. 21. P. 217.
31. Зуев М. Г., Цветкова М. П. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1985. Вып. 8. С. 66.
32. Rozhdestvenskii F. A., Zuev M. G. // J. Lumines. 1983. V. 28. P. 465.
33. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Викторов Л. В., Касандров И. П. // Тез. докл. Пятого всесоюз. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч. II. Рига, 1983. С. 474.
34. Зуев М. Г., Викторов Л. В. // Спектроскопия твердого тела. [Препринт]. Свердловск, 1984. С. 5.
35. Зуев М. Г. // Тез. докл. V Всесоюз. симпоз. по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения. Таллин, 1985. С. 32.
36. Зуев М. Г. // Тез. докл. Четвертого всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Ч. II. Свердловск, 1985. С. 84.
37. Зуев М. Г., Гуревич Б. М., Решетникова М. А. // Там же. Ч. III. Свердловск, 1985. С. 105.
38. Большухин В. А., Лобачевская Н. И., Зуев М. Г. // Изв. АН СССР. Неорганич. мат.-лы. 1990. Т. 26. С. 1785.
39. Зуев М. Г. // Спектроскопические методы исследования твердого тела. [Препринт.]. Свердловск, 1989. С. 18.
40. Зуев М. Г. Дис. докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996.
41. Фотиев А. А., Шульгин Б. В., Москвин А. С., Гаврилов Ф. Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. М.: Наука, 1976. 206 с.
42. Зуев М. Г. // Химия твердого тела: Сб. докл. Всерос. конф. 14—18 октября 1996 г. Екатеринбург, 1996. Т. 1. С. 95.
43. Зуев М. Г., Золотухина Л. В. // ЖНХ. 1990. Т. 35. С. 2185.
44. Varboux P., Gourier D., Livage J. // Colloids and Surfaces. 1984. V. 11. P. 119.
45. Gharbi N., R'kha C., Ballutaud D. et al. // J. Non-Crystal. Solids. 1981. V. 46. P. 247.
46. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1972. 672 с.
47. Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. А. Басса и Г. Бройда; Пер. с англ.; Ред. В. Н. Кондратьев и В. Л. Тальрозе. М.: Иностран. лит., 1962. 623 с.
48. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
49. Blasse G., Bril A. // J. Luminescence. 1970. V. 63. P. 301.
50. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1976. 352 с.
51. Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.

52. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
53. Зуев М. Г. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 69.
54. Dotsenko V. P., Efryushina N. P., Zuev M. G. // Phys. Stat. sol. 1994. V. 144. P. K103.
55. Severin J. W., Lammers M. J. J., Blasse G. // J. Solid State. Chem. 1987. V. 66. P. 318.
56. Brixner L. H. // Mater. Chem. Physics. 1987. V. 16. P. 253.
57. Аванесов А. Г., Баснев Т. Т. Воронько Ю. К. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1028.
58. Доценко В. П., Зуев М. Г. Ефрюшина Н. П. // Неорган. мат-лы. 1993. Т. 29. С. 1541.
59. Dotsenko V. P., Efryushina N. P. Zuev M. G. // Materials Chemistry and Phys. 1994. V. 38. P. 363.
60. Gubanov V. A., Ellis D. E., Fotiev A. A. // J. Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 303.
61. Ronde N. Blasse G. // G. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 215.
62. Barendswaard W., Wan Tol J., Wan Der Walls J. H. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 361.
63. Blasse G., Hop J. // J. Solid State. Chem. 1979. V. 27. P. 423.
64. Blasse G., Bril A. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2974.
65. Blasse G., Bril A., Poorter J. de // Ibid. 1970. V. 53. P. 4450.
66. Struck C. W., Fonger W. H. // J. Luminescence. 1970. V. 1/2. P. 456.
67. Riedel E. P. // Ibid. 1970. V. 1/2. P. 176.
68. Джурицкий Б. Ф. // ЖНХ. 1985. Т. 30. С. 2073.
69. Джурицкий Б. Ф., Золин В. Ф., Царюк В. И. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1987. Т. 23. С. 1525.
70. Царюк В. И., Джурицкий Б. Ф., Золин В. Ф. и др. // Там же. 1991. Т. 27. С. 68.
71. Weber M. J. // Phys. Rev. 1973. V. B8. P. 54.
72. Reed E. D., Moss H. W. // Ibid. 1973. V. B8. P. 980.
73. Berdowski P. A. M., Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107. P. 351.
74. Kellendonk F., Blasse G. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 561.
75. Brixner L. H., Abramson E. A. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112, P. 70.



МЕЖИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим процессы передачи возбуждения между ионами Ln^{3+} в двойных оксидах и оксидах со сложными анионами. Кроме фундаментального, эти процессы имеют важное прикладное значение. Они дают возможность наметить новые направления создания оптических материалов с заданными свойствами [1].

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ БОЛЬШИХ ВРЕМЕН

Рассмотрим резонансный перенос энергии возбуждения. При статическом переносе энергии зависимость интенсивности свечения от времени можно представить в виде [2]:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0 - P(t)), \quad (5.1)$$

где τ_0 — время внутрицентрового распада; I_0 — начальная интенсивность люминесценции; $P(t)$ — функция безызлучательного переноса.

Для высоких концентраций акцепторов

$$P(t) \approx \frac{4}{3} \pi n_0 R_{\min}^3 \ln(1 - y) + \frac{8}{3} \pi n_A C_{\text{ДА}}^{3/m} t^{3/m} K(m, y), \quad (5.2)$$

где n_A — концентрация акцепторов; n_0 — концентрация узлов акцепторной подрешетки; $y = n_A/n_0$; $C_{\text{ДА}}$ — микропараметр донорно-акцепторного взаимодействия; m — мультипольность; $K(m, y)$ — функция, незначительно меняющаяся при $m = 6, 8, 10$; $y \leq 0,9$ и $C_{\text{ДА}}/R_{\min}^m \geq 10$, ее значения приведены в работе [2]. Величина R_{\min} характеризует минимальное расстояние между донорами и акцепторами, определяемое структурой кристаллофосфора.

Если время τ_0 для концентрированных кристаллов значительно больше, чем для обычных активированных кристаллов, то в (5.1) можно пренебречь членом t/τ_0 . Кроме того, в выражении (5.2) можно для больших значений времени t и промежуточных y пренебречь первым слагаемым. Следовательно,

$$I(t) = I_0 \exp(-Zt^{3/m}), \quad (5.3)$$

где

$$Z = \frac{8}{3} \pi n_A C_{\text{ДА}}^{3/m} K(m, y) \quad (5.4)$$

Из выражений (5.3) и (5.4) можно найти m и параметр Z , характеризующий эффективность тушения в области промежуточных концентраций акцепторов. На экспоненциальном участке распада

$$I(t) = I_0 \exp(-w_0 t), \quad (5.5)$$

где w_0 характеризует максимальную для данного коллектива скорость тушения [3].

Время перехода от экспоненциального к неэкспоненциальному распаду можно найти из выражений (5.3) и (5.5):

$$t_1 = \left(\frac{w_0}{Z} \right)^{\frac{m}{3-m}} \quad (5.6)$$

Согласно [3],

$$w_0 = 7 C_{\text{ДА}} n_A R_{\text{мин}}^{3-m}. \quad (5.7)$$

Учитывая это выражение, а также (5.3) и (5.4), нетрудно найти микропараметры m , $C_{\text{ДА}}$, $R_{\text{мин}}$.

Таким образом, микропараметры взаимодействия $C_{\text{ДА}}$, $R_{\text{мин}}$ и время t_1 зависят от нового параметра Z , который характеризует тушение на дальних временных стадиях распада возбуждения. Предлагаемая методика определения микро- и макропараметров взаимодействия может быть использована при импульсном фото-, рентгено- и электронном возбуждении люминесценции кристаллофосфоров. Ниже воспользуемся ею для анализа свечения концентрированных кристаллов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ [4].



5.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

В результате взаимодействия возбужденных оптических центров с матрицей кристаллофосфоров происходит безызлучательная релаксация энергии возбуждения. Проведем термодинамическую оценку этих процессов. Представим, как и в [5], что люминесцирующий кристалл+излучение составляет изолированную систему. Согласно второму закону термодинамики, энтропия в такой системе должна возрастать.

Если кристалл облучать монохроматическим (или строго направленным) светом интенсивностью I_a , то энтропия падающего излучения равна нулю [5]. Если испущенный свет достаточно монохроматичен или состоит из отдельных узких спектральных линий, то его энтропия также равна нулю. Допустим, что ни падающее излучение, которое полностью поглощается атомами активатора, ни испущенное не поглощается какими-либо дефектами матрицы. Световая энергия, поглощаемая активатором, частично переходит в энергию колебаний атомов кристалла.

Запишем изменение энтропии нашей системы в единицу времени, отнесенное к единице объема кристалла:

$$\Delta S = \frac{I_a - I_r}{T} + (S' - S), \quad (5.8)$$

где I_r — интенсивность света люминесценции; T — температура; $(S' - S)$ — изменение энтропии тела в результате безызлучательных потерь энергии.

Черное излучение учитывать не будем, считая, что для всех рассматриваемых температур оно достаточно мало. Как известно, с повышением температуры происходит падение квантового выхода люминесценции (при постоянной плотности возбуждения). При некоторой максимальной температуре T_m люминесценция прекратится; $I_r = 0$. Данное значение T_m назовем температурой гашения люминесценции.

Для анализа T_m воспользуемся дебаевской моделью кристалла и рассмотрим сначала область $T_m \gg \theta$ (θ — температура Дебая). Для таких температур энтропия кристалла имеет вид

$$S = 3Nk \ln \frac{T}{\theta} + 4Nk, \quad (5.9)$$

где N — число атомов в единице объема кристалла; k — постоянная Больцмана.

В результате температурного тушения энергия возбуждения перейдет в тепло и кристалл нагреется до некоторой температуры $T' > T_m$. На основании второго закона термодинамики и выражений (5.8) и (5.9) запишем неравенство

$$\frac{I_a}{T_m} + 3Nk \left(\ln \frac{T'}{\theta} - \ln \frac{T_m}{\theta} \right) > 0. \quad (5.10)$$

Вычислим T' , воспользовавшись законом сохранения энергии. Для высоких температур энергия кристалла $\approx 3NkT$. Энергию возбуждения I_a , поглощенную активатором в единицу времени, перепишем в другом виде. Пусть в единице объема содержится N_1 атомов активатора, а энергетический уровень, с которого наблюдается люминесценция, имеет энергию ϵ . Формально будем считать, что возбуждаются все атомы активатора. Тогда $I_a = \epsilon N_1$. (Мы рассматриваем резонансное возбуждение люминесценции.) Далее имеем $3NkT' = 3NkT_m + \epsilon N_1$, откуда получим

$$T' = T_m + \epsilon N_1 / 3Nk. \quad (5.11)$$

Подставим (5.11) в (5.10) и обозначим $N_1/N = x$ (x — концентрация активатора). В результате получим неравенство

$$\epsilon x / T_m + 3k \ln(1 + \epsilon x / 3kT_m) > 0. \quad (5.12)$$

Оценим решение неравенства (5.12) относительно T_m . Учитывая, что, как правило, $\epsilon x / 3kT_m > 1$, логарифм в (5.12) разложим в ряд по степеням $\epsilon x / 3kT_m$ и ограничимся членами второго порядка малости. Получим

$$T_m > \epsilon x / 12k. \quad (5.13)$$

Таким образом, для $T_m \gg \theta$ безызлучательные потери не зависят от температуры Дебая кристаллофосфора, а определяются только характеристиками атомов активатора.

Рассмотрим теперь область температур $T_m \ll \theta$. В этом случае энтропия кристалла запишется в виде

$$S = \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (5.14)$$

Применяя второй закон термодинамики и учитывая (5.8) и (5.14), для температуры гашения получаем

$$\frac{I_a}{T_m} + \frac{4\pi^4 Nk}{5\theta^3} \left[(T')^3 - T_m^3 \right] > 0 \quad (5.15)$$

Как и выше, для нахождения T' воспользуемся законом сохранения энергии. При $T \ll \theta$ энергия кристалла

$$E = \frac{9}{8} Nk\theta + \frac{3}{5} \pi^4 \frac{NkT_m^4}{\theta^3} \quad (5.16)$$

Учитывая (5.16), после простых вычислений имеем

$$T' = \left(T_m^4 + \frac{5\theta^3 \epsilon x}{3\pi^4 k} \right)^{1/4} \quad (5.17)$$

Подставим (5.17) в (5.15) и оценим решение полученного неравенства относительно T_m . Для этого рассмотрим только те значения ϵx , у которых

$$5\theta^3 \epsilon x / 3\pi^4 k T_m^4 < 1. \quad (5.18)$$

Это неравенство не противоречит условию $T_m \ll \theta$, так как в (5.18) величина ϵx может быть достаточно малой. Выражение для $(T')^3$ разложим в ряд по степеням $5\theta^3 \epsilon x / 3\pi^4 k T_m^4$ и сохраним в нем члены вплоть до второго порядка малости. После этого разложения искомое решение будет иметь вид

$$T_m > \frac{1}{\pi} \left(\frac{5\theta^3 \epsilon x}{48k} \right)^{1/4} \quad (5.19)$$

По причине, отмеченной выше, неравенство (5.19) также не противоречит условию $T_m \ll \theta$.

Таким образом, для низких температур T_m и, следовательно, безызлучательные потери определяются не только характеристиками активатора, но и характеристиками матрицы. Чем выше температура Дебая кристаллофосфора, тем выше (для данного активатора) температура гашения, т. е. тем меньше вероятность безызлучательной релаксации энергии возбуждения [6].

Оценим безызлучательные потери энергии возбуждения в кристаллофосфорах, образованных двойными оксидами и оксидами со

сложными анионами. Двойные соединения имеют температуру Дебая, как правило, сотни кельвин [7]. Разумно предположение, что и в двойных оксидах характеристическая температура также имеет величину несколько сотен кельвин. Понятие температуры Дебая наиболее применимо к веществам с простой кристаллической решеткой. Для сложных кристаллов, например со слоистой структурой, можно ввести три разных температуры Дебая, которые зависят от величины химических связей по трем взаимно перпендикулярным направлениям [8]. Вероятно, в тройных оксидах можно также определить три характеристических температуры, имеющие значения сотен кельвин.

В двойных оксидах, таких как танталаты, ортованадаты и т. д., собственная фотолюминесценция обусловлена свечением групп TaO_4 , TaO_6 , VO_4 и т. д. При нагревании до температуры T_m люминесценция гасится. Температура гашения T_m , например для ортованадатов MVO_4 , где $\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Gd}, \text{Lu}$, составляет 300—450 К [9, 10]. Таким образом, T_m имеет порядок θ . Поэтому безызлучательные потери в таких кристаллофосфорах зависят, по-видимому, от характеристической температуры и от характеристик люминесцирующих групп (излучательного уровня и концентрации).

Рассмотрим соединения со сложными анионами: ванадатотанталаты и ванадатониобаты. Собственная фотолюминесценция их обусловлена группами VO_4^{3-} и VO_4^{4-} . Поскольку спектр люминесценции свободных радикалов состоит из узких линий, то энтропия этого излучения близка нулю. Поэтому приведенные формулы справедливы для этих объектов. Температура гашения люминесценции групп VO_4^{3-} составляет несколько сотен кельвин, что, вероятно, по порядку величины совпадает с характеристической температурой этих кристаллофосфоров. Следовательно, безызлучательные потери в группах VO_4^{3-} в тройных оксидах также зависят от θ , излучательного уровня и концентрации групп. Температура гашения свечения комплексов VO_4^{4-} , вероятно, велика и значительно больше характеристической температуры кристаллов. Поэтому безызлучательные потери энергии возбуждения при фотолюминесценции свободных радикалов VO_4^{4-} зависят только от характеристик данных групп.

5.3. ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ

Рассмотрим межионные взаимодействия и перенос энергии возбуждения на примере поликристаллов MTaO_4 , La_3TaO_7 и концентрированных кристаллов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}$), активированных f -эле-

ментами. В качестве активаторов выбраны характерные представители трехзарядных ионов РЗЭ: неодим, самарий и европий. В случае концентрационного тушения или самотушения люминесценции ионов Sm^{3+} миграция энергии по метастабильному уровню $^4G_{5/2}$ мала. Математически это выражается неравенством микропараметров $C_{\text{да}} \gg C_{\text{дд}}$ ($C_{\text{дд}}$ — микропараметр, характеризующий передачу энергии донор—донор).

5.3.1. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$

На рис. 5.1 представлены концентрационные зависимости интенсивности свечения оптических центров ОЦ1 и ОЦ2 в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ при различном способе возбуждения ионов неодима. Кривые 1—3 построены при непосредственном возбуждении уровней неодима, а кривая 4 — при возбуждении матрицы и последующем переносе энергии от матрицы к Nd^{3+} . Кривая 1 иллюстрирует изменение интенсивности линии 881.5 нм. Сложность концентрационной зависимости можно объяснить дефектами решетки. Тушение люминесценции ионов неодима определяется взаимодействием однотипных и разнотипных оптических центров. В диапазоне $x = 0.002$ — 0.01 это взаимодействие мало, и при $x = 0.01$ существует концентрационный максимум свечения (концентрация неодима около $0.12 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Концентрацию лантаноидов оценивали по формуле $n = x\rho N_A/\mu$, где x — мольная доля лантаноида; ρ — плотность образца; N_A — число Авогадро; μ — молярная масса образца. При расчете предполагали, что активатор практически не изменяет плотность матрицы.

При возрастании x до значения, примерно равного 0.02, нарастает дефектность решетки. Поэтому при $x > 0.01$ энергия возбуждения сильно рассеивается на дефектах. При дальнейшем увеличении x дефектность уменьшается и при $x = 0.04$ уже не влияет на ход концентрационной кривой. Характер зависимостей $I(x)$ для линий 881.5 и 1066.1 нм (кривая 2), как и для других линий ОЦ 1 и ОЦ 2, однако второй максимум для линии 1066.1 нм расположен вблизи $x = 0.03$. Имеются и другие отличия в зависимостях $I(x)$, например для линии 886.5 нм (кривая 3). Максимум полосы возбуждения ионов неодима, судя по спектру возбуждения, расположен вблизи 270 нм при передаче энергии от матрицы к Nd^{3+} . Максимум собственного свечения матрицы лежит около 490 нм. Полоса широкая и перекрывает полосы поглощения неодима. Поэтому возможен перенос энергии от матрицы к Nd^{3+} . Кривую 4 на рис. 5.1 можно раз-

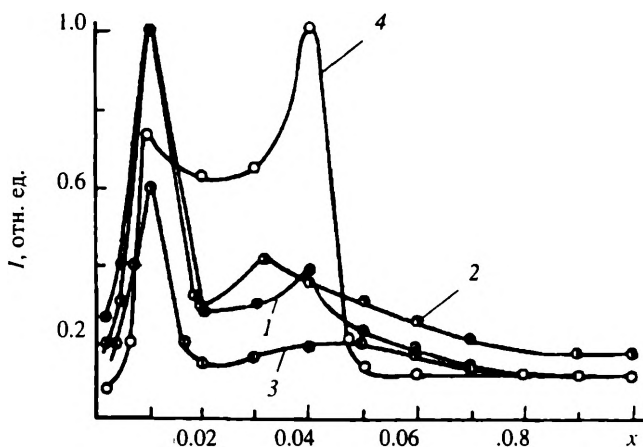


Рис. 5.1. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$

делить на две области. В области $x = 0.006—0.04$ эффективность переноса энергии значительно выше, чем в области $0.05—0.10$. Интенсивность свечения матрицы кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ выше для значений $x = 0.006—0.04$, чем для $x > 0.05$. По-видимому, перенос энергии от матрицы к Nd^{3+} регулируется механизмом безызлучательных потерь. В области значений $x = 0.006—0.04$ они меньше, чем для $x > 0.05$.

Тип взаимодействия ионов неодима друг с другом оценим по формуле Полуэктова—Гавы [11]. Рассчитаем параметры m , α , β . Коэффициент m характеризует тип взаимодействия ионов; α , β — коэффициенты, характеризующие вклад в тушение люминесценции соответственно миграционного и мультипольного механизмов. Из кривой I (см. рис. 5.1) следует, что в области значений $x = 0.04—0.10$ между ионами неодима имеет место диполь-дипольное взаимодействие. При этом $m = 6$, $\alpha = 0.24$, $\beta = 0.066$.

На рис. 5.2 (кривая 2) представлена концентрационная зависимость длительности люминесценции ионов неодима в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. При этом $\lambda_{\text{воз}} = 580$ нм, $T = 300$ К. В области $x = 0—0.02$ длительность не зависит от концентрации ионов неодима ($\tau \approx 370$ мкс). При дальнейшем возрастании x длительность резко уменьшается.

На рис. 5.3, б (кривая 2) представлена зависимость $I(x)$ для кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$. Ход кривой аналогичен для всех линий спектра европия. В области существования твердых растворов (до $x \approx$

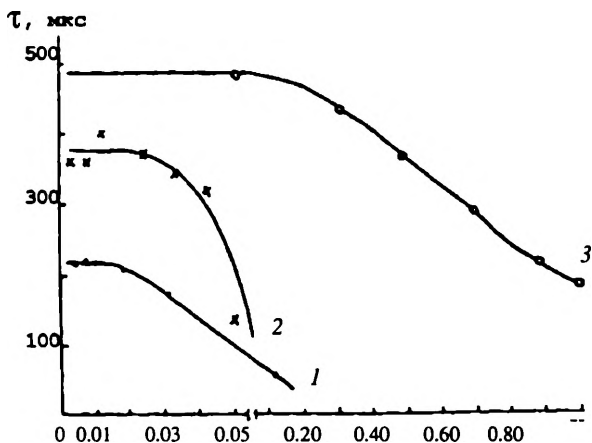


Рис. 5.2. Концентрационные зависимости длительности люминесценции ионов Nd^{3+} в танталатах:
 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TaO}_4$, 2 — $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{TaO}_4$, 3 — $\text{La}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{TaO}_4$

≈ 0.20 , концентрация европия $\approx 2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) концентрационного тушения свечения ионов Eu^{3+} не происходит.

5.3.2. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ НА СВЕЧЕНИЕ ИОНОВ НЕОДИМА

Для оценки влияния дефектов решетки поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ на перенос энергии между ионами неодима сравним спектры свежесинтезированных образцов кристаллов и образцов, хранившихся в нормальных условиях в течение примерно 250 дней.

Обнаружено, что ширины линий свечения Nd^{3+} уменьшились примерно в 2 раза для $0.002 < x < 0.05$, а концентрационные зависимости $I(x)$ упростились (рис. 5.4). Однако ход зависимости длительности люминесценции $\tau(x)$ не изменился в процессе хранения кристаллов. Таким образом, можно констатировать, что дефекты решетки влияют на интенсивность свечения ионов неодима и не влияют на длительность люминесценции (последнее, по-видимому, связано с разным временем внутрицентральной релаксации возбуждения и временем переноса возбуждения между ионами неодима). Видно, что по сравнению со свежесинтезированным образцом (кривые 1) график $I(x)$ для образцов, хранившихся 250 дней (кривые 2), проще. Это имеет место при возбуждении как непосредственно активатора, так и ионов неодима посредством переноса энергии от матрицы к неодиму.

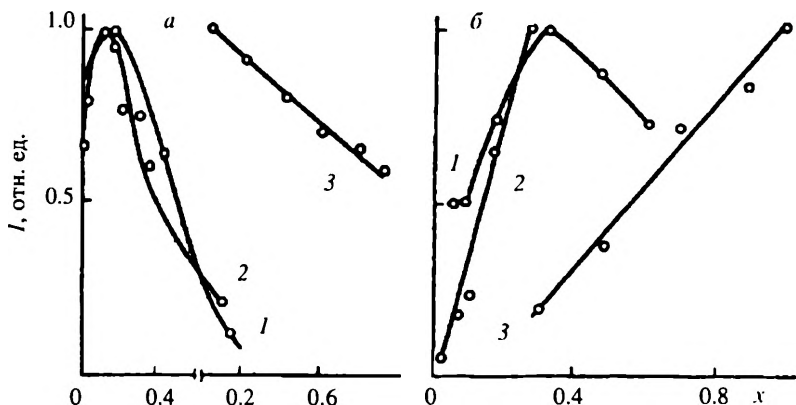


Рис. 5.3. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции ионов Ln^{3+} .

a: 1 — $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_3\text{TaO}_7$, 2 — $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_3\text{TaO}_4$, 3 — $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$; *б:* 1 — $\text{La}_{x(1-x)}\text{Eu}_3\text{TaO}_7$, 2 — $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_3\text{TaO}_4$, 3 — $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.

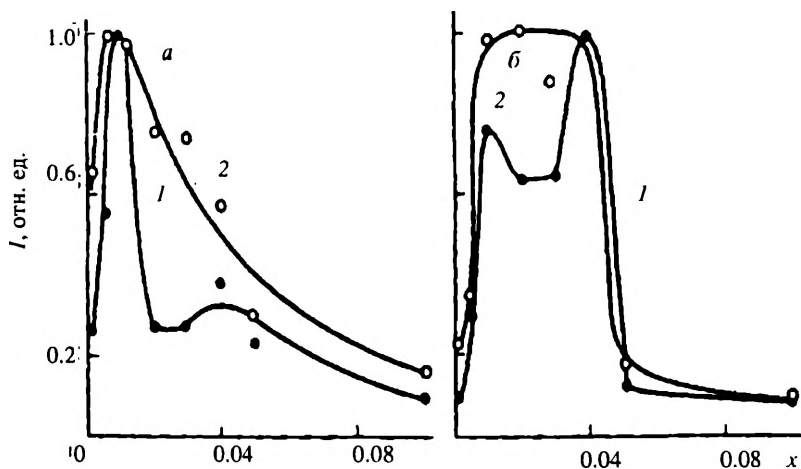


Рис. 5.4. Концентрационные зависимости интенсивности линий 881,5 нм в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_3\text{TaO}_4$ при передаче энергии между ионами Nd^{3+} (а) и от матрицы к ионам Nd^{3+} (б):

1 — свежесинтезированные кристаллы; 2 — кристаллы, хранившиеся примерно 250 дней. Кривые приведены к общей единице

Известно, что в NdTaO_4 выше 1300°C происходит переход моноклинной ячейки в тетрагональную. Поэтому в образцах, спектры которых записывали сразу после синтеза, возможно сохранение дефектов, связанных с таким переходом. За 250 дней происходит уменьшение числа дефектов. С одной стороны, это сказывается на колебательном спектре решетки, в результате чего изменяется взаимодействие ионов Nd^{3+} с фононами и, следовательно, ширина линий люминесценции. С другой стороны, уменьшение дефектности приводит к меньшему рассеянию энергии возбуждения при ее передаче между ионами неодима и от матрицы к Nd^{3+} — кривые 1 переходят в кривые 2.

5.3.3. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$

В спектре импульсной катодолюминесценции $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$ обнаружены те же полосы свечения, что и в спектре стационарной рентгенолюминесценции [12]. Изучение кинетики люминесценции в полосах самария показывает, что затухание носит сложный характер, проявляются три временных компонента. Один из них быстрый ($\tau \leq 20$ нс), он соответствует центрам свечения, природа которых пока не определена. “Средний” компонент, соответствующий танталовым центрам, имеет длительность 1.0—3.6 мкс для M' -структуры и 1.0—2.3 мкс для M -структуры. Третий компонент связан с оптическим центром Sm^{3+} , для которого кинетика затухания люминесценции впервые измерена нами в динамическом диапазоне интенсивности около пяти порядков. Этот компонент неэлементарен. Он имеет ярко выраженную экспоненциальную форму в области времен до 100 мкс и соответствует процессу упорядоченного тушения свечения ионов самария. В диапазоне 100 мкс — 5 мс наблюдается неэкспоненциальный участок неупорядоченного тушения, а в диапазоне 5—20 мс зарегистрирован “хвост” свечения, приписываемый стадии диффузионной передачи энергии.

Оценку типа взаимодействия ионов Sm^{3+} проведем по формуле Полуэктова—Гавы, опираясь на анализ концентрационной зависимости $I/x = f(x)$ фотолюминесценции образцов (табл. 5.1). Анализ показывает, что зависимость описывается этой формулой при значении параметра $m = 6$ (диполь-дипольное взаимодействие) до концентрации $x \approx 0.1$ для M - и M' -структур. Небольшая величина параметра α , полученная в расчетах, свидетельствует о том, что миграция мала. При концентрациях $x \geq 0.1$ миграционным механизмом тушения можно вообще пренебречь и межионное взаимодействие сводится к прямому тушащему переносу

Зависимость приведенной интенсивности фото- и рентгенолюминесценции поликристаллов $Y_{1-x}Sm_xTaO_4$ от концентрации самария

	615 нм (М-структура)	615.1 нм (М'-структура)
0.001	0.630	1.0000*
0.0025	1.000	0.2100
0.005	0.460	0.0600
0.01	0.190	0.0300
0.1	0.008	0.0013
0.15	0.003	0.0009

* Приведенная интенсивность дана в отн. ед.; в действительности выход люминесценции в М'-структуре в 1.3—1.4 раза ниже.

энергии. Следует отметить, что концентрационные зависимости выхода свечения самария при рентгеновском и фотовозбуждении аналогичны (см. табл. 5.1).

Анализ кинетики затухания кристаллов проводили также в рамках модели кросс-релаксационного тушения [3]. На кинетических кривых затухания люминесценции $I(x)$, связанных с оптическим центром Sm^{3+} , можно выделить два участка. Первый (начальная стадия кинетики) имеет экспоненциальный вид и отражает процессы переноса энергии на упорядоченный коллектив акцепторов. За быстрым участком кинетической кривой $I(x)$ следует второй (неэкспоненциальный), отражающий процессы межзонного взаимодействия тех доноров, для которых акцепторы находятся на расстоянии большем, чем минимально возможное R_{min} .

Кинетическая кривая люминесценции была проанализирована для обеих моноклинных форм $YTaO_4$ с содержанием самария $x = 0.1$ и 0.15 . Форма и амплитуда временного компонента в кинетике затухания измерены в наиболее интенсивной полосе излучения примесного иона. Кривая безызлучательных потерь энергии была представлена в двойных логарифмических координатах $\ln(-\ln I) - \ln t$. Экспоненциальный участок кривой в этих координатах представляет прямую с тангенсом угла наклона $\lg \phi$, близким к единице (рис. 5.5). Тангенс угла наклона на неэкспоненциальном участке кривой соответствует значению $3/8$. Это означает, что взаимодействие ионов самария в матрице $YTaO_4$ на стадии кросс-релаксационного тушения осуществляется по диполь-дипольному механизму ($m = 8$). Таким образом, при повышении концентрации самария $x \geq 0.1$, характер мультипольного взаимодействия меняется. Макро- и микропараметры тушащего взаимодействия $Sm^{3+} - Sm^{3+}$ при комнатной температуре для двух ти-

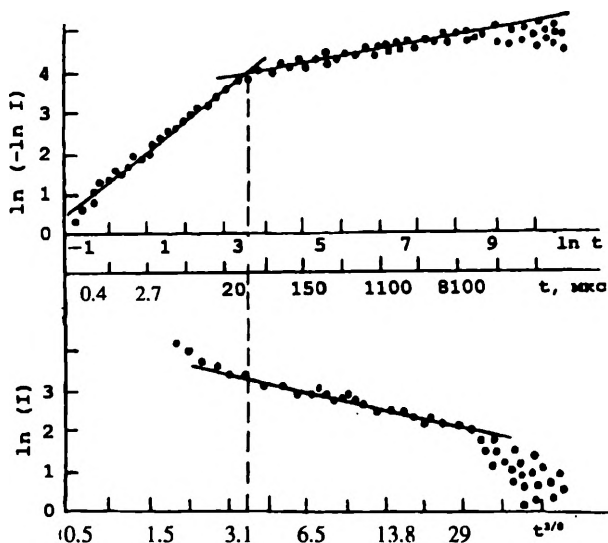


Рис. 5.5. Кинетика люминесценции $M'-Y_{1-x}Sm_xTaO_4$

пов структуры танталата иттрия приведены в табл. 5.2. Для температуры жидкого азота параметры межзонного взаимодействия отличаются незначительно.

Отметим некоторые особенности межзонного взаимодействия в двух типах структуры. Как видно из табл. 5.2, для M' -структуры значение граничного времени перехода t_1 от упорядоченного распада к неупорядоченному не зависит от концентрации самария и соответствует точке перегиба на кинетической кривой затухания ИКЛ (см. рис. 5.5). Величина R_{min} практически совпадает с параметрами моноклинной решетки $M'-YTaO_4$.

Для M -формы граничное время зависит от концентрации самария. С увеличением n значение t_1 уменьшается от 32 мкс ($n = 1.34 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) до 18 ($n = 1.99 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Это объясняется непостоянством $S_{да}$ в исследованной области концентрации. Значение R_{min} в M -структуре несколько ниже, чем в M' -структуре. Величина R_{min} свидетельствует о слабом тушении ионов самария в $YTaO_4$.

По параметрам межзонного взаимодействия можно оценить долю ионов, составляющих пространственно упорядоченный (p_y) и неупорядоченный (p_n) коллектив [3]:

$$p_y = 1 - \exp(-W_{max}t_1), p_n = 1 - p_y.$$

Параметры межионного взаимодействия в $Y_{1-x}Sm_xTaO_4$ при комнатной температуре

$n \cdot 10^{-21}, \text{см}^{-3}$	М'-структура					М-структура				
	$\gamma, \text{мкс}^{-3/4}$	$W_{\text{max}}, \text{мкс}^{-1}$	$C_{\text{дл}} \cdot 10^{-4}, \text{Å}^3/\text{мкс}$	$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$t_1, \text{мкс}$	$\gamma, \text{мкс}^{-3/4}$	$W_{\text{max}}, \text{мкс}^{-1}$	$C_{\text{дл}} \cdot 10^{-4}, \text{Å}^3/\text{мкс}$	$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$t_1, \text{мкс}$
1.34	0.42	0.07	3.9	5.5	23.0	0.32	0.04	1.90	5.3	32
1.99	0.57	0.1	3.2	5.4	22.5	0.33	0.06	0.73	4.4	18

Примечание: n — концентрация ионов самария; W_{max} — максимально возможная скорость тушения; $C_{\text{дл}}$ — эффективность взаимодействия активных ионов; R_{min} — расстояние минимально возможного сближения ионов; t_1 — граничное время перехода от экспоненциального участка кинетической кривой к неэкспоненциальному; γ — макропараметр тушения, характеризующий скорость передачи энергии.

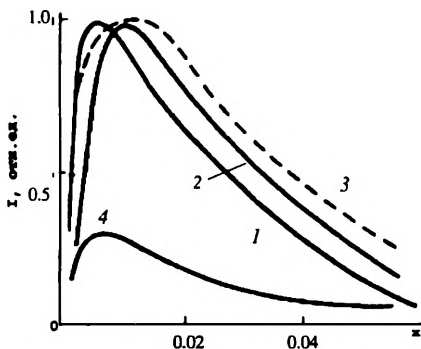
Соотношение p_y и p_n для М'-формы равно 0.81–0.19 ($x = 0.1$) и 0.89–0.11 ($x = 0.15$), т. е. доля ионов, находящихся в упорядоченном состоянии, достаточно велика и увеличивается с концентрацией самария. Для М-формы p_y составляет около 0.7 и слабо меняется с концентрацией.

Как известно [13], кросс-релаксация ионов Sm^{3+} возможна по следующим каналам (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$), (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$), (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$), (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$), (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$): (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$).

5.3.4. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{La}_{3-3x}\text{Ln}_x\text{TaO}_7$

$\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_x\text{TaO}_7$. На рис. 5.3, а (кривая 1) и рис. 5.6 представлены концентрационные зависимости интенсивности свечения ионов неодаима в танталатах рассматриваемого состава. На рис. 5.6 кривые 1 — для линии 885; 2 — 1065 и 4 — 895 нм получены при непосредственном возбуждении ионов неодаима. Кривая 2 нормирована на общую единицу. Кривая 3 построена для линии 885 нм при возбуждении неодаима посредством передачи энергии от матрицы. Кривые 1 и 4 (переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) имеют максимум вблизи $x = 0.005$, кривая 2 (переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) — вблизи концентрации $x = 0.01$ (концентрация неодаима около $0.18 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Это различие в оптимальных концентрациях можно объяснить наличием дефектов решетки и разным рассеянием на них излучаемого света. Оценим тип взаимодействия ионов неодаима между собой на основе анализа кривых 1, 2, 4 по формуле Полуэктова—Гавы. После вычисления получим диполь-дипольный тип взаимодействия. Это согласуется также с правилами отбора по полному моменту, рассмотренными в работе [14].

Рис. 5.6. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$
Пояснения см. в тексте



На рис. 5.2, кривая 1 представлена зависимость длительности люминесценции ионов неодима в кристаллах. Зависимость $\tau(x)$ плавная, величина уменьшается примерно от 216—220 мкс для $x = 0.001$ до 50 мкс для $x = 0.05$. График $\tau(x)$ наряду с графиком $I(x)$ подтверждает сравнительно сильное концентрационное тушение люминесценции ионов неодима в данных танталатах [15].

$\text{La}_{3-3x}\text{Eu}_x\text{TaO}_7$. На рис. 5.3, б (кривая 1) представлена зависимость $I(x)$ ионов европия для $\lambda_{\text{люм}} = 607$ нм при $\lambda_{\text{воз}} = 390$ нм. Максимум этой зависимости расположен при $x = 0.10$. Концентрация европия равна примерно $1.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

5.3.5. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Спектр люминесценции ионов Nd^{3+} в данных кристаллах не изменяется при варьировании x . С ростом концентрации ионов неодима интенсивность всех спектральных линий плавно уменьшается. Концентрационная зависимость интенсивности кристаллов (см. рис. 5.3, а, кривая 3) построена для линии с длиной волны $\lambda_{\text{люм}} = 880$ нм с полушириной примерно 3 нм. Кривая довольно пологая, что говорит о сравнительно небольшом тушении люминесценции при передаче энергии между ионами неодима. Вид концентрационной зависимости для $\lambda_{\text{люм}} = 1057$ нм, а также других линий спектра аналогичен кривой 3. Оценка типа взаимодействия ионов неодима произведена по формуле Полуэктова—Гавы с параметром θ . Проведенный расчет показал, что кривая 1 удовлетворительно описывается формулой для $\theta = 3$. Таким образом, в кристаллах имеют место миграция энергии возбуждения по ионам неодима и рассеяние ее дефектами решетки [15].

Перенос энергии от групп $\text{Ta}_7\text{O}_{19}^{3-}$ к Nd^{3+} изучали путем анализа концентрационной зависимости $I(x)$ линии 880 нм, при этом образцы облучали светом с длинами волн 260—280 нм (рис. 5.7, кривая 2). Широкая полоса голубой люминесценции танталатных групп

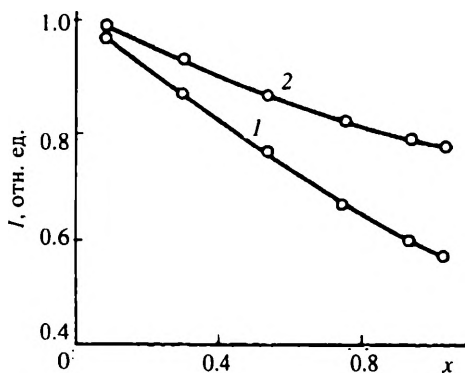


Рис. 5.7. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.
Пояснения см. в тексте

частично перекрывает полосы поглощения неодима, т. е. выполняются условия спектрального резонанса. Сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 5.7 показывает, что возбуждение ионов неодима посредством передачи энергии от групп $\text{Ta}_7\text{O}_{19}^{3-}$ к Nd^{3+} эффективнее, чем непосредственное возбуждение (кривая 1).

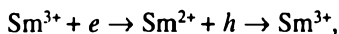
На рис. 5.2 (кривая 3) представлена концентрационная зависимость длительности люминесценции неодима ($\lambda_{\text{нод}} = 580$ нм). Общий ход графика $\tau(x)$ аналогичен ходу зависимости $I(x)$. Видно также, что кристаллы $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ имеют τ того же порядка, что и кристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Длительность свечения кристаллов $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ равна 200 мкс.

$\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}$). В данных объектах интенсивность люминесценции ионов европия не ограничена концентрационным тушением. Интенсивность возрастает при увеличении x вплоть до 1. Наиболее яркие кристаллы $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Этот результат можно объяснить не только малым радиусом взаимодействия $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$, но и сравнительно большим расстоянием между ионами европия, равным примерно 6—7 Å. На рис. 5.3, 6 (кривая 3) представлена зависимость $I(x)$ в поликристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.

$\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. При возбуждении ИКЛ образцов во всех полосах свечения Sm^{3+} (565, 601, 654 и 706 нм) наблюдаются два компонента затухания свечения: быстрый и медленный. Медленный компонент имеет примерно в 500 раз большее время затухания, чем быстрый, и в 40 раз меньшую начальную амплитуду. Быстрый компонент обусловлен собственным свечением кристаллов. Его спектр излучения перекрывается со спектром излучения Sm^{3+} . В дальнейшем мы будем рассматривать только медленный компонент, форма которого и относительная амплитуда во всех полосах примерно одинаковы. Поскольку с наибольшей амплитудой регистрируется ИКЛ в полосе 565 нм, то форму и амплитуду медленного компонента проанализируем в этой полосе.

Исследования показали, что форма кривой затухания изменяется по мере уменьшения концентрации самария следующим образом:

начальная амплитуда $I_{\text{нм}}$ падает, время затухания возрастает, причем в $\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$ затухание почти экспоненциальное. Начиная с $x = 0.8$ появляется неэкспоненциальная составляющая, вклад которой с уменьшением x растет. При понижении температуры кристаллов от 300 до 80 К амплитуда медленного компонента возрастает примерно в 2.5 раза, а время затухания свечения и форма импульсов почти не изменяются. Амплитуда быстрого компонента во всех полосах не меняется. Из сказанного можно допустить, что существуют высокие скорости процессов создания электронных возбуждений, приводящие к быстрому собственному свечению танталатов. Инерционные процессы, обусловленные диффузией электронов и дырок к центрам свечения, незначительны. Склонность Sm^{3+} к восстановлению до Sm^{2+} при электронном облучении делает вероятным механизм возбуждения по схеме



где e — обозначение электрона, h — дырки. При этом наблюдается люминесценция трехвалентного самария.

На рис. 5.8 построены зависимости $\lg \lg(I_{\text{нм}}/I)$ от $\lg t$. Видно, что начальные участки этих зависимостей имеют тангенс угла наклона, близкий единице. Для образца $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ конечный участок кинетики затухания имеет тангенс угла наклона, близкий $3/8$. Между начальным и конечным участками имеется переходная область.

Как известно из теории статического переноса энергии [3], начальный участок кинетики экспоненциальный, его называют также “упорядоченным”. На этом участке высвечиваются доноры, транспорт возбуждения с которых идет на упорядоченный коллектив акцепторов, находящихся от них на минимальном расстоянии R_{min} . Затем следует неэкспоненциальный участок (или неупорядоченный). Он обусловлен взаимодействием доноров с ионами, находящимися на расстоянии, большем R_{min} .

Поскольку кинетика затухания $\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$ практически экспоненциальная (кривая 1), то в этих кристаллах ионы самария упорядочены в решетке. В кристаллах $\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ (кривая 2) и $\text{Y}_{0.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ (кривая 3) кроме упорядоченного расположения ионов самария имеются также неупорядоченные участки. Сравнение всех кривых приводит к выводу о зависимости времени t_1 от концентрации ионов самария: t_1 увеличивается при уменьшении x от 0.8 до 0.2. Таким образом, анализ рис. 5.8 приводит к выводу, что для концентрированных кристаллов в области сравнительно больших значений t кинетика свечения ионов Sm^{3+} пропорциональна $t^{3/m}$. Поэто-

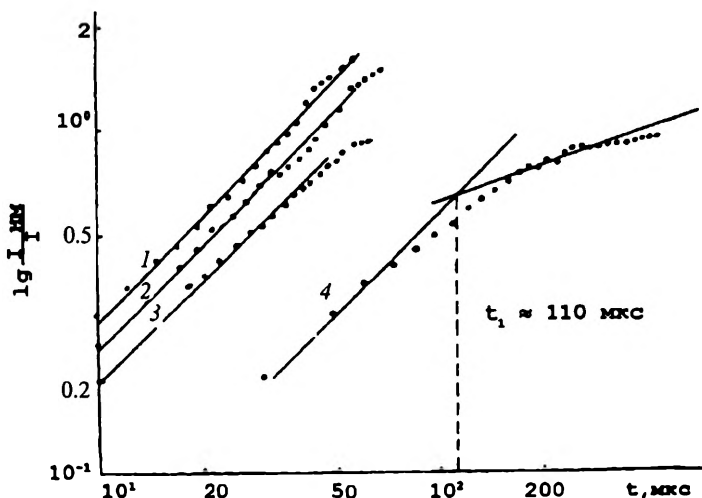


Рис. 5.8. Кинетика безызлучательных потерь ИКЛ в поликристаллах $Y_{1-x}Sm_xTa_7O_{19}$.
: 1 — 1; 2 — 0,8; 3 — 0,6; 4 — 0,2

му можно воспользоваться формулами (5.2)—(5.7) для вычисления параметров взаимодействия. Для образца $Y_{0,8}Sm_{0,2}Ta_7O_{19}$ с концентрацией самария около $0,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ эти величины оказались равны $m = 8$, $C_{\text{ДА}} = 10,5 \cdot 10^4 \text{ Å}^8/\text{мкс}$, $R_{\text{min}} = 5,5 \text{ Å}$. Расчет по формуле (5.4) Z-параметра дает величину 0,3. Время перехода от экспоненциального распада к неэкспоненциальному, рассчитанное по формуле (5.6), равно 148 мкс. По кривой 4 (см. рис. 5.8) можно определить $t_1 = 110 \text{ мкс}$. Видно, что время увеличивается при уменьшении x от 0,8 до 0,2 [16, 17].

5.4. ТРОЙНЫЕ ОКСИДЫ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

В целях анализа процессов переноса электронного возбуждения по примесным ионам в соединениях со сложными анионами рассмотрим в качестве примера кристаллофосфоры $La_{1-x}Sm_xTaB_2O_7$. Как отмечено выше, особенностью схемы уровней Sm^{3+} является высокая степень запрета резонансного перехода между основным ($^6H_{5/2}$) и метастабильным ($^4G_{5/2}$) уровнями, что подтверждается крайне слабым поглощением на частоте этого перехода. Это позволяет ожидать слабого миграционного взаимодействия $Sm^{3+} \rightleftharpoons Sm^{3+}$. Действительно, наблюдается примерное совпадение времен затухания

($\tau_0 = 1.6$ мс), измеренных на конечных экспоненциальных участках, для образцов с $x = 0.001—0.01$, что свидетельствует о малой эффективности процессов миграции энергии по метастабильному уровню ${}^4G_{5/2}$.

Для анализа начальных стадий кинетики люминесценции с уровня ${}^4G_{5/2}$ в условиях концентрационного тушения воспользуемся формулой (5.1). На рис. 5.9 в двойном логарифмическом масштабе представлена временная зависимость $\Pi(t)$ для неэкспоненциальных кривых распада. Видно, что начало процесса ($t < t_1$) характеризуется тангенсом угла наклона $\lg \varphi = 1$, что соответствует статическому упорядоченному распаду, определяемому взаимодействием с акцептором энергии на минимально возможном расстоянии. Вторая стадия процесса ($t > t_1$) характеризуется меньшим наклоном и соответствует статическому неупорядоченному тушению, отражающему кинетику затухания доноров, для которых акцепторы энергии находятся на расстояниях, превышающих R_{\min} .

При $t > t_1$ тангенс угла наклона зависимости $\lg \Pi = f(\lg t)$ принимает значения 0.37—0.39, что близко к величине $0.375 = 3/m$ ($m = 8$) и указывает на диполь-квадрупольный механизм взаимодействия ионов самария. Из тангенсов угла наклона зависимости $\Pi = f(t^{3/m})$ найдем параметры тушения. Плотность поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$, определенная пикнометрически, равна $6.08 \cdot 10^3$ кг/м³. В интервале x , равном 0.001—0.1, она изменяется незначительно. Зная плотность, определим концентрацию n самария. Для образцов $\text{La}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{TaB}_2\text{O}_7$ $n = 4 \cdot 10^{26}$ ион/м³. Для $\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TaB}_2\text{O}_7$ — $8 \cdot 10^{26}$ ион/м³. Используя формулы работы [3], получим для $x = 0.05$ величину макропараметра тушения $\gamma = 26.728 \text{ с}^{-3/8}$ и $C_{\text{ДА}} = 6.22 \cdot 10^4 \text{ Å}^8/\text{мкс}$, а для $x = 0.10$ имеем $\gamma = 49.54 \text{ с}^{-3/8}$ и $C_{\text{ДА}} = 5.08 \cdot 10^4 \text{ Å}^8/\text{мкс}$. Средняя величина микропараметра $C_{\text{ДА}} = 5.6 \cdot 10^4 \text{ Å}^8/\text{мкс}$. Рассчитанная таким образом концентрационная зависимость γ (рис. 5.10) линейна. Это свидетельствует о постоянстве величины $C_{\text{ДА}}$ и косвенно о неизменности структуры оптических центров во всем диапазоне изменения концентрации самария. Исходя из $C_{\text{ДА}}$ и времени $t_1 \approx 40$ мкс, определенному из рис. 5.9, оценим величину R_{\min} :

$$R_{\min} = \sqrt[8]{C_{\text{ДА}} t_1} \quad (5.20)$$

После подстановки в (5.20) получим $R_{\min} \approx 6.2 \text{ Å}$.

Проанализируем, какие переходы в ионах самария могут участвовать в кросс-релаксационных переходах, обуславливающих концентрационное тушение люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$. В спектре люминесценции наиболее эффективен переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ($\lambda_{\max} =$

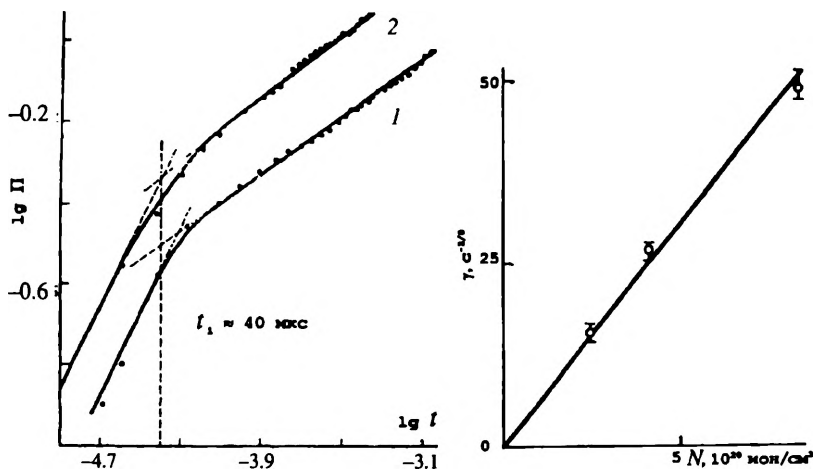


Рис. 5.9. Упорядоченные и неупорядоченные участки тушения люминесценции Sm^{3+} в $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$.
x: 1 — 0,05; 2 — 0,1

Рис. 5.10. Концентрационная зависимость макропараметра тушения люминесценции (γ) поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$

= 930 нм), интенсивность люминесценции в области других переходов существенно меньше. Рассматривая спектры диффузного отражения и люминесценции, можно заключить, что степень перекрытия соответствующих спектров наиболее велика для переходов $(^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}) : (^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2})$ и $(^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}) : (^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2})$. Они, по-видимому, вносят значительный вклад в эффективность межионных взаимодействий $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ и, следовательно, их самотушения. Однако трудно выделить доминирующий канал.

5.5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

Сравним концентрационные зависимости интенсивности свечения ионов неодима и европия в твердых растворах. На рис. 5.3, а изображены графики функций $I(x)$ для кристаллов $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ (кривая 1), $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ (кривая 2) и $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ (кривая 3). Наибольшее концентрационное тушение люминесценции наблюдается в $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ и наименьшее — в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Тип взаимодействия $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ в $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ и $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ диполь-дипольный. В $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ взаимодействие ионов неодима между собой ослабле-

но. В этих кристаллах имеет место миграция энергии возбуждения. Аналогичный вид имеют кривые для интенсивности свечения ионов Eu^{3+} (см. рис. 5.3, б). Зависимости $I(x)$ даны для значений x , лежащих в области фазовой однородности образцов. Хорошо видно, что кривые тушения люминесценции европия отличаются от кривых тушения неодима. Одна из причин такого различия заключена в неодинаковых радиусах взаимодействия $\text{Nd}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ и $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$. Для кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ интенсивность свечения не ограничена концентрационным тушением. Самые яркие образцы $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Все кривые на рис. 5.3 приведены к общей единице. На рис. 5.2 изображены зависимости $\tau(x)$. Видно, что внутрицентровое время жизни терма ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в возбужденном состоянии увеличивается: в $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ $\tau_0 = 220$, $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ — 380 и $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ — 480 мкс. Такое возрастание длительности свечения связано, по-видимому, с изменением электрон-фонового взаимодействия (ЭФВ) в кристаллах. Из структуры кристаллов ясно, что расстояние между атомами неодима и наиболее близко расположенными от него атомами кислорода соответственно возрастает в данном ряду кристаллофосфоров. Следовательно, сила кристаллического поля в их оптических центрах ослабляется. Это подтверждается еще и тем, что расщепление терма ${}^4F_{3/2}$ уменьшается: $\Delta \approx 3 \cdot 10^2$ в $\text{La}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$, $2 \cdot 10^2$ — $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ и $0.4 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ — $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Таким образом, оператор ЭФВ, изученный в работе [18], также уменьшается.

Вероятность безызлучательного перехода w иона Ln^{3+} из возбужденного состояния в основное, согласно теории [18], можно грубо оценить в виде $w \approx 1/sR_j^6$, где s — число атомов в элементарной ячейке, R_j — расстояние от иона Ln^{3+} до каждого атома в ячейке. В среднем атомы в ячейке $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ расположены дальше от Nd^{3+} , чем в других рассматриваемых кристаллах, кроме того, в этих объектах s больше, чем в остальных кристаллах. Отсюда и следует, что в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ время жизни τ , пропорциональное $1/w$, будет больше.

Последовательное возрастание τ_0 говорит об уменьшении вероятности диссипации энергии возбуждения, о ее своеобразной локализации на ионе неодима. Это обусловлено, по-видимому, ослаблением связи неодима с атомами решетки и уменьшением ЭФВ. Известно, что в кристаллах с большим числом атомов в элементарной ячейке может происходить локализация колебательной энергии одной из нормальных мод на примесном атоме [19]. Возникает локальное колебание. Аналогичный эффект имеет место, по-видимому, для энергии возбуждения в $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.

Оценим скорость внутрицентровых многофононных безызлучательных переходов между ближайшими уровнями примесных ионов по ширине фононных спектров матриц. Известно, чем меньше

предельная частота фононного спектра, тем меньше эта скорость W_{ji}^* [20]. В поликристаллах оксидов со сложными анионами предельные частоты фононных спектров ω_{\max} следующие: LaTa_2VO_9 — 965, LaNb_2VO_9 — 1000, $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ — 1275 и LaTaB_2O_7 — 1293 см^{-1} . Таким образом, в данном ряду соединений увеличивается ω_{\max} и поэтому увеличивается величина W_{ji}^* , например между термами $^4F_{3/2}$ и $^4I_{15/2}$ иона неодима. Благодаря большей ширине фононного спектра боросодержащих оксидов безызлучательные потери энергии возбуждения будут в них больше, чем в двойных оксидах, рассмотренных в настоящей работе.

В поликристаллах MR_2VO_9 ($R = \text{Nb}, \text{Ta}$), в которых образуются оптические центры на основе радикалов VO_4^{4-} , предельные частоты следующие. В ряду MTa_2VO_9 : M — гадолиний, $\omega_{\max} = 895$, лантан — 965, европий — 990, лютеций — 1020, иттрий — 1045 см^{-1} . В ряду MNb_2VO_9 : M — европий — 803, гадолиний — 880, лютеций — 900, иттрий — 990, лантан — 1000 см^{-1} . Заметим, что концентрация радикалов небольшая и, следовательно, они практически не влияют на величину ω_{\max} . Точно в таком же порядке происходит увеличение безызлучательных потерь в оптических центрах VO_4^{4-} .

Как отмечено в гл. 4, интенсивность фотолюминесценции свободных радикалов в LaTa_2VO_9 в 7 раз меньше, чем в YTa_2VO_9 . Поскольку скорость многофононного безызлучательного перехода для ванадатотанталата иттрия должна быть больше, чем для лантана, в силу большей ширины фононного спектра, то указанная характеристика их люминесценции обусловлена, вероятно, концентрационным тушением свечения оптических центров.

Сравним параметры взаимодействия ионов самария в различных средах (табл. 5.3). Отметим, что погрешность определения $S_{\text{да}}$ составляет примерно 10 %, а R_{\min} — 2.4 %. Проанализируем эти параметры межионного взаимодействия. Параметр $S_{\text{да}}$ уменьшается при увеличении концентрации ионов самария в поликристаллах со структурой M' - и M -фергусонита. Причем значения $S_{\text{да}}$ в M' -структуре выше, чем в M -структуре. Эффективность взаимодействия в M' -структуре уменьшается в 1.2 раза, а в M -структуре в 2.6 раза. Можно сказать, что процессы переноса энергии возбуждения в первой "устойчивее", чем во второй относительно изменения концентрации ионов самария.

Попытаемся объяснить это следующим образом. С увеличением x , вероятно, трехзарядное состояние ионов самария стабилизируется решеткой. В связи с этим уменьшается склонность к восстановлению электронами Sm^{3+} до Sm^{2+} и становится более значителен механизм возбуждения за счет распада электронных возбуждений, в частности электронно-дырочных пар, вблизи Sm^{3+} . Известно [21],

Параметры переноса энергии возбуждения в оксидах

Поликристалл	$C_{\text{дл}} \cdot 10^{-4}, \text{Å}^2/\text{мкс}$	$R_{\text{min}}, \text{Å}$
$\text{M}'\text{-Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TaO}_4$	3.9	5.5
$\text{M}'\text{-Y}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{TaO}_4$	3.2	5.4
$\text{M-Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TaO}_4$	1.9	5.3
$\text{M-Y}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{TaO}_4$	0.73	4.4
$\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$	10.5	5.5
$\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7^*$	5.6	6.2

*Фотовозбуждение, для остальных соединений — катодовозбуждение.

что при распаде электронных возбуждений возможно подпороговое образование дефектов в диэлектриках и полупроводниках, т. е. создание дефектов при энергиях ниже, чем энергия ударного механизма создания радиационных дефектов. Вполне возможно, что при переходе ионов Sm^{2+} в состояние Sm^{3+} наряду с его возбуждением происходит кратковременное образование дефекта вблизи иона Sm^{3+} . Этот дефект может влиять на спектральные свойства оптических центров Sm^{3+} . При концентрационной стабилизации трехзарядного состояния самария число таких дефектов должно уменьшаться, что может влиять на $C_{\text{дл}}$. Эффективность взаимодействия ионов Sm^{3+} при фото- и катодовозбуждении различна. Можно предположить, что это вызвано разным способом возбуждения активатора. В то же время расстояние R_{min} незначительно различается в поликристаллах двойных и тройных оксидов.

Нужно отметить, что найденная величина микропараметра $C_{\text{дл}}$ для $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ оказалась примерно в 2 раза меньше, чем для поликристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ [22], и больше примерно в 2.3 раза по сравнению с монокристаллами $\text{KY}_{1-x}\text{Sm}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ [23]. Величина R_{min} в боратотанталатах и фосфатах практически совпадает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Förster Th. // Naturforsch. 1949. Bd 4, a. S. 321.
2. Перепечко С. Н., Привис Ю. С., Смирнов В. А., Щербakov И. А. // ЖПС. 1984. Т. 41. С. 686.
3. Аванесов А. Г., Басиев Т. Т., Воронько Ю. Г. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1028.
4. Зуев М. Г. // Тез. докл. VIII Всесоюз. феофил. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Ч. II. Свердловск, 1985. С. 109.

5. Ландау Л. Д. О термодинамике фотолюминесценции. Собр. тр. в. 2 т. М.: Наука, 1969. Т. 2. С. 26.
6. Зуев М. Г. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 1. С. 133.
7. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. Изд. 2-е перераб. и допол. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. Изд. 3-е, допол. М.: Наука, 1976.
9. Фотиев А. А., Шульгин Б. В., Москвин А. С., Гаврилов Ф. Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. М.: Наука, 1976.
10. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988.
11. Полуэктов Н. С., Гава С. А. // Оптика и спектр. 1971. Т. 31. С. 86.
12. Ясников А. Г., Полупанова Т. И., Зуев М. Г. и др. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции $YTaO_4-Sm$. Свердловск, 1990. 22 с. Деп. в ВИНТИ 9.04.90, № 2561—В90, Деп.
13. Ткачук А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. С. 232.
14. Кушида Т. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37Б. С. 273.
15. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г., Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986.
16. Зуев М. Г. // ЖПС. 1987. Т. 46. С. 317.
17. Зуев М. Г., Капусткин В. К. Релаксационные процессы в концентрированных кристаллах при электронном возбуждении // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1988. С. 37.
18. Перлин Ю. Е., Каминский А. А., Блажа М. Г. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 685.
19. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах: Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках / Пер. с англ.; под ред. Е. И. Дзялошинского. М.: Мир, 1978. Т. 1.
20. Ткачук А. М. // Спектроскопия кристаллов: Сб. науч. тр. Л., 1985. С. 42.
21. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989.
22. Доценко В. П., Ефрюшина Н. П., Большухин В. А. и др. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. С. 1130.
23. Malinowski, Jacquier B., Baulon G., Nolinski W. // J. Luminescence. 1988. V. 39. P. 301.



ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

Кратко рассмотрим области применения материалов на основе двойных и тройных оксидов. Традиционные области применения указаны в книгах [1, 2].

6.1. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Ванадатотанталаты и ванадатониобаты MR_2VO_9 , где $M = Sc, Y, La, Eu, Gd, Lu$, $R = Nb, Ta$, а также твердые растворы $M_{1-x}Ln_xR_2VO_9$ (Ln — лантаноиды, $x \leq 0,5$) можно использовать в качестве люминофора красного цвета свечения [3]. В отличие от известных люминофоров состава, близкого к предлагаемому, последний отличается тем, что его интенсивность свечения повышается при нагревании от 77 до 600 К. В табл. 6.1 в качестве примера указаны оптические свойства некоторых соединений MR_2VO_9 . Соединения MTa_2VO_9 ($M = Sc, Y, La$ и Ln) могут применяться в качестве керамических материалов, например для термочувствительных датчиков; в них происходит резкий скачок диэлектрической проницаемости при нагревании образцов от 1100 до 1450 °С [3].

Для синтеза образцов смесь исходных компонентов, состоящую из простых оксидов или Ta_2O_5 и MVO_4 , прессовали в таблетки при давлении примерно 0,001 ГПа и обжигали на воздухе. Температурный режим синтеза описан в гл. 7. В табл. 6.2 в качестве примера представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности образца $LaTa_2VO_9$. Видно, что в диапазоне температур 1200—1450 °С диэлектрическая проницаемость возрастает на четыре порядка. Диапазон изменения электропроводности больше, чем, например, у керамики $xZrO_2 + yCeO_2 + zY_2O_3$ [3]. Диэлектрическую проницаемость вычисляли по результатам измерения электроемкости образца. Последнюю измеряли на частоте 1 кГц с помощью цифрового моста Р 5010 (двухконтактный метод). Электропроводность вычисляли по результатам измерения элект-

Таблица 6.1

**Температурная зависимость интенсивности люминесценции MR_2VO_9 ,
($M = Y, La, Eu, Gd, R = Nb, Ta$)**

Соединение	Температура, К	Интенсивность люминесценции, отн. сл.	Спектр (основные линии), нм
YTa_2VO_9	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.95	593, 594, 609,
	400	0.85	615, 619, 698,
	300	0.80	704
	200	0.70	(узкие линии)
	77	0.01	
$GdTa_2VO_9$	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.9	593, 594, 609,
	400	0.8	615, 619, 698,
	300	0.75	704
	200	0.7	(узкие линии)
	77	0.02	
$LaTa_2VO_9$	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.94	593, 594, 609,
	400	0.90	615, 619, 698,
	300	0.87	704
	200	0.80	(узкие линии)
	77	0.01	
$EuTa_2VO_9$	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.97	593, 594, 609,
	400	0.90	615, 619, 698,
	300	0.85	704
	200	0.80	(узкие линии)
	77	0.005	
$GdNb_2VO_9$	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.99	593, 594, 609,
	400	0.96	615, 619, 698,
	300	0.90	704
	200	0.80	(узкие линии)
	77	0.05	
$EuNb_2VO_9$	600	1.00	536, 538, 587,
	500	0.95	593, 594, 609,
	400	0.90	615, 619, 698,
	300	0.82	704
	200	0.75	(узкие линии)
	77	0.01	

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и электропроводности LaTa_2VO_9

Т, °С	Диэлектрическая проницаемость	Электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
900	1600	0.00011
1000	18000	0.0010
1100	$0.2 \cdot 10^9$	0.028
1200	$0.5 \cdot 10^9$	0.35
1300	$2.1 \cdot 10^9$	1.3
1400	$3.5 \cdot 10^9$	15
1450	$1.8 \cdot 10^9$	14

росопротивления образца с помощью того же моста. Ячейку с образцом разогревали на воздухе со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$. Температуру измеряли с помощью платиноплатинородиевой термопары в непосредственной близости от образца с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве новых рентгенолюминофоров можно использовать составы $\text{Y}_x\text{M}_y\text{Eu}_{1-x-y}\text{Ta}_{7-z}\text{O}_{19}$, где $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.005 \leq y \leq 0.1$, $0.001 \leq z \leq 0.004$, $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$, которые излучают в красной области спектра [3].

Синтезированы ламповые люминофоры и новые люминесцентные материалы, которые могут быть использованы в люминесцентной технике, например для возбуждения антистоксовых люминофоров. Материал излучает в ИК-области спектра и может применяться для возбуждения антистоксовых люминофоров зеленого цвета свечения. Его состав описывается формулой $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$, где $0.005 \leq x \leq 0.5$ [3а, 3].

Способы получения люминофоров описаны в гл. 7. Предложен новый способ получения люминофоров на основе танталатов трехвалентных металлов со структурой M' -фергусонита, применяемых, в частности, в качестве рентгенолюминофоров нового поколения. Рентгеновские экраны с такими люминофорами имеют более высокую разрешающую способность и усиливающее действие. Кроме того, при их использовании уменьшаются дозовые нагрузки на пациентов и обслуживающий персонал рентгенкабинетов за счет снижения времени экспозиции при исследовании больных по сравнению с применением традиционных экранов на основе вольфрамата кальция [4].

Танталаты со структурой M' -фергусонита можно получить в плавне. Он ускоряет твердофазную реакцию и способствует получению именно необходимой фазы со структурой M' -фергусонита с определенным гранулометрическим составом. Получали люминофоры состава $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{TaO}_4$ и $\text{M}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$, где M =скандий, иттрий, лантан, гадолиний, лютеций, алюминий, галлий, индий; M' =церий,

празеодим, неодим, самарий, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий при $x = 0.0005—0.5$, $y = 0.0001—0.5$. Гомогенизированную смесь соответствующих исходных оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, нагревали на воздухе при температуре $1000—1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $8—10$ ч. Затем охлажденную смесь вновь гомогенизировали и вновь обжигали при $1150—1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $8—10$ ч. После следующего охлаждения в смесь вводили пламень Li_2SO_4 в объеме, превышающем объем смеси в $5—7$ раз. Вновь обжигали шихту при $1200—1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $8—10$ ч. Выщелачивали пламень дистиллированной водой при непрерывном перемешивании $2—3$ ч. Затем продукт отфильтровывали, помещали в платиновый тигель и нагревали на воздухе при $1250—1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $6—8$ ч. Этот последний обжиг приводил к возрастанию интенсивности люминесценции в 2 раза. Такое увеличение интенсивности свечения обусловлено, вероятно, уменьшением концентрации центров тушения, образующихся при введении пламеня.

В целях наилучшей гомогенизации и равномерного распределения малых добавок в кристаллофосфоре применяли следующую методику. Оксиды иттрия и тулия растворяли в растворе 10 N соляной кислоты. Добавляли воду, перемешивали и нагревали до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Щавелевую кислоту растворяли в воде, и полученный раствор также нагревали до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем соединяли растворы и производили совместное осаждение оксалатов иттрия и тулия. Далее осадок разлагали при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и получали смесь оксидов. Затем методом обычного твердофазного синтеза из необходимых компонентов в плавне LiCl или Li_2SO_4 получали люминофоры $\text{Sr}_{0.002}\text{Y}_{0.9937}\text{Tm}_{0.005}\text{TaO}_4$, $\text{Sr}_{0.002}\text{Y}_{0.9937}\text{Tm}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ta}_{0.995}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.01}\text{Y}_{0.9883}\text{Tm}_{0.005}\text{TaO}_4$ со структурой M' -фергусонита.

Впервые в России получены опытные партии усиливающих рентгеновских экранов на основе YTaO_4 с примесью ниобия и тулия, которые позволяют уменьшить дозовые нагрузки на пациентов. Это весьма важно в детской диагностике и при маммографических исследованиях [5—7]. Установлено, что яркость люминесценции образцов $\text{YNb}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_4$ в тонком слое довольно высока и достигает по отношению к яркости типового образца люминофора Р-420-1 (CaWO_4) 130% . Измерение яркости свечения проводили фотографическим способом. Рентгеновские снимки получали с помощью рентгеновского аппарата РУМ-4М. Послесвечение серии образцов ниже послесвечения люминофора Р-420-1, что является положительным результатом. Характеристики полученных экранов представлены в табл. 6.3.

Шихта для люминофоров, которыми залиты образцы экранов 1—4, содержала пламень Li_2SO_4 , превышающий объем смеси исход-

Характеристики рентгеновских экранов на основе люминофора $\text{YNb}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_4$

№ обр.	Усиливающее действие, %	Разрешающая способность	Зернистость	Послесвечение
1	80	На уровне эталона	Чуть хуже эталона	На уровне эталона
2	112	Значительно лучше эталона	На уровне эталона	—"
3	150	—"	—"	—"
4	115	—"	—"	—"

Примечание. Анализ образцов проводили путем сравнения с экраном ЭУ-В2А (эталон).

ных оксидов соответственно в 5; 5.5; 6 и 6.5 раз. Грансостав люминофоров примерно одинаков. Средний размер зерна составляет 3—4 мкм. Зерна имеют четкую форму в виде призмы. Размер конгломератов 5—100 мкм в количестве 50 мас. %. Яркость рентгенолюминесценции в тонком слое имеет по отношению к Р-420-1 следующие величины в образцах, %: 1—87, 2—103, 3—130 и 4—125.

Опытный образец экрана из люминофора $\text{Y}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{TaO}_4$ имеет следующие характеристики в сравнении с УЭ-В24: фотографическое действие 102 %, резкость изображения лучше, чем у эталона, зернистость фона, как у эталона. Таким образом, этот люминофор может использоваться для изготовления усиливающих экранов [8—10].

6.2. РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Соединения и твердые растворы с простыми и сложными анионами могут использоваться в медицине в качестве рентгеноконтрастных веществ (РКВ), оседающих на тканях организма и поглощающих большой процент излучения, усиливая контрастность и позволяя диагностировать при низкой дозе облучения, получаемой пациентом. Эти объекты включают два или более химических элементов, эффективных для рентгенографии, каждый из которых поглощает рентгеновское излучение во всем спектре или в интервале от 15 до 150 кэВ. Указанные элементы имеют различные границы К-поглощения. Так, К-скачки поглощения элементов следующие [10а], кэВ: иттрий — 17.038, лантан — 38.93, лантаноиды от церия до лютеция — 40.45 — 63.31, тантал — 67.4. В качестве примера на рис. 6.1 показана экспериментальная зависимость ослабления (α) излучения от напряжения (U) на рентгеновской трубке с вольфрамовым анодом для металлического тантала, сульфата бария и орто-

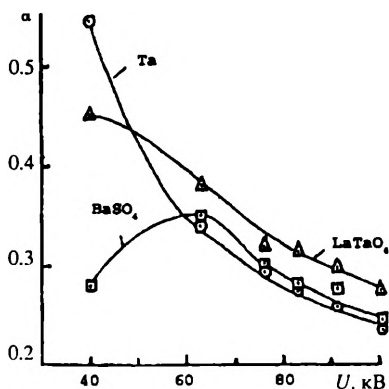


Рис. 6.1. Зависимость от напряжения на трубке (U) ослабления (α) рентгеновского излучения в пленках, содержащих различные порошкообразные рентгеноконтрастные вещества.

$\alpha = (I_0 - I)/I_0$; I_0 — интенсивность падающего на пленку излучения, I — интенсивность излучения, прошедшего через пленку

танталата лантана. Поверхностная плотность порошков следующая, моль/см²: тантала — 3.04, BaSO₄ — 2.36, LaTaO₄ — 1.44, что соответствует 55 мг/см². Хорошо видно, что при

$U \geq 50$ кВ и алюминиевом фильтре — фантоме толщиной 22 мм — танталат лантана сильнее ослабляет рентгеновское излучение (несмотря на меньшую поверхностную плотность), чем тантал и сульфат бария.

Эффективными в качестве РКВ будут и другие танталаты составов $MTaO_4$, M_3TaO_7 , MTa_3O_9 , MTa_5O_{14} , MTa_7O_{19} , где М=иттрий, лантан, лантаноиды [11, 12], и соединения со сложными анионами составов MTa_2VO_9 , $LaTaB_2O_7$.

Размер поликристаллических частиц для бронхографии находится в интервале 1—10 мкм — 80 %, 10 — 40 мкм — 20 % и обеспечивается способом получения РКВ.

Для внедрения РКВ в клиническую практику необходимы испытания на животных. Проведены доклинические испытания ортотанталата иттрия $YTaO_4$: исследованы контрастность (специфическая эффективность), острая и хроническая токсичность, аллергенность, мутагенность и иммунный ответ.

Для установления специфической эффективности необходимо:

- определение рентгеновской контрастности ортотанталата иттрия,
- разработка технологии запыления бронхиального дерева препаратом в эксперименте,
- разработка рентгеновской технологии исследования бронхов при контрастировании препаратом (рентгенография, томо- и зонोगрафия),
- изучение эвакуаторной функции бронхиального дерева при использовании препарата в эксперименте,
- изучение морфологических изменений в бронхах, легких, лимфоузлах после воздействия препарата через 2 и 6 месяцев после запыления.

6.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ УТаО₄

На первом этапе испытаний предлагаемого для контрастирования трахеобронхиального дерева препарата проведена оценка контрастности его в сравнении с используемыми в клинической практике контрастными веществами (йодином, сульфатом бария, тразографом, урографином) и бесконтрастными веществами (порошком сульфодимезина и стеклянной колбой). Сравнительные рентгенограммы указанных веществ показали, что испытуемый препарат не уступает по контрастности существующим веществам и даже несколько выше. Этот вывод подтверждается и на рентгенограммах, выполненных на экспериментальной модели трахеи.

На втором этапе эти данные полностью подтвердились при проведении бронхографии собакам, у которых после запыления препаратом трахеобронхиального дерева, получены достаточно контрастные рентгеновские снимки [13].

6.2.2. ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ

Материал и методы исследования. Опыты проводили на беспородных мышах обоего пола с массой тела 18—20 г, на беспородных крысах обоего пола массой 200—220 г, на морских свинках обоего пола массой тела 450—480 г. Ортотантат иттрия в 1 %-й крахмальной взвеси вводили однократно. Мышам вводили внутрибрюшинно и внутрижелудочно в объеме 1 мл на 20 г массы тела, крысам — внутрибрюшинно и внутрижелудочно в объеме 2 мл на 100 г массы тела. Морским свинкам препарат вводили только внутрибрюшинно в объеме 1 мл на 100 г массы тела, контрольным животным — внутрибрюшинно и внутрижелудочно 1 %-ю крахмальную взвесь в том же объеме, что и опытным группам животных. После введения препарата за животными устанавливали наблюдение, которое продолжалось 21 день (см. Приложение) [14].

6.2.3. ИЗУЧЕНИЕ ХРОНИЧЕСКОЙ ТОКСИЧНОСТИ НА КРЫСАХ

В первой серии хронического опыта использовали беспородных белых крыс-самок с начальной массой тела 150—170 г. Ортотантат иттрия вводили ежедневно в течение 10 дней внутривутробно в 1 %-м растворе крахмала в объеме 0.5 мл на 100 г массы тела. Животные были разделены на четыре группы по 23 в каждой. II—IV группам вводили препарат в дозах 21.5; 215 и 860 мг/кг массы тела

(первая доза взята из расчета предполагаемого количества препарата, необходимого для трахеобронхографии человека — 1.0—1.5 г; вторая и третья дозы в 10 и 40 раз превышают первую). I группе (контроль) вводили в равном объеме 1 %-й раствор крахмала. Животные получали обычный виварный рацион из натуральных продуктов.

Для оценки токсикологических свойств препарата использовали патофизиологические, гематологические, биохимические, гистологические методы исследования, характеризующие функции различных органов и систем организма. Анализ функционального состояния систем по названным методам проводили до начала введения препарата (фон), через 10 дней после начала и спустя 1 месяц после отмены препарата (восстановительный период). Кровь для биохимических и гематологических исследований брали из подъязычной вены (см. Приложение) [14].

6.2.4. ИЗУЧЕНИЕ ХРОНИЧЕСКОЙ ТОКСИЧНОСТИ НА СОБАКАХ

Во второй серии хронического эксперимента использовали 11 собак (самок и самцов) с начальной массой тела 10—15 кг. Животные были разделены на две группы: I — контрольная, 5 собак; II — опытная, 6 собак. Ортотанталат иттрия вводили опытным собакам интратрахеально ежедневно в течение 10 дней под внутривенным тиопенталовым наркозом. Инсуфляция порошка выполнялась в течение 1—1.5 мин в дозе 215 мг/кг массы тела. Осложнений при введении порошка и после него у собак не отмечалось.

Для оценки токсикологических свойств препарата использовали гематологические, биохимические, гистологические методы исследования, характеризующие функции различных органов и систем организма. Анализ функционального состояния систем по названным методам проводили до начала введения препарата (фон), через 10 дней введения и спустя 1 месяц после его отмены (восстановительный период). Кровь для биохимических и гематологических исследований брали из подкожной вены голени [14].

6.2.5. ИЗУЧЕНИЕ АЛЛЕРГИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Изучение аллергизирующего действия ортотанталата иттрия проводили в соответствии с положениями “Методических рекомендаций по оценке аллергенных свойств фармакологических средств” от 1 июля 1988 г. Аллергизирующие свойства $YTaO_4$ оценивали по его способности индуцировать у животных реакции гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ). Индукцию ГЗТ

оценивали на мышах в плантарном тесте по величине отека лапок. По методу оценки чувствительности гладких мышц изолированной трахеобронхиальной цепочки морских свинок определяли способность препарата вызывать аллергические реакции немедленного типа при ингаляционном введении по методике М. С. Суровикиной (1975 г.). В опытах были использованы пестрые морские свинки (масса тела 300—340 г) и мыши СВВА тетрагибриды, полученные из питомника “Крюково”. Препарат вводили животным в дозах, соответствующих рекомендуемой эффективной терапевтической дозе: 0,5 г/кг (1 ЭТД) и 2,5 г/кг, (5 ЭТД). Препарат разводили стерильным физиологическим раствором, предварительно тщательно растерев в стерильной ступке [15]. Результаты даны в Приложении.

6.2.6. ИЗУЧЕНИЕ ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ И МУТАГЕННОЙ АКТИВНОСТИ

Иммуномодулирующую активность препарата $YTaO_4$ оценивали по его способности влиять на интенсивность отдельных реакций гуморального и клеточного иммунитета в соответствии с “Методическими материалами по экспериментальному (фармакологическому) и клиническому испытанию иммуномодулирующего действия фармакологических средств” (раздел 3).

Учитывая физико-химические свойства препарата (нерастворимый порошок) и особенности его применения в качестве рентгеноконтрастного средства (однократное в виде инфузии), иммунологические исследования проведены по минимальной программе. Влияние препарата на гуморальный иммунный ответ оценивали по уровню циркулирующих антител, на клеточный иммунный ответ — по влиянию на реакцию ГЗТ к эритроцитам барана. Исследования проведены на мышах СВВА тетрагибридах и (СВА × С57В/6)F₁ гибридах массой 18—20 г, полученных из питомника “Крюково”. Препарат вводили в рекомендуемой эффективной дозе 0,5 г/кг (1 ЭТД) и в дозе 2,5 г/кг (5 ЭТД). Его тщательно растирали в стерильной ступке перед введением, готовили суспензию на стерильном физиологическом растворе и вводили одновременно с соответствующим антигеном [15]. Результаты представлены в Приложении.

Для изучения мутагенной активности препарата использована система методов, позволяющих зарегистрировать индукцию различных типов нарушений в соматических и зародышевых клетках млекопитающих. Работа проведена в соответствии с “Методическими рекомендациями по изучению мутагенных свойств новых лекарственных препаратов”.

6.2.7. ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ YTaO_4 В ЛИМФОУЗЛАХ СОБАК

Растворимость ортотанталата иттрия изучали следующим образом. Навеску массой 200 мг помещали в растворы с различными pH и выдерживали в них в течение 30 сут. Растворы имели следующие pH: 2.5; 3.9; 4.5; 6.7; 7; 8; 9. В табл. 6.4 представлена растворимость YTaO_4 . Установлено, что при pH = 7.4, который имеет организм человека, растворимость рентгеноконтрастного вещества YTaO_4 составляет 0.002—0.003 г/л, т. е. находится на уровне погрешности измерения.

Проведен химический анализ на содержание YTaO_4 в лимфоузлах собак. Определение содержания иттрия и тантала в данных объектах проводили по следующей методике. Навеску объекта растворяли в 10—15 мл смеси кислоты $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ (1:1) при температуре 500—600 °С. Растворы переводили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Содержание иттрия и тантала определяли атомно-эмиссионным спектральным анализом с использованием в качестве источника возбуждения спектров индукционной высокочастотной аргоновой плазмы. Пределы обнаружения иттрия и тантала $1 \cdot 10^{-3}$ мас. % (зависят от уровня холостого опыта). Для приготовления стандартных растворов иттрия и тантала использованы оксиды высокой чистоты: Y_2O_3 марки ИТО-В и Ta_2O_5 — TaO-1, что позволило снизить пределы обнаружения данных элементов. Относительная погрешность результатов измерения с учетом случайной и неисключенной систематической погрешности составляет 10 %. Результаты анализа представлены в табл. 6.5.

Таким образом, содержание иттрия и тантала показывает, что рентгеноконтрастное вещество ортотанталат иттрия практически не захватывается лимфоузлами животных.

6.2.8. РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОЕ ВЕЩЕСТВО LaTaO_4

Рентгеноконтрастное вещество LaTaO_4 ортотанталат лантана испытано на 20 больных с опухолевыми и неопухолевыми стенозами дыхательных путей, пищеварительного тракта, свищами различного типа строения и локализации. Во всех случаях четко выявлены уровень, протяженность и характер стеноза, свищей, полостей. Обнаружено, что рентгеноконтрастный компонент равномерно покрывает стенки, слизистые контрастируемого органа, обладает достаточной рентгеноконтрастностью и фиксируется на протяжении 2—3 ч на слизистой после его нанесения. Белый цвет рентгенокон-



Растворимость $YTaO_4$

рН	Растворимость, г/л	рН	Растворимость, г/л
2.5	0.10	7	0.002—0.003
3.9	0.014	8	0.002—0.003
4.5	0.021	9	0.001
6	0.002—0.003		

Таблица 6.5

Содержание иттрия и тантала в лимфоузлах собак

№	Навеска, г	Y, мг/навеска	Y, мас. %	Ta, мг/навеска	Ta, мас. %
1	0.04650	0.0005	0.001	0.005—0.01	0.01—0.02
2	0.23745	0.015	0.0063	0.002—0.005	0.0008—0.002
3	0.12475	0.007	0.0064	0.005—0.01	0.004—0.008
4	0.1311	0.0001	0.0003	0.005—0.01	0.0007—0.004
5	0.04390	0.00012	0.0003	0.005—0.01	0.01—0.02

трастного компонента создает благоприятные условия для проведения эндоскопического исследования, прицельного взятия материала для исследования, что в значительной степени способствует раннему выявлению заболевания, своевременному оказанию медицинской помощи и эффективности лечения [3, 17—19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г. Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986.
2. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты: Химия редких элементов. М.: Наука, 1985.
3. Зуев М. Г. Автореф. дис. докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996; Зуев М. Г. // Тез. докл. II Всесоюз. сов. по вопросам материаловедения для источников света и светотехнических изделий. Саранск, 1990. С. 8; Снегирев А. И., Зуев М. Г. Пивоварова В. И. // Огнеупоры. 1992. № 1. С. 7.
4. А. с. (СССР) № 1620469. Способ получения люминофора на основе ортотанталатов трехвалентных металлов / М. Г. Зуев, А. А. Фотиев, А. М. Гурвич и др. З с. МКИ³ С 09 К 11/67, 11/77. Оpubл. в БИ. 1991, № 2.
5. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Ясников А. Г. и др. // Химия твердого тела: Межвуз. сб. науч. тр. Свердловск, 1989. С. 72.

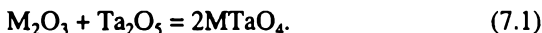
6. Ясников А. Г., Зуев М. Г., Фотиев А. А. // Тез. докл. Выездн. сес. науч. сов. по неорганич. химии АН СССР: Пермь, 1991. С. 91.
7. Ясников А. Г., Зуев М. Г., Фотиев А. А., Мельников Д. Л. // Тез. докл. XIV Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. М., 1989. С. 516.
8. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Ясников А. Г., Пивень А. И. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. "Ускорение социально-экономического развития Урала". Свердловск, 1989. Ч. 1. С. 73.
9. Зуев М. Г., Ясников А. Г. // Мат-лы VI Всесоюз. симп. "Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения" Львов, 1989. С. 49.
10. Зуев М. Г., Ясников А. Г., Фотиев А. А. и др. // Достижения науки — производству. Ученые УрО АН СССР — медицине: Информ. мат-лы. 2. Свердловск, 1989. С. 36.
- 10а. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
11. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Карташов В. В. // Тез. докл. XV Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. Минск, 1993. Т. 2. С. 21.
12. Зуев М. Г., Фотиев А. А., Журавлева Е. Ю., Дмитриев А. Ф. // Тез. докл. Междунар. науч. конф. "Актуальные проблемы экологической хронобиологии и хрономедицины" Екатеринбург, 1994. С. 86; Зуев М. Г., Журавлева Е. Ю., Ларионов Л. П. и др. Рентгеноконтрастные средства — сложные оксиды элементов III и V групп (ортотанталат иттрия). Екатеринбург, 1997. Деп. в ВИНТИ, № 2868—В97.
13. Карташов В. М., Зуев М. Г., Дмитриев А. Ф., Фотиев А. А. // Новые медицинские технологии в решении проблем медико-социальной реабилитации. Информ. материалы. Екатеринбург, 1995. С. 93.
14. Зия А. В., Елистратова М. А., Зуев М. Г. и др. // Там же. С. 107.
15. Можокина Г. Н., Зуев М. Г., Дмитриев А. Ф. // Там же. С. 102.
16. Куничан А. Д., Зуев М. Г., Дмитриев А. Ф. // Там же. С. 99.
17. Зуев М. Г. // Основные результаты работ по региональной научно-технической программе "Урал" Отчет о деятельности за 1997 г. Ч. 3. Екатеринбург, 1998. С. 196.
18. Бальберт М. А., Зуев М. Г., Ларионов Л. П. // Тез. докл. VII Междунар. конф. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". С.-Пб; 1998. С. 105.
19. Зуев М. Г. // Основные результаты работ по научно-техническим программам. Отчет о деятельности за 1998 год. Ч. 3. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 1999. С. 160.



МЕТОДЫ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ

7.1. ПОЛИКРИСТАЛЛЫ С ПРОСТЫМИ АНИОНАМИ

Вначале рассмотрим методы синтеза люминесцентных материалов на основе танталатов $MTaO_4$ ($M = Y, La, Ln$) со структурой М-фергусонита, образующихся по твердофазной реакции



Кристаллофосфоры в системе $LaTaO_4 - NdTaO_4$ содержали неодим в пересчете на Nd_2O_3 , мол. %: 0.6; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 20; 30; 50; 70; 90; 100. Получение образцов для малых концентраций активатора (0.2—4 %) осуществляют различными способами. По первому способу неодим вводят в шихту в виде раствора $NdCl_3$. Изменяя титр раствора, можно вводить сколько угодно малое количество неодима. При этом повышается гомогенизация смеси благодаря присутствию одного из ее компонентов в жидкой фазе. По второму способу смесь с 0.2—4 % Nd_2O_3 получают из смеси с содержанием Nd_2O_3 0.5—10 %. Для этого в последнюю добавляют стехиометрическое количество La_2O_3 и Ta_2O_5 , тем самым добиваясь необходимой концентрации неодима. По третьему способу необходимую смесь получают из синтезированных образцов $La_{0.95}Nd_{0.05}TaO_4$ и $La_{0.9}Nd_{0.1}TaO_4$ и разбавляют их в необходимой стехиометрии порошком $LaTaO_4$. Таким образом достигают нужную малую концентрацию неодима.

Синтез проводят в основном на воздухе при температуре 1200—1350 °С в течение 70 ч с перетиранием образцов через 35 ч. Можно изменить условия синтеза, а именно: время обжига уменьшить до 16 ч с промежуточным перетиранием образцов через 8 ч. Согласно работе [1], эти условия достаточны для получения соединений $LnTaO_4$ и практически 100 %-го выхода продуктов реакции. Аналогичные условия синтеза приняты для поликристаллов в системе $LaTaO_4 - EuTaO_4$ с концентрациями Eu_2O_3 , мол. %: 0.05; 0.1; 1; 5; 7; 10; 15 и

100, а также для всех других образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$, где $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, $x = 0.01$, и поликристаллов $\text{La}_{0.985}\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.005}\text{TaO}_4$, $\text{La}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Nb}_{0.005}\text{Ta}_{0.995}\text{O}_4$, $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{TaO}_4$, $\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{TaO}_4$ [2].

Рентгенофазовый и химический анализы, исследование колебательных спектров и спектрально-люминесцентных характеристик показывают независимость результатов от рассмотренных способов получения образцов.

Танталаты состава M_3TaO_7 , как следует из анализа литературы, мало изучены. Они образуются по реакции $3\text{M}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 = 2\text{M}_3\text{TaO}_7$. Совершенно не изучены требования, предъявляемые к синтезу этих объектов как кристаллофосфоров. Шихту для получения люминесцентной системы $\text{La}_3\text{TaO}_7 - \text{Nd}_3\text{TaO}_7$ получают из оксидов с концентрациями Nd_2O_3 , мол. %: 0; 0.03; 0.15; 0.3; 0.6; 0.9; 3; 5; 15; 30; 60; и 100. В системе $\text{La}_3\text{TaO}_7 - \text{Eu}_3\text{TaO}_7$ концентрация Eu_2O_3 составляла, мол. %: 0.015; 0.03; 0.15; 0.3; 0.9; 3; 9; 21; 30; 45; 60 и 90.

Синтез проводят в бериллиевых тиглях в три стадии. Сначала обжиг таблеток осуществляют при 1000°C в течение 17 ч. После этого производят перетирание образцов. Затем обжигают смесь при 1350°C в течение 8 ч и снова гомогенизируют образцы. Наконец, заключительный обжиг проводят при 1550°C в течение 30 мин. Полноту реакции контролируют рентгенофазовым и химическим анализами, исследованием колебательных спектров и люминесценции.

Обработку методики синтеза кристаллофосфоров вели на примере концентрационной серии системы $\text{La}_3\text{TaO}_7 - \text{Nd}_3\text{TaO}_7$. РФА образцов, обожженных при 1000°C , показал, что синтез прошел, однако изучение люминесценции неодима обнаружило, что квантовый выход ничтожно мал. После дальнейшего обжига при 1350 и 1550°C и изучения свечения ионов Nd^{3+} обнаружено последовательное возрастание квантового выхода при неизменности рентгенометрических характеристик образцов.

Таким образом, люминесцентный анализ показал, что кристаллофосфор образуется лишь при 1550°C , хотя рентгеновские данные говорят о неизменной структуре этих танталатов после обжига при 1000 и 1350°C . Для разработки оптимальных условий получения проводили обжиг образцов с неодимом сразу же при 1600°C в вакууме в течение 1 ч. В результате цвет таблеток остался белым, РФА не обнаружил исходных оксидов, а квантовый выход люминесценции не возрос по сравнению с описанной методикой получения данных кристаллофосфоров. Итак, синтез кристаллофосфоров состава $\text{La}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{TaO}_7$ желательно вести при 1550°C

с промежуточной гомогенизацией. Анализ показывает изоструктурность La_3TaO_7 и Nd_3TaO_7 . Установлено, что образуется один тип твердых растворов $\text{La}_{3(1-x)}\text{Ln}_{3x}\text{TaO}_7$ для $0 < x \leq 0.15$ на основе La_3TaO_7 .

Оценим температуру возникновения ($T_{\text{н}}$) люминофоров на основе La_3TaO_7 . Как известно, для обширной группы кристаллофосфоров способность к люминесценции возникает лишь после термической обработки состава выше определенной температуры [3]. По данным [4, 5], для широкозонных активированных кристаллофосфоров $T_{\text{н}}$ отвечает середине интервала наиболее резкого возрастания интенсивности свечения и составляет в среднем 0,52 от температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) матрицы. Для La_3TaO_7 $T_{\text{пл}} = 1960^\circ\text{C}$ [6]. Середина упомянутого интервала равна (оценим следующим образом: $(1550 - 1350) = 200^\circ\text{C}$. Половина этой величины равна 100°C . Тогда, учитывая, что начало возрастания интенсивности происходит при 1300°C , получим: $T_{\text{н}} = 1300 + 100 = 1400^\circ\text{C}$. Таким образом, $T_{\text{н}}$ составляет $1400/1960 \approx 0.7 T_{\text{пл}}$.

Для получения твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$ и $\text{Y}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ с примесью лития, стронция и цинка применяют "полумокрый" метод. Здесь используют спиртовой раствор TaCl_5 , в который добавляют соответствующие оксиды, затем высушивают шихту и применяют твердофазный метод синтеза. Кристаллофосфоры $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$ с ионами $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ и ионами $(\text{Tm}, \text{Nb}, \text{Li})$, $(\text{Tm}, \text{Nb}, \text{Li}, \text{Sr})$, (Li, Zn) имеют структуру M' -фергусонита. В то же время составы $\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$ с ионами $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Er}$ имеют структуру M -фергусонита, а с Ho — M' -фергусонита.

Для повышения выхода продукта и интенсификации процесса осуществлено получение танталатов и ниобатов элементов III группы методом горячего прессования. Смесь оксидов соответствующих металлов нагревали на воздухе при давлении (P) на смесь 5,0—7,7 ГПа, температуре 1300—1600 $^\circ\text{C}$ в течение 5—10 мин. Использовали пресс высокого давления ДО-137А и блок матриц типа "Торрид". Нагревателем служил графитовый стаканчик, в который помещали исходную смесь. Последнюю предварительно обертывали платиновой фольгой для предотвращения загрязнения образца углеродом. Температуру измеряли термпарой, давление — по фазовым переходам в висмуте. В качестве среды, обеспечивающей всестороннее сжатие, использовали пиррофиллит.

В табл. 7.1 представлен фазовый состав продуктов, полученных при термобарической обработке смеси оксидов M_2O_3 , Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , взятых в различной стехиометрии. При анализе результатов горячего прессования шихт, содержащих оксиды иттрия, лантана и

Фазовый состав продуктов, полученных при термобарической обработке смеси оксидов иттрия, тантала и ниобия

Состав исходной шихты	<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , мин	Фазовый состав
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	7.7	1600	10	LaTaO_4
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Ta}_2\text{O}_5$	7.7	1600	10	х-фаза
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	5.0	1500	5	$\text{Y}_3\text{TaO}_7 + \text{Ta}_2\text{O}_5$
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	7.7	1600	10	$\text{YTaO}_4 + \text{Ta}_2\text{O}_5$
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 7\text{Ta}_2\text{O}_5$	7.7	1400	10	х-фаза
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 0.03\text{Nb}_2\text{O}_5 +$ $+ 0.97\text{Ta}_2\text{O}_5$	7.7	1400	10	$\text{Y}_3\text{Ta}_2\text{O}_7 : \text{Nb} + \text{YTaO}_4$
$\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$	7.7	1400	10	у-фаза
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 7\text{Nb}_2\text{O}_5$	7.7	1400	10	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Y}_2\text{O}_3$
$3\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	7.7	1500	10	Y_3NbO_7
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	7.7	1500	10	YNbO_4
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{Nb}_2\text{O}_5$	7.7	1500	10	$\text{YNbO}_4 + \text{Nb}_2\text{O}_5$
$\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$	7.7	1400	10	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Y}_2\text{O}_3$

тантала, можно увидеть, что продуктами реакции выступают в основном танталаты состава MTaO_4 и M_3TaO_7 , где $\text{M} = \text{Y}, \text{La}$, неспореагировавшие исходные оксиды и неидентифицируемые фазы. Аналогично можно сказать о шихте, содержащей оксид ниобия.

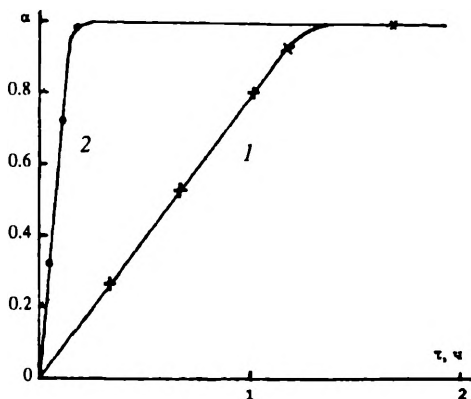
Образование танталатов и ниобатов идет по-разному в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов $\text{M}_2\text{O}_3 : \text{R}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$). Например, при соотношении 1:1 в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Ta}_2\text{O}_5$ образуется Y_3TaO_7 , а в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ — YNbO_4 .

На основании термобарических экспериментов построена зависимость степени превращения от времени в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{YNbO}_4$ при 1500 °C для атмосферного давления и давления 7.7 ГПа (рис. 7.1). Процесс образования YNbO_4 происходит значительно медленнее при атмосферном давлении, чем при 7.7 ГПа. О кинетике его образования при атмосферном давлении и температурах до 1200 °C было сообщено в работе [7]. Отметим, что подобное увеличение скорости соответствующих реакций имеет место также и для танталатов РЗЭ (см. табл. 7.1).

Несколько слов о получении рентгеноконтрастных веществ для медицины. Танталаты состава MTaO_4 , M_3TaO_7 , MTa_3O_9 , $\text{MTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$, где $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ln}, \text{Bi}$, синтезируют твердофазным способом по методикам, описанным в настоящей главе. Затем готовят суспензию танталата РЗЭ (или висмута) или смеси танталатов РЗЭ (или висмута) в растворе ацетилцеллюлозы в аце-

Рис. 7.1. Степень превращения в системе $Y_2O_3 + Nb_2O_5 = 2YNbO_4$ при $1500^\circ C$.

1 — давление атмосферное, 2 — давление 7,7 ГПа



тоне. В емкость помещают вазелиновое масло и парафин, смесь нагревают до $50^\circ C$, выдерживают 1—2 ч и охлаждают до комнатной температуры. Затем с помощью мешалки вводят суспензию в течение 3—4 ч в токе воздуха, после чего выключают мешалку, нагревают смесь до $40\text{—}50^\circ C$, фильтруют, промывают образовавшиеся гранулы гексаном и сушат. Полученный состав может применяться в рентгенодиагностике. Отметим, что в качестве РКВ данные танталаты могут применяться в виде не только гранул, но и порошка.

Проанализируем границу твердых растворов на основе $LaTaO_4$. Эти твердые растворы, содержащие ионы РЗЭ, представляют собой кристаллофосфоры. Практическое значение имеют объекты с относительно небольшой концентрацией ионов РЗЭ, величина которой лимитируется концентрационным тушением. Вообще говоря, примесные ионные кристаллы, способные к люминесценции, во многих случаях относятся к одному из типов твердых растворов [3, 8]. В некоторых случаях разная форма (сингония) кристаллов не служит помехой в образовании очень широких по составу областей твердых растворов. Это широкий изоморфизм разноформенных кристаллов [9].

На рис. 7.2 представлены изменения параметров и объема элементарной ячейки в зависимости от мольной доли x твердых растворов $La_{1-x}Nd_xTaO_4$. Этот рисунок демонстрирует правило Вегарда [10]. Видно, что параметр a растет от 7.639 до 7.654 Å линейно, а параметры b и c возрастают квазилинейно до $x = 0.2$: b — от 5.551 до 5.564, c — от 7.616 до 7.782 Å. Строго линейно возрастает формульный объем: от 365.07 до 391.05 Å³. После значения $x = 0.2$ параметры и объем ячейки не изменяются.

Таким образом, область гомогенности твердого раствора $La_{1-x}Nd_xTaO_4$ существует со стороны $LaTaO_4$ в интервале $0 < x \leq 0.2$. При этом ионы неодима замещают, по-видимому ионы лантана. От-

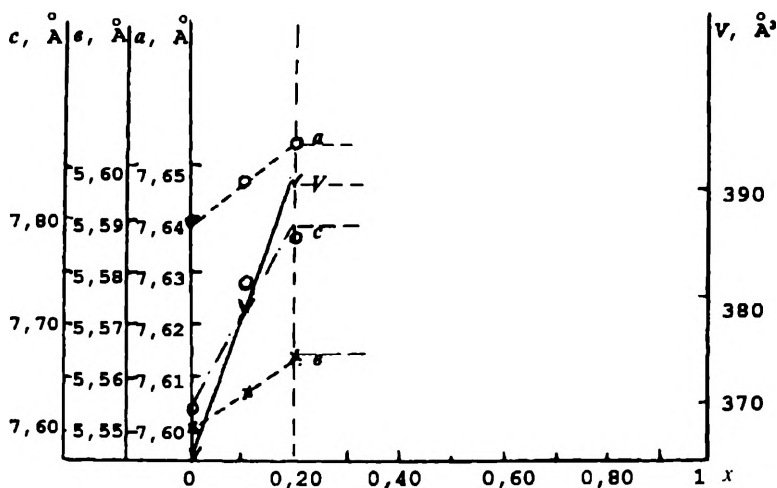


Рис. 7.2. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ от мольной доли x

метим, что при замещении иона лантана трехзарядными ионами европия, гадолиния, тербия и диспрозия со стороны LaTaO_4 образуются твердые растворы $x = 0.5$ [12].

Проанализируем гранулометрический состав образцов со структурами М- и М'-фергусонита, полученными без плавления и в различных плавлениях. В плавлении происходят процессы межзеренной рекристаллизации. В табл. 7.2 дано сравнение характеристик степени дисперсности образцов, представлена оценка среднего значения поперечного размера частиц, вычисленного как среднее арифметическое. Предварительно вычисляли среднее значение частиц в каждом интервале (фракции). В случае межзеренной рекристаллизации перенос вещества происходит через жидкую фазу (плавление) при стремлении системы перейти в состояние с наименьшей свободной энергией. Согласно [3], анализ процессов можно провести, опираясь на уравнение Томсона—Гиббса, записанное для жидкой фазы:

$$RT \ln \frac{N_r}{N_\infty} = 2V \frac{\sigma}{r}, \quad (7.2)$$

где σ — поверхностное натяжение, равное работе образования единицы площади поверхности кристалла; r — радиус сферического

зерна в порошке; $V = \mu / \rho$ — объем одного моля вещества (μ — молярная масса вещества, ρ — плотность); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; N_r — растворимость зерна порошка; N_∞ — растворимость бесконечно большого кристалла.

Из этого уравнения следует, что увеличение размеров кристаллов приводит к уменьшению $\ln(N_r/N_\infty)$. Следовательно, растворимость крупных зерен меньше, чем мелких. Крупные кристаллы растут за счет растворимости мелких. При возрастании поверхностного натяжения (σ) увеличивается отношение растворимостей N_r/N_∞ . Значит, происходит увеличение растворимости зерен и, следовательно, ускорение процесса рекристаллизации. Таким образом, одинаковый средний размер зерна быстрее будет достигнут для плавней, в которых поверхностное натяжение граней кристаллов больше. В качестве плавней выбраны известные соединения, имеющие температуру плавления значительно ниже, чем танталаты III группы, и не образующие с ними соединений.

Образцы (см. табл. 7.2) получены при различных температурах и имеют структуру М- и М'-фергусонита. Сравнение среднего размера частиц $\langle r \rangle$ образцов 1 и 2 показывает, что твердофазный синтез при прочих равных условиях приводит к росту $\langle r \rangle$. Сравнение $\langle r \rangle$ для образца 3 со значениями $\langle r \rangle$ образцов 4—12 приводит к выводу о существенном влиянии аниона плавня на средний размер частиц. Использование LiCl в качестве плавня дает сильный рост $\langle r \rangle$ по сравнению с сульфатными плавнями.

Природа плавня из ряда Li_2SO_4 , K_2SO_4 и Na_2SO_4 не очень сильно влияет на $\langle r \rangle$ образцов, активированных ниобием. В то же время плавление B_2O_3 приводит к возрастанию $\langle r \rangle$ почти в 2 раза (образец 7). Относительно $\langle r \rangle$ кристаллов со структурой М'-фергусонита, активированных тулием — представителем лантаноидов иттриевой подгруппы, можно сказать следующее. Повышение температуры прокалики шихты от 1200 до 1300 °С вызывает увеличение $\langle r \rangle$ от 8 до 15 мкм. Изменение количества плавня от 1/4 до 1/3 его массовой доли в шихте практически не влияет на значение $\langle r \rangle$.

Отметим также, что B_2O_3 приводит к широкому разбросу частиц по размерам в отличие от сульфатов щелочных металлов. Поэтому B_2O_3 менее пригоден в качестве плавня. В образцах, полученных в сульфатных плавнях, имеются узкие максимумы в интервале 1—2 мкм, на который приходится 25—26 % общего числа частиц. Следовательно, удобно провести отсев частиц необходимой фракции.

Оптимальный размер $\langle r \rangle$ для рентгенолюминофоров должен иметь значение 4—7 мкм. Этому условию удовлетворяет плавление Li_2SO_4 . При этом величину $\langle r \rangle$ можно варьировать, изменяя температуру прокалики шихты.

Сравнение характеристик степени дисперсности образцов

№ обр.	Состав	Метод синтеза	T, °C	Суммарное		
				<1	1—2	2—3
1	YTaO ₄	СО	1200	1	6	7
2	YTaO ₄	ТФ	1200	1	1	1
3	Ca _{0.01} Y _{0.9883} Tm _{0.005} TaO ₄	П LiCl	1200	—	—	1
4	YNb _{0.05} Ta _{0.95} O ₄	П Li ₂ SO ₄	1200	1	26	24
5	То же	П Na ₂ SO ₄	1200	16	25	15
6	—"	П K ₂ SO ₄	1200	15	26	14
7	—"	П B ₂ O ₃	1200	—	—	—
8	Y _{0.99} Tm _{0.01} TaO ₄	3П Li ₂ SO ₄	1250	2	3	3
9	То же	То же	1300	—	—	1
10	—"	1/4П Li ₂ SO ₄	1200	2	6	9
11	—"	1/3П Li ₂ SO ₄	1200	4	7	8
12	—"	1/2 П Li ₂ SO ₄	1200	3	7	10

Примечание. СО — совместное осаждение компонентов из растворов; ТФ — твердофазный синтез в шихте, м. л.; образцы 1, 2 имеют структуру М-, а 3—12 — М'-фергусонита.

7.2. ПОЛИКРИСТАЛЛЫ СО СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ

Рассмотрим получение кристаллофосфоров на основе танталатов MTa₇O₁₉, где M = La, Y, Ln. Для получения твердых растворов в системе LaTa₇O₁₉—NdTa₇O₁₉ или La_{1-x}Nd_xTa₇O₁₉, где x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.9 и 1, готовят смесь оксидных компонентов, используя принцип долевого (фармакопейного) смешивания. Он заключается в следующем: навески обоих компонентов выбирают возможно равными по объему, причем разбивку на доли компонента, большего по объему, делают так, чтобы каждая следующая навеска была больше предыдущей на величину добавляемой присадки [13]. Обжиг проводят на воздухе при температуре 1200 °C в течение 96 ч с промежуточным перетиранием через 48 ч. Дальнейший рентгенофазовый анализ образцов показывает, что наряду с фазами LaTa₇O₁₉ и NdTa₇O₁₉ присутствуют исходные компоненты. Вариация температуры синтеза от 1200 до 1300 °C не приводит к повышению выхода твердофазной реакции.

Делали сравнение выхода реакции для двух способов подготовки исходной шихты. В первом случае шихту готовили из оксидов, а во втором — лантан и неодим брали из растворов NdCl₃ и LaCl₃. Во втором случае достигали лучшую гомогенизацию шихты, чем в первом. Обжиг шихты в виде таблеток проводили в одинаковых ус-

на основе $YTaO_4$, полученных различными способами

число частиц (%) в интервале, мкм									Средн. размер, мкм
3—5	5—7	7—10	10—15	15—20	20—30	30—40	40—50	50—70	
17	15	18	20	7	6	3	—	—	10
4	12	24	19	8	11	11	8	—	17
6	8	12	11	7	11	14	13	17	28
21	10	9	9	—	—	—	—	—	4
14	9	11	10	—	—	—	—	—	5
13	8	10	14	—	—	—	—	—	5
7	19	25	40	9	—	—	—	—	10
8	10	29	25	20	—	—	—	—	10
2	3	20	25	40	5	4	—	—	15
22	21	19	18	3	—	—	—	—	7
17	16	24	18	4	2	—	—	—	8
20	20	18	19	3	—	—	—	—	7

синтез при прокаливании смеси оксидов; П — плавление, перед формулой плавления указано его количе-

ловиях при 1100 °С в течение 13 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что в более гомогенизированных образцах реакция начинается раньше, чем в образцах, полученных из оксидов. Однако после 13 ч обжига при 1200 °С установлено, что выход реакции при обоих способах синтеза одинаков. Следовательно, различие в степени гомогенности шихты практически не сказывается на выходе реакции синтеза поликристаллов.

Танталаты состава $LnTa_7O_{19}$ получали методом соосаждения, используя раствор $TaCl_5$ в абсолютном спирте. Навеску Ln_2O_3 растворяли в концентрированной азотной кислоте при нагревании или кипячении. Раствор Ln_2O_3 и спиртовый раствор хлорида тантала смешивали порциями. Осаждение вели концентрированным аммиаком, добавляя по каплям полученный раствор в NH_4OH . Затем фильтровали и сушили осадок. Последняя стадия — прокалка при 1000—1300 °С.

Также получали $LnTa_7O_{19}$ “полумокрым” методом, растворяя в азотной кислоте оксиды Ln_2O_3 . Затем смешивали раствор с Ta_2O_5 , высушивали шихту и прокаливали при 1200—1300 °С. Сравнение этих двух методов синтеза показало, что выход реакции в методе соосаждения меньше, чем в “полумокром”.

Получение твердых растворов в системе $La_{1-x}Eu_xTa_7O_{19}$ проводили в диапазоне $x = 0.005; 0.01; 0.05; 0.2; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$ и 1 [14]. Исходные компоненты брали в виде оксидов. Обжиг осуществляли на

воздухе при 1000—1300 °С. После 15 ч обжига перетирали образцы при 1000 °С. Затем прокалка длилась еще примерно 200 ч при 1250—1300 °С. По данным РФА, выход реакции был 100 %-м. Различие в полноте прохождения реакций синтеза соединений $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и твердых растворов на их основе обусловлено, по-видимому, разной диффузией исходных оксидов.

Исследование влияния степени выхода реакции на спектрально-люминесцентные характеристики $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ показало, что последние практически не зависят от примеси непрореагировавшего оксида тантала. Это обусловлено, во-первых, внутрицентральной природой люминесценции ионов неодима в основной фазе, неучастием в возбуждении неодима матрицы кристаллофосфоров, а, во-вторых, невыходом в заметных количествах ионов неодима в решетку оксида тантала.

Твердофазным методом получены также твердые растворы с общей формулой $\text{Y}_x\text{M}_y\text{Ln}_{1-x-y}\text{Nd}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$, где $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$; $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$; $0.005 < x, y \leq 0.1$.

Разработаны способы получения политанталатов и полиниобатов РЗЭ в плавнях. В известных способах твердофазного синтеза соединений и твердых растворов со сложными анионами и высокой концентрацией катионов реакция полностью проходит за десятки часов. Определяющую роль имеют, вероятно, диффузионные процессы. Предлагаемый способ состоит в следующем. Исходную смесь, состоящую из оксидов РЗЭ и тантала (M_2O_3 и Ta_2O_5), взятых в стехиометрическом соотношении, перемешивают с оксидом бора B_2O_3 , взятым в объеме, превышающем объем смеси исходных оксидов в 1.5—5 раз. Смесь нагревают на воздухе при температуре 900—1000 °С в течение 8—10 ч в платиновом тигле. Затем смесь охлаждают в печи со скоростью 100—150 град/ч до достижения температуры 550—600 °С в рабочей зоне печи, после чего печь охлаждается при отключенных нагревателях до комнатной температуры, т. е. 18—23 °С. Далее смесь помещают в стеклянный стакан, наливают дистиллированную воду, нагревают до кипения и отмывают в течение 3—4 ч при непрерывном помешивании электромешалкой. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок высушивают при температуре 200—220 °С. По предлагаемому способу могут быть получены политанталаты составов $(\text{Y}_x\text{M}_y\text{Ln}_{1-x-y})\text{Ta}_7\text{O}_{19}$, где $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.005 \leq y \leq 0.1$, $\text{Ln}'\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Здесь $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$; $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$; $\text{Ln}' = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$.

Аналогичные способы синтеза разработаны для ниобатов РЗЭ. Исходную смесь, состоящую из оксидов РЗЭ и ниобия (Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2'\text{O}_3$ и Nb_2O_5), взятых в стехиометрическом соотношении, перемешива-



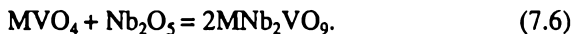
ют с борной кислотой H_3BO_3 , взятой в объеме, превышающем объем смеси исходных оксидов в 5—10 раз. Смесь нагревают на воздухе при температуре 850—1000 °C в течение 6—8 ч в алундовом тигле или тигле из благородного металла. Затем смесь охлаждают в печи при отключенных нагревателях до комнатной температуры, отмывают и сушат при температуре 250—270 °C. По предлагаемому способу могут быть получены ниобаты состава LnNb_3O_9 , $\text{LnNb}_5\text{O}_{14}$ и $\text{Ln}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, а также активированные ниобаты состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x'\text{Nb}_3\text{O}_9$, $\text{Ln}_{1-y}\text{Ln}_y'\text{Nb}_5\text{O}_{14}$, $\text{Ln}_{2(1-z)}\text{Ln}_{2z}'\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$, где $\text{Ln}' = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}, \text{Lu}$, $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.005 \leq y \leq 0.1$, $0.005 \leq z \leq 0.1$.

Таким образом, применение для синтеза в качестве плавней оксида бора или борной кислоты существенно интенсифицирует процесс и повышает выход продуктов реакции до 100 %-го. Это указывает на решающую роль диффузионных процессов при образовании политанталатов и полиниобатов РЗЭ. В то же время в данных плавнях не образуются соединения с простыми анионами в рассматриваемых системах.

При исследовании субсолидусных областей в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Ta}_2\text{O}_5$ (Nb_2O_5) обнаружены соединения со сложными анионами состава MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 [15]. Они образуются в результате твердофазных реакций

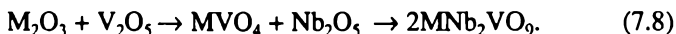
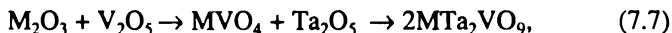


Порошки исходных оксидов тщательно перетирают с этиловым спиртом в агатовой ступке, помещают в алундовый тигель или тигель из благородного металла и спекают на воздухе при температуре 400 °C в течение 2 ч, а затем ступенчато поднимают температуру на 100 °C и выдерживают при каждом ступенчатом повышении температуры 2 ч. Конечная температура спекания 1150—1200 °C, время — 8—10 ч. Затем образцы охлаждают до комнатной температуры. Соединения можно получить и другим способом согласно следующим твердофазным реакциям:



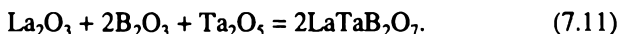
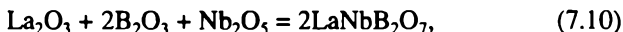
Здесь спекание шихты производят на воздухе при температуре 1150—1200 °C в течение 8—10 ч.

Реакции (7.3)—(7.6) показывают, что синтез соединений MTa_2VO_9 и MNb_2VO_9 проходит через промежуточные фазы — ортованадаты элементов III группы. Справедливы следующие схемы химических процессов:

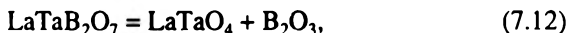


Аналогичными способами получают твердые растворы на основе ванадатотанталатов и ванадатониобатов элементов III группы: $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ta}_2\text{VO}_9$ и $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_2\text{VO}_9$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$, $x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.5$.

В тройных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}_5$, где $\text{R} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$, в суб-солидной области обнаружены соединения со сложными анионами, на основе которых получены твердые растворы, содержащие европий и самарий, являющиеся кристаллофосфорами [16]. Боратотанталаты и боратониобаты лантана состава LaRB_2O_7 синтезированы на воздухе из оксидов и H_3BO_3 многостадийным обжигом компонентов смеси в интервале температур $200\text{—}1100^\circ\text{C}$ в течение 200 ч. Перед каждым повышением температуры проводят тщательное перетирание образцов. Аналогично получают твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NbB}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $x = 0\text{—}0.1$. Боратованадаты лантана состава $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ и твердые растворы $\text{La}_{4(1-x)}\text{Ln}_x\text{VBO}_{10}$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, $x = 0\text{—}0.1$, получают на воздухе из оксидов и борной кислоты многостадийным обжигом компонентов смеси. Температуру повышают ступенчато через каждые 50°C от 150 до 900°C в течение 800 ч. Проводят промежуточное переизмельчение образцов. Справедливы следующие твердофазные реакции:



Боратотанталат и боратониобат лантана при нагревании выше 1100°C разлагается на LaTaO_4 , LaNbO_4 и B_2O_3 по реакциям



В связи с этим предложен новый способ получения танталата и ниобата лантана состава LaRO_4 ($\text{R} = \text{Ta}, \text{Nb}$) и твердых растворов на

их основе $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{RO}_4$. Разработанный способ получения соединений и твердых растворов с простыми анионами из соединений и твердых растворов со сложными анионами состоит в следующем. LaTaB_2O_7 или LaNbB_2O_7 помещают в платиновый тигель, который ставят в печь, нагретую до температуры 1100—1200 °С, и выдерживают 2—3 ч. Происходит полное разложение составов на LaTaO_4 и B_2O_3 и на LaNbO_4 и B_2O_3 соответственно. Образцы вынимают из печи, охлаждают и отмывают водой, нагретой до 90—100 °С, в течение 3—4 ч при непрерывном перемешивании. При этом полностью растворяется B_2O_3 . Затем растворы фильтруют. Осадки высушивают при температуре 200—300 °С. По данному способу получены индивидуальные соединения и твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{TaO}_4$ и $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$. Исходными компонентами были соответственно $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbB}_2\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$, $0 \leq x \leq 0.1$.

Рассмотрим рентгенографические характеристики соединений с высокой концентрацией ионов РЗЭ. Согласно работам [17—22], представители семейства $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$) обладают гексагональной структурой с близкими параметрами гексагональных ячеек $a = 6.25 \text{ \AA}$, $c = 19.9 \text{ \AA}$. В отношении симметрии указанных соединений существуют расхождения, связанные с тем, что систематическим погасаниям рентгеновских рефлексов от монокристаллов удовлетворяют сразу пять пространственных групп: $P3c1$, $P3c1$, $P6_3cm$, $P6c2$ и $P6_3/mcm$. Рентгеноструктурный анализ $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$, выполненный в [22] в рамках centrosимметричной пространственной группы $P6_3/mcm$, привел к значению фактора недостоверности $R = 6.5 \%$. В то же время на основании несоблюдения правил альтернативного запрета на положение линий в спектрах ИК и КРС для танталатов с $\text{M} = \text{Ce}$ и Eu предпочтение отдано неcentrosимметричной пространственной группе. Поскольку кристаллическая симметрия вещества тесно связана с возможностью появления у него тех или иных физических свойств, нами поставлена задача уточнения факта ацентричности структуры гексагональных танталатов, определение температурной границы их устойчивости, а также изучение диэлектрических и проводящих свойств, отражающих структурные зависимости. Тест на ацентричность проводили методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) лазерного излучения, отличающимся от других методов наиболее высокой степенью достоверности (около 98 %, согласно [23]).

По данным рентгенофазного анализа, образцы, как правило, содержали примесные фазы: Ta_2O_5 , MTaO_4 со структурой фергусонита и $\text{M}_{1/3}\text{TaO}_3$ со структурой дефицитного перовскита. Параметры гексагональных ячеек основной фазы $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ лежат в интервале $a = 6.199\text{—}6.235 \text{ \AA}$, $c = 19.86\text{—}19.99 \text{ \AA}$ (рис. 7.3). Поскольку все примесные фазы centrosимметричны, их присутствие в образцах не влия-

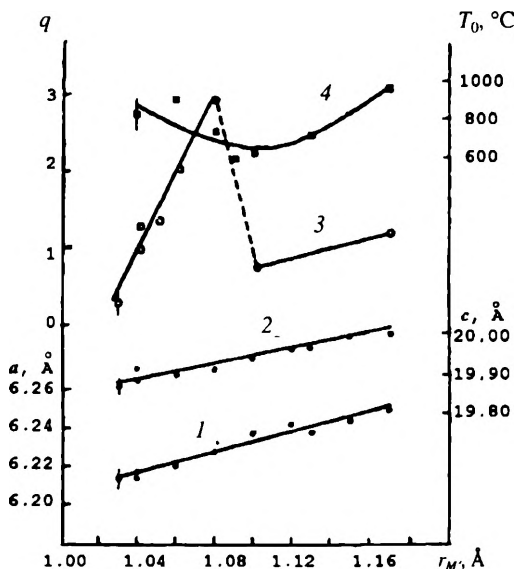


Рис. 7.3. Параметры элементарной ячейки a (1), c (2), интенсивность второй оптической гармоники лазерного излучения $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ (3), температура Кюри T_0 (4) в зависимости от радиуса трехвалентного катиона M для ряда $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$

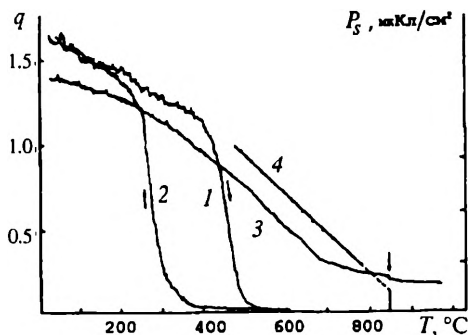
яет на результаты исследования методом ГВГ.

Тестирование методом ГВГ заключалось в регистрации возникающего в нецентросимметричной кристаллической структуре излучения

на длине волны второй гармоники ($\lambda = 0.532$ мкм) от излучения мощного лазера на иттрий-алюминиевом гранате ($\lambda = 1.064$ мкм). Исследования проводили на керамических образцах по схеме “на отражение” в интервале температур 20—1000 °С [23]. Для всех танталатов трехвалентных элементов при 20 °С получен сигнал второй гармоники, интенсивность которого $I_{2\omega}$ в долях интенсивности эталонного порошкообразного препарата α -кварца (q) представлена на рис. 7.3 (кривая 3) в функции размера катиона r_M . Эта зависимость имеет два монотонных участка со скачкообразным ростом оптической нелинейности материалов при переходе от европия к диспрозию. Отметим, что причиной “выпадения” значения q для неодима является сильное поглощение сигнала второй гармоники окрашенным образцом. Однако резкий скачок q при переходе от европия к диспрозию не может быть объяснен и с учетом возможных различий размеров кристаллитов в образцах. Интересно, что эта аномалия не отражается заметным образом на параметрах элементарных ячеек фаз $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ и обусловлена, вероятно, тонкой перестройкой организации в химической связи $M\text{—O}$.

Температура изменения $I_{2\omega}$ указывает на структурные переходы, осуществляющиеся в $\text{ErTa}_7\text{O}_{19}$ и $\text{DyTa}_7\text{O}_{19}$ при нагреве соответственно выше 600 и 500 °С (рис. 7.4). Это переходы 1-го рода, судя по большому температурному гистерезису, сопровождаются значительной перестройкой кристаллического строения танталатов. В высокотемпера-

Рис. 7.4. Температурная зависимость $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ для $\text{DyTa}_7\text{O}_{19}$ (1 — режим нагрева, 2 — режим охлаждения) и $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ (3) и температурная зависимость спонтанной поляризации P_s для $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ (4)



турном состоянии образцы составов centrosymmetric, чему отвечает отсутствие сигнала второй гармоник.

Однотипная зависимость $I_{2\omega}(T)$ обнаружена для всех остальных образцов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$, включая и $\text{YTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 7.4, кривая 3). Для них сигнал ГВГ не исчезает полностью, что свидетельствует об ацентричности структуры этих танталатов во всем изученном интервале от 20 до 1000 °C. Определенные трудности вызывает интерпретация температурной зависимости $I_{2\omega}$. Для всех соединений $M = \text{La—Tb}$ и Y в ее высокотемпературной части выделяется область, где $I_{2\omega} = \text{const}$. Этому может соответствовать ацентричная, но неполярная структура, пр. гр. $R\bar{6}c2$. При более низких температурах $T < T_0$ в интенсивности $I_{2\omega}$ появляется вклад, квадратичным образом зависящий от температуры, в чем убеждает график зависимости $\sqrt{I_{2\omega}}(T_0 - T)$ (рис. 7.4, кривая 4). С учетом того, что в сегнетоэлек-

триках $\sqrt{I_{2\omega}} \sim P_s$ (P_s — спонтанная поляризация) [24], обнаруженную зависимость $I_{2\omega}$ можно рассматривать как отражение температурной зависимости $P_s \approx (T_0 - T)$, что имеет место в несобственных сегнетоэлектриках [25], а саму температуру T_0 — как сегнетоэлектрическую точку Кюри. В пределах точности определения зависимость $T_0(M)$ является монотонной (рис. 7.3, кривая 4) и имеет минимум $T_0 \approx 600$ °C, приходящийся на самарий и европий. Аналогичные результаты получены методом ГВГ на растертых кристаллах $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, что указывает на независимость результатов от метода приготовления образцов.

Предположению о наличии несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов 2-го рода для $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ ($M = \text{La—Tb, Y}$) при температурах T_0 , определенных из ГВГ-данных, отвечают результаты измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности. Измерения проводились на частотах $1 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^6$ Гц на керамических образцах с $M = \text{Pr, Nd, Gd}$ с нанесенными на них палладие-

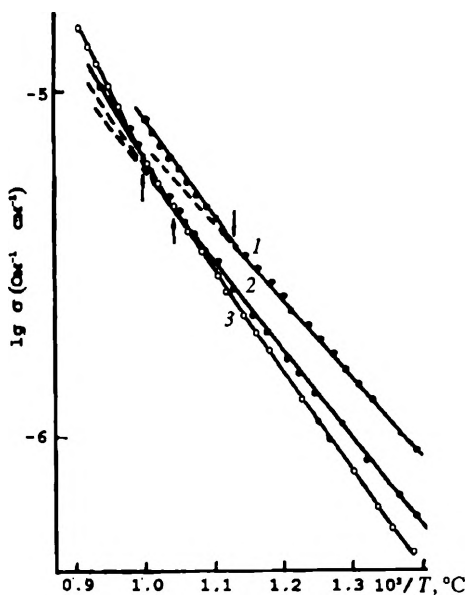


Рис. 7.5. Логарифмическая зависимость электропроводности для $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ (1), $\text{PrTa}_7\text{O}_{19}$ (2), $\text{GdTa}_7\text{O}_{19}$ (3) от обратной температуры

выми электродами. Наиболее показательны температурные зависимости проводимости на частоте $1 \cdot 10^3$ Гц, в логарифмическом масштабе приведенные на рис. 7.5. Отчетливо видны изломы, указывающие на скачкообразное изменение энергии активации электропереноса при T_0 . В низкотемпературной области для всех образцов характерно отклонение от линейной зависимости, величина которого зависит от час-

тоты и отражает существование релаксационных процессов ниже T_0 , дающих дополнительный вклад в проводимость. Эти процессы могут быть связаны с подвижностью доменной структуры. Диэлектрическая проницаемость не имеет видимых аномалий, что согласуется с представлением о несобственной природе сегнетоэлектрического состояния в этих образцах. В интервале $20\text{—}300^\circ\text{C}$ величина ϵ (на частоте $1 \cdot 10^6$ Гц) в образце с гадолинием не зависит от температуры. Для других M значение слабо отклоняется от характерного для этой группы веществ значения $\epsilon \approx 30$. Относительно низкая диэлектрическая проницаемость в широком интервале температур повышает интерес к изучению пьезоэлектрических и пирозлектрических свойств соединений с ацентричной структурой.

Таким образом, кристаллическая структура гексагональных танталатов $\text{MTa}_7\text{O}_{19}$ ацентрична и, вероятно, полярна. Переходы I рода в области $600\text{—}700^\circ\text{C}$ в centrosymmetric состояние имеют $\text{DyTa}_7\text{O}_{19}$ и $\text{ErTa}_7\text{O}_{19}$. Остальные гексагональные танталаты имеют фазовые переходы II рода в интервале $630\text{—}900^\circ\text{C}$. Они интерпретированы как несобственные сегнетоэлектрические [26].

В табл. 7.3 представлены методы синтеза материалов на основе двойных и тройных оксидов.

Методы синтеза кристаллофосфоров, РКВ в индивидуальных соединений с простыми и сложными анионами

Состав	Метод	Исходные компоненты	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Давление, ГПа	Примечание
$M_{1-x}Ln_xTaO_4$, $M = Y, La$, $Gd, Ln = Pr, Nd, Sm$, Eu, Tb, Dy, Ho, Er , Tm, Yb	ТФ	M_2O_3, Ln_2O_3 или раствор $LnCl_3, Ta_2O_5$	1200—1350	70	0.01	Промежуточная гомогенизация через 35 ч, прессование перед прокалкой. Структура М-фергусонита
$La_{1-x-y}Nd_xLn_yTaO_4$, $M_{1-x}Ln_xNb_yTa_{1-y}O_4$, $M = Y, La$, $Ln' = Er, Yb, Y$, $Ln'' = Nd, Tm$	ТФ	M_2O_3, Ln'_2O_3 , Ln''_2O_3 , Nb_2O_5, Ta_2O_5	1200—1350	70	0.01	Промежуточная гомогенизация через 35 ч. Прессование перед прокалкой. Структура М-фергусонита
$YNb_xTa_{1-x}O_4$, $M_{1-x}Ln_xTaO_4$, $M = Sc, Y, La, Gd, Lu$, Al, Ga, In , $Ln = Ce—Tm$	ТФ в плавлении Li_2SO_4	Y_2O_3, M_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5, Ln_2O_3	1000—1200	24—30	—	Промежуточные гомогенизации. Отмывка водой, затем прокалка при 1250—1350 °С 6—8 ч. Структура М'-фергусонита
$M_xY_{1-y}Tm_yTaO_4$, $M_xY_{1-y}Tm_yNb_2Ta_{1-y}O_4$, $M = Ca, Sr$	ТФ в плавлении $LiCl$, Li_2SO_4 , B_2O_3	Оксалаты Y , Tm , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , $CaCl_2, SrCl_2$	1000—1200	25	—	Совместное осаждение оксалатов иттрия и тулия. Отмывка водой. Сушка 15 ч
$La_{x(1-y)}Ln_yTaO_7$, $Ln = Nd, Eu$	ТФ	La_2O_3 , Ta_2O_5 , Ln_2O_3, Ta_2O_5	1000—1600	26	—	Промежуточные гомогенизации. Обжиг при 1600 °С в вакууме, 1 ч

Состав	Метод	Исходные компоненты	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Давление, ГПа	Примечание
MTa ₂ O ₁₉ , M _{1-x} Ln _x Ta ₇ O ₁₉ , Y ₁ M ₂ Ln _{1-x-y} Ta ₇ O ₁₉ , M = Y, La, Ln, Ln = Ce—Tm	ТФ	M ₂ O ₃ , Ln ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , NdCl ₃ , LaCl ₃	1200—1300	96	0.1	Промежуточная гомогенизация через 48 ч. Прессование перед прокалкой. Долевое (фармакопейное) смешивание компонентов
MTa ₇ O ₁₉ , M _{1-x} Ln _x Ta ₇ O ₁₉ , Y ₁ M ₂ Ln _{1-x-y} Ta ₇ O ₁₉ , M = Y, La, Ln, Ln = Ce—Tm	СО	TaCl ₅ , Ln ₂ O ₃ (растворы)	1000—1300	215	—	Осаждение добавлением спиртового раствора в аммиак с последующей прокалкой
MTa ₇ O ₁₉ , M _{1-x} Ln _x Ta ₇ O ₁₉ , Y ₁ M ₂ Ln _{1-x-y} Ta ₇ O ₁₉ , M = Y, La, Ln, Ln = Ce—Tm Ln'Ta ₅ O ₁₄ , Ln' = La, Ce—Sm, Dy, Tm, Y	ТФ в плавлении не B ₂ O ₃	M ₂ O ₃ , Ln ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , Ln ₂ O ₃	900—1000	8—10	—	Объем B ₂ O ₃ больше смеси оксидов в 1.5—5 раз. Отмывка водой при кипячении 3—4 ч. Сушка осадка
Ln _{1-x} Ln _x Nb ₂ O ₉ , Ln _{1-x} Ln _x Nb ₅ O ₁₄ , Ln _{2(1-x)} Ln _{2x} Nb ₁₂ O ₃₃ , Ln = Ce—Lu, $0 \leq x \leq 0.1$	ТФ в плавлении не H ₃ BO ₃	Ln ₂ O ₃ , Ln ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	850—1000	6—8	—	Объем H ₃ BO ₃ больше объема смеси оксидов в 5—10 раз. Отмывка водой при кипячении. Сушка осадка

$M_{1-11}Ln_xTa_2VO_9$, $M_{1-11}Ln_xNb_2VO_9$, $0 \leq x \leq 0.5$, $M = Sc, Y, La$, $Ln = Nd, Eu, Tb$	ТФ	M_2O_3, Ln_2O_3 , V_2O_5, Nb_2O_5 , Ta_2O_5, MVO_4 , $LnVO_4$	400—1200	23—24	—	Ступенчатый нагрев через 100 °С в течение 2 ч
$La_{1-x}Ln_xTaB_2O_7$, $0 \leq x \leq 0.1$, $Ln = Sm, Eu$ $LaNbB_2O_7$	ТФ	La_2O_3, Ln_2O_3 , Ta_2O_5, B_2O_3 , H_3BO_3 La_2O_3, Nb_2O_5 , H_3BO_3	200—1100 200—1100	200 200	0.01 0.01	Ступенчатый нагрев. Промежуточные гомогенизации То же
$La_{(1-x)}Ln_xVBO_{10}$, $0 \leq x \leq 0.1$, $Ln = Sm, Eu$	ТФ	La_2O_3, Ln_2O_3 , V_2O_5, H_3BO_3	150—900	800	—	Ступенчатый нагрев через 50 °С в течение 15—35 ч. Промежуточные гомогенизации
$La_{1-x}M_xRO_4$, $0 \leq x \leq 0.1$, $M = Ce—Lu, Sc, Y$, $R = Nb, Ta$	ТФ	$La_{1-x}M_xRB_2O_7$	1100—1200	2—3	—	Отмывка водой при кипячении. Сушка осадков
$M_{1-11}Ln_xTaO_4$, $M_{1-11}Ln_xNbO_4$, $M_{3(1-x)}Ln_xTaO_7$, $M_{3(1-x)}Ln_xNbO_7$, $M = Sc, Y, La$, $Ln = Ce—Lu$	ТФ	M_2O_3, Ln_2O_3 , Ta_2O_5, Nb_2O_5	1500—1600	5—10 мин	5.0—7.7	Горячее прессование

Примечание. ТФ — твердофазный синтез, СО — совместное осаждение из растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Година Н. А., Савченко Е. П., Келер Э. К. // Изв. АН СССР. Неорган. мат.-лы. 1968. Т. 4. С. 389.
2. Зуев М. Г. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. "Синтез, свойства, исследование, технология и применение люминофоров". Ч. II. Ставрополь, 1985. С. 136.
3. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1982.
4. Иванова Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1951. Т. 15. С. 748.
5. Клемент Ф. Д. // Там же. Сер. техн. и физ.-мат. наук. 1956. № 1. С. 3.
6. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, антимонаты (химия редких элементов) / П. А. Арсеньев, В. Б. Глушкова, А. А. Евдокимов и др. М.: Наука, 1985.
7. Савельева М. В., Плоткин С. С., Шахно И. В., Плющев В. Е. // Изв. АН СССР. Неорган. мат.-лы. 1968. Т. 4. С. 2141.
8. Воронько Ю. К., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. // Тр. ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева / Под ред. Д. В. Скобельцына М., 1972. Т. 60. С. 3.
9. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
10. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И. // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 2588.
11. Лупин В. В., Рождественский Ф. А., Зуев М. Г. и др. // Химия твердого тела. Межвуз. сб. 1977. Вып. 1. С. 44.
12. Трунов В. К., Кинжибало Л. Н. // ДАН СССР. 1982. Т. 263. С. 104.
13. Рождественский Ф. А., Зуев М. Г. Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986.
14. Зуев М. Г. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по вопросам материаловедения для источников света и светотехнических изделий. Саранск, 1990. С. 8.
15. Зуев М. Г. Автореф. дис... докт. хим. наук. Екатеринбург, 1996.
16. Зуев М. Г., Ясников А. Г., Фотиев А. А. и др. // Тез. докл. Междунар. конф. "Химия твердого тела" Ч. 1. Одесса, 1990. С. 109.
17. Langenbach-Kutttert B., Sturm J., Gruehn R. // Zs Allg. Chem. 1986. Bd 543. S. 117.
18. Gatehouse B. M. // J. Solid state Chem. 1979. V. 27. P. 209.
19. Johnson A. W. S., Gatehouse B. M. // Acta Cryst. 1980. V. 36. P. 523.
20. Путилин С. Н., Крылов Е. А., Меньшенина Н. Ф., Евдокимов А. А. // ЖНХ. 1985. Т. 30. С. 650.
21. Roth R. S., Negas T. Parker H. S. et al. // Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. P. 1173.
22. Пушаровский Д. Ю., Ямнова Н. А., Леонюк Л. И., Богданова А. В. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 1392.
23. Леонов А. П., Стефанович С. Ю. // Мат.-лы конф. "Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве" М., 1984. С. 21.
24. Леонов А. П., Стефанович С. Ю., Кукуева Л. Л., Веневцев Ю. Н. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 1027.
25. Лайнс М., Гласс А. Сегнетозлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
26. Зуев М. Г., Политова Е. Д., Стефанович С. Ю. // ЖНХ. 1991. Т. 36. С. 1540.



ПРИЛОЖЕНИЕ

ДОКЛИНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ИТТРИЙ ТАНТАЛ ТЕТРАОКСИДА (ОРТОТАНТАЛАТА ИТТРИЯ)



1. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТРАСТНОСТИ

1.1. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЗАПЫЛЕНИЯ БРОНХИАЛЬНОГО ДЕРЕВА (МЕТОДИКА БРОНХОГРАФИИ У СОБАК)

После проведения премидикации под внутривенным барбитуратовым наркозом при спонтанном дыхании собак проводилась интубация трахеи бронхоскопом марки “Фридель”. После осмотра трахеи и бронхов выполнялась инсуфляция порошка (иттрий тантал тетраоксид) в течение 1—1.5 мин в количестве 0.5 г. В качестве инсуфлятора использовали обычный стеклянный порошокдуватель с удлиненным полиэтиленовым наконечником. Дистальный конец его устанавливали напротив бифуркации трахеи. Инсуфлятор заранее заполняли контрастом. Эффективность запыления контролировали эндоскопически. Сразу после запыления выполняли обзорные рентгенограммы грудной клетки животных, томо- и зонограммы трахеобронхального дерева. Осложнений при бронхографии и после нее у собак не отмечалось. У морских свинок (в одной серии) была использована для контрастирования водная суспензия порошка, которая после инсуфляции попала в легкие (альвеолы).

1.2. РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОВСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ БРОНХОГРАФИИ

Рентгеновское исследование контрастированного трахеобронхального дерева проводилось на отечественном рентгенотомографическом аппарате РПУ-1 (табл. П. 1). После инсуфляции порошка, сразу после бронхографии, выполняли обзорную рентгенографию грудной клетки собак в прямой проекции, которую затем повторяли спустя 24, 48, 72 ч, а также на 5-, 7-, 30-е сутки. После обзорного снимка выполняли томографическое и зонографическое исследования трахеобронхального дерева. Расчет срезов производили по формуле $H/2$, где H — передне-задний размер грудной клетки. Фотообработку рентгеновской пленки проводили обычным методом с соблюдением температурных и временных норм.

Изучение контрастной и эвакуаторной функций бронхального дерева при использовании иттрий тантал тетраоксида для бронхографии было проведено в экспериментах на собаках. Возможности

Таблица П. 1

Технические условия рентгеновских снимков у экспериментальных животных (собак)

Снимок	Напряже- нис, кВ	Ток, мА	Время, с	Расстоя- нис, см	Скорость томо- графа, угол ка- чания
Рентгенограммы грудной клетки	63—69	250	0.1	125	—
Томограммы бронхиаль- ного дерева	48	150	1.0	125	30°/2-я
Зонোগаммы бронхиаль- ного дерева	52	150	0.35	125	10°/2-я

контрастирования трахеи и главных бронхов и сроки выведения иттрий тантал тетраоксида иллюстрируют следующие наблюдения.

Собака 2. После инсуффляции контрастного порошка (иттрий тантал тетраоксид) в течение 1—1.5 мин достигнуто контурное контрастирование стенок трахеи, бифуркации главных долевых бронхов. Контрастированные отделы бронхиального дерева рентгенологически определяли в виде интенсивных теней. На зонограмме через области корня более четко зафиксировано контрастированное трахеобронхиальное дерево по сравнению с обзорным снимком грудной клетки в прямой проекции и томограммой (срез 7 см). На рентгенограммах и томограммах в правой косой проекции, сделанных через 24 ч, основная масса порошка из бронхиального дерева элиминировала и лишь точечные вкрапления (следы) порошка определяются у латеральных стенок сегментарных бронхов с обеих сторон.

По данным рентгенологического исследования установлено, что освобождение бронхиального дерева от иттрий тантал тетраоксида полностью происходит на 1—2-е сутки. Собака забита через 3 месяца после введения контраста. При микроскопическом исследовании легких просвет трахеи и бронхов свободен от контрастной массы. Легкие воздушны, лимфатические узлы не изменены. При микроскопическом исследовании в легких перибронхиально и вокруг мелких сосудов, а также в синусах бифуркационных лимфоузлов глыбчатые скопления черной мелкодисперсной пыли. Остальные органы без изменений.

Собака Бим. При бронхографии достигнуто контрастирование трахеобронхиального дерева с контурным обмазыванием стенок вплоть до субсегментарных веточек (кистом). На томограмме и обзорном снимке четко зафиксировано распределение контрастного вещества (иттрий тантал тетраоксида). Через сутки после бронхографии контрастное вещество в бронхах рентгенологически не за-

фиксировано, часть его выявляется в желудке на фоне газового пузыря. Собака забита через 14 дней после введения контраста. При макроскопическом и микроскопическом исследовании в бронхиальном дереве, лимфоузлах и паренхиме легкого контрастного вещества не найдено. Рентгенологические исследования у шести собак показали, что порошок иттрий тантал тетраоксид хорошо контрастирует все отделы трахеобронхиального дерева. Контрастное вещество более равномерно покрывает слизистую бронхов. Слой контраста четко выявляется на зонограммах в виде интенсивных теней по ходу стенок бронхов. Наши данные, кроме сроков элиминации, согласуются с описанными Рабиновичем и соавт. [351] результатами по использованию порошковидного тантала для бронхографии у кроликов.

Результаты наших исследований скорости эвакуации предлагаемого для бронхографии вещества свидетельствуют, что из бронхов иттрий тантал тетраоксид полностью выделяется на 1—2-е сутки. Освобождение от контраста происходит путем продвижения снизу вверх: вначале освобождаются более крупные бронхи, затем нижележащие отделы. Контрастное вещество на 1—2-е сутки выявляется на рентгенограммах в желудочно-кишечном тракте.

1.3. ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ТРАХЕОБРОНХИАЛЬНОМ ДЕРЕВЕ, ЛЕГКИХ И ЛИМФОУЗЛАХ У ЖИВОТНЫХ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ БРОНХОГРАФИИ

Материал. 5 собак, в том числе одна контрольная, и 3 морские свинки. Забой морских свинок производили через 7, 30 сут и 2 мес после контрастирования трахеобронхиального дерева порошком иттрий тантал тетраоксида. Забой 4 собак выполняли через 7, 14 сут, 3 и 5 мес после контрастирования.

Методика исследования. После макроскопического исследования из внутренних органов вырезали участки размером от 1×2 см для фиксации в 10 %-ном формалине. Кроме того, из легких вырезали участки размером 4×5 см в количестве 10—12 из периферических, центральных и внутридолевых отделов, крупных бронхов, трахеи, паратрахеальные и бифуркационные лимфоузлы, кусочки сердца, печени, селезенки, почек и фрагменты тонкого кишечника. В дальнейшем из фиксированных участков вырезались кусочки для парафиновой проводки. Гистологические срезы окрашивали гематоксилином и эозином по Ван-Гизону и на эластические волокна (легкие).

Микроскопическому изучению подвергали кусочки тканей из органов животных. Особое внимание обращали на состояние лим-

фоузлов корня и средостения. В результате морфологического исследования установлено, что рентгеноконтрастный порошок (иттрий тантал тетраоксид), используемый для бронхографии у экспериментальных животных, клеточных и тканевых реакций не вызывает. У собак контрастное вещество в трахеобронхиальном дереве и легочной ткани не задерживается. В регионарных лимфоузлах не определяется. Обнаруженная у них черная пыль атмосферного происхождения.

У морских свинок обнаружена пыль в легких и бронхиолах (свинка № 3, забитая через 60 сут), однако реакция на нее отсутствует. В небольших количествах пыль обнаружена во внутригрудных лимфоузлах. Тканевая реакция по типу на инородное тело, выявленная в паратрахеальной клетчатке свинки № 2, забитой через 30 сут, по-видимому, связана с техникой введения контрастного вещества в виде суспензии через иглу; возможно, произошло введение его сразу в эту область, а не в бронхи. По внешнему виду пыль в легких морских свинок отличается от угольной, однако для окончательной ее идентификации проведен спектральный анализ. Результаты спектрального анализа лимфоузлов забитых собак (5), которым выполнена бронхография иттрий тантал тетраоксидом, показали, что иттрий и тантал в лимфоузлах животных практически не выявляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Препарат иттрий тантал тетраоксид обладает достаточными рентгеноконтрастными свойствами и может применяться для бронхографии. Контрастное вещество не вызывает тканевых реакций со стороны как слизистой трахеобронхиального дерева, так и других органов. Эвакуация вещества из трахеобронхиального дерева происходит через 1—2 сут при соблюдении методики бронхографии.



2. ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ НА ТРЕХ ВИДАХ ЖИВОТНЫХ

Результаты опытов на мышах. Внутривентриальное введение иттрий тантал тетраоксида 28 мышам-самцам в дозах 1.0—2.0—4.0—6.0—8.0 г/кг и 20 мышам-самкам в дозе 1.0—4.0—6.0—8.0 г/кг показало, что за весь период наблюдения у мышей не было гибели и не отмечалось явлений интоксикации. В контроле 5 мышей. Внутривентриальное введение 28 мышам-самцам в дозах 1.0—2.0—4.0—6.0—8.0 г/кг и 20 мышам-самкам в дозах 1.0—4.0—6.0—8.0 г/кг показало, что за весь период наблюдения у мышей не было гибели и не отмечалось явлений интоксикации. В контроле 5 мышей.

Результаты опытов на крысах. Внутривентриальное введение иттрий тантал тетраоксида 30 крысам-самцам в дозах 1.5—3.0—4.0—6.0—8.0 г/кг и 25 самкам в дозах 1.5—3.0—4.0—6.0—8.0 г/кг показало, что у крыс не было гибели. Однако за первые 7 дней наблюдения у крыс, получавших препарат в дозах 6.0—8.0 г/кг, отмечалась выраженная анорексия и, следовательно, потеря массы на 3 %. В остальные две недели наблюдения у этих групп крыс количество потребляемой пищи не отличалось от таковой у контрольных. Другие поведенческие реакции не изменились. В контроле 8 крыс. Внутривентриальное введение иттрий тантал тетраоксида 30 крысам-самцам в дозах 1.5—3.0—4.0—6.0—8.0 г/кг и 25 крысам-самкам в дозах 1.5—3.0—4.0—6.0—8.0 г/кг показало, что гибели не было. Анорексия также отмечалась у крыс, получавших высокие дозы препарата 6.0—8.0 г/кг. Дальнейшее увеличение дозы технически не представлялось возможным. В контроле 10 крыс.

Результаты опытов на морских свинках. Внутривентриальное введение иттрий тантал тетраоксида 12 морским свинкам обоего пола в дозах 1.0—5.0—8.0 г/кг показало, что за весь период наблюдения у животных не было ни гибели, ни каких-либо явлений интоксикации. На каждую дозу препарата использовали по 4 морских свинки, в контроле 4 морские свинки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение острой токсичности иттрий тантал тетраоксида на трех видах лабораторных животных — 106 мышах, 128 крысах, 16 морских свинках — показало, что среднюю дозу препарата не представляется возможным определить ввиду его низкой токсичности. Мыши, крысы, морские свинки переносят без гибели препарат до 8 г/кг. Следует отметить, что наблюдалась анорексия в первые 7 дней от применения высоких доз (6.0—8.0 г/кг) у крыс. У мышей и морских свинок каких-либо явлений интоксикации не зарегистрировано. Полового различия в чувствительности к иттрий тантал тетраоксиду не наблюдается.



3. ИЗУЧЕНИЕ ХРОНИЧЕСКОЙ ТОКСИЧНОСТИ НА БЕЛЫХ БЕСПОРОДНЫХ КРЫСАХ

Влияние иттрий тантал тетраоксида на общее состояние животных. На протяжении опыта наблюдали за поведением крыс, их подвижностью, состоянием шерсти, кожного покрова, аппетитом, динамикой массы. Не отмечено видимых изменений в поведении животных опытных и контрольной групп. Крысы оставались активными, опрятными, полностью поедали корм, имели оформленный стул и чистую шерсть. Динамическое наблюдение за массой тела животных не выявило отставания в ее приросте у опытных крыс, получавших препарат (табл. П. 2).

Влияние иттрий тантал тетраоксида на сердечную деятельность крыс. Контроль за состоянием сердечной деятельности осуществляли по электрокардиограмме (ЭКГ). Регистрировали II стандартное отведение, у некоторых крыс — три стандартных (I, II, III) и усиленные от конечностей (avR, avL, avF). Запись осуществляли на электрокардиографе ЭКГТ-03 при скорости 50 мм/с и стандартном усиле-

Таблица П. 2

Прирост массы тела крыс при введении иттрий тантал тетраоксида (ИТТО)

Группа животных	Период наблюдения	Масса тела, г
I группа Контроль n = 21	Фон	143.3 ± 2.3
	10 дней	180.4 ± 4.7
	Восст. период	215.0 ± 6.1
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 23	Фон	150.0 ± 3.2
	10 дней	185.2 ± 4.7
	Восст. период	219.4 ± 6.3
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 23	Фон	147.4 ± 2.9
	10 дней	187.8 ± 3.4
	Восст. период	218.7 ± 4.9
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 23	Фон	140.4 ± 1.9
	10 дней	167.4 ± 2.4
	Восст. период	219.4 ± 3.9

нии 10 мм — 1 мВ. Для получения ЭКГ крыс помещали в станок, применяли игольчатые электроды длиной 2—3 см, вводимые под кожу конечностей. Наркоз не применяли. Анализировали амплитуду зубцов и продолжительность интервалов (табл. П. 3). Существенных различий между показателями ЭКГ крыс опытных и контрольной групп, а также по сравнению с исходными данными не отмечали. Нарушения ритма у крыс опытных и контрольной групп не зарегистрировано, частота сердечных сокращений составляла 428—600 уд/мин. Наблюдала изменения амплитуды зубца *R*, но у некоторых крыс — за счет углубления *S*. Отмечено также некоторое снижение вольтажа *QRS* у отдельных крыс всех групп и на разных этапах исследования. Определенной закономерности возникновения этих изменений и связи их с введением препарата не установлено. У трех опытных крыс из 24 (№ 13—2 гр., № 52 — 3 гр., № 83 — 4 гр.) при регистрации шести отведений ЭКГ на этапе введения препарата определяли изменение позиции сердца — отклонение электрической оси вправо, углубление S_1 , S_2 , S_3 , что может быть связано с перегрузкой правого желудочка. У крысы № 52 (3 гр.) эти особенности сохранялись и в восстановительном периоде. Не представляется возможным установить связь этих изменений с введением препарата. У животных всех групп существенных нарушений процессов реполяризации желудочков не отмечено. Результаты исследований свидетельствуют о том, что препарат не влияет на электрокардиографические показатели, характеризующие состояние миокарда.

Влияние иттрий тантал тетраоксида на сенсорно-двигательные реакции и координацию движений крыс. В качестве интегрального показателя использовали метод “Открытого поля-2”. Препарат в трех используемых дозах не оказывает влияния на спонтанную двигательную активность и эмоциональное поведение крыс. Выявленное (на сроке 10 дней) статистически достоверное увеличение двигательной активности крыс (доза 21.5 мг/кг) не связано с введением препарата, так как при этом отсутствует снижение эмоционального поведения животных (число актов урикации и дефекации), которое обычно имеет высокую отрицательную корреляционную зависимость с двигательным поведением животных (табл. П. 4). По-видимому, это можно объяснить влиянием других посторонних факторов, не связанных с воздействием препарата, на что указывают также выявленные статистически достоверные отличия по сравнению с контролем в фоновых показателях двигательной и эмоциональной активности крыс в опытных группах.

Гематологические исследования. В крови крыс подсчитывали общее количество лейкоцитов, эритроцитов, тромбоцитов, определяли содержание гемоглобина, общий объем эритроцитов (гемато-



**Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на показатели
электрокардиограмм у крыс**

Группа животных	Период наблюдения	ЧСС, уд/мин	P, мВ	P—Q, с	QRS, с
I группа Контроль n = 7	Фон	515 ± 16.5	0.07 ± 0.006	0.05 ± 0.001	0.03 ± 0.001
	10 сут	497 ± 12.5	0.06 ± 0.008	0.05 ± 0.001	0.03 ± 0.001
	Восст. период	522 ± 08.8	0.08 ± 0.009	0.05 ± 0.002	0.02 ± 0.002
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 8	Фон	512 ± 5.7	0.06 ± 0.008	0.05 ± 0.001	0.02 ± 0.001
	10 сут	519 ± 7.8	0.06 ± 0.006	0.05 ± 0.001	0.02 ± 0.001
	Восст. период	510 ± 14.9	0.06 ± 0.008	0.05 ± 0.002	0.03 ± 0.002
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 8	Фон	516 ± 10.5	0.06 ± 0.008	0.05 ± 0.001	0.03 ± 0.002
	10 сут	499 ± 16.0	0.06 ± 0.006	0.05 ± 0.001	0.03 ± 0.001
	Восст. период	520 ± 08.6	0.06 ± 0.008	0.05 ± 0.002	0.03 ± 0.002
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 8	Фон	502 ± 12.4	0.07 ± 0.006	0.05 ± 0.002	0.03 ± 0.001
	10 сут	492 ± 9.1	0.07 ± 0.009	0.05 ± 0.001	0.02 ± 0.001
	Восст. период	512 ± 18.8	0.08 ± 0.007	0.05 ± 0.001	0.03 ± 0.002
Группа животных	Период наблюдения	R, мВ	S, мВ	QRS, мВ	T, мВ
I группа Контроль n = 7	Фон	0.35 ± 0.05	0.25 ± 0.03	0.62 ± 0.05	0.025 ± 0.001
	10 сут	0.37 ± 0.04	0.28 ± 0.06	0.60 ± 0.03	0.023 ± 0.002
	Восст. период	0.37 ± 0.06	0.26 ± 0.05	0.62 ± 0.07	0.024 ± 0.003
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 8	Фон	0.35 ± 0.05	0.22 ± 0.06	0.66 ± 0.08	0.030 ± 0.005
	10 сут	0.36 ± 0.04	0.23 ± 0.05	0.65 ± 0.08	0.026 ± 0.003
	Восст. период	0.38 ± 0.06	0.25 ± 0.06	0.61 ± 0.05	0.027 ± 0.003
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 8	Фон	0.40 ± 0.06	0.27 ± 0.07	0.69 ± 0.08	0.025 ± 0.001
	10 сут	0.38 ± 0.05	0.26 ± 0.09	0.65 ± 0.09	0.027 ± 0.003
	Восст. период	0.37 ± 0.06	0.25 ± 0.04	0.68 ± 0.07	0.025 ± 0.004
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 8	Фон	0.36 ± 0.05	0.24 ± 0.03	0.65 ± 0.06	0.027 ± 0.005
	10 сут	0.35 ± 0.06	0.25 ± 0.06	0.65 ± 0.02	0.030 ± 0.002
	Восст. период	0.38 ± 0.06	0.29 ± 0.08	0.62 ± 0.07	0.029 ± 0.003

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на сенсорно-двигательные рефлексы, эмоционально-двигательные реакции и координацию движения крыс

Группа животных	Период наблюдения	Латентный период	Двигат. активность	Реакция оглядывания	Груминг	Эмоциональность
I группа Контроль n = 8	Фон	1.1 ± 0.1	46.7 ± 6.8	11.9 ± 2.8	19.7 ± 5.1	2.7 ± 0.7
	10 сут	1.3 ± 0.2	15.4 ± 1.9	4.3 ± 1.3	6.9 ± 4.1	1.4 ± 0.4
	Восст. период	1.3 ± 0.3	17.4 ± 4.3	2.9 ± 1.3	2.6 ± 1.7	1.7 ± 0.4
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 8	Фон	1.1 ± 0.1	42.7 ± 2.6	8.8 ± 0.9	19.2 ± 3.2	1.3 ± 0.3
	10 сут	1.3 ± 0.2	36.6 ± 2.0**	8.4 ± 1.0 ***	8.6 ± 2.2	1.0 ± 0.3
	Восст. период	2.5 ± 0.1	27.6 ± 6.8	4.3 ± 0.9	8.3 ± 2.5	1.6 ± 0.6
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 8	Фон	1.6 ± 0.4	33.4 ± 5.4	5.1 ± 0.9 ***	3.8 ± 0.9*	0.8 ± 3*
	10 сут	1.6 ± 0.3	21.3 ± 3.7	3.0 ± 0.8	3.4 ± 1.8	1.1 ± 0.3
	Восст. период	1.4 ± 0.3	16.1 ± 5.6	2.4 ± 0.8	1.9 ± 0.7	2.6 ± 0.8
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 8	Фон	1.5 ± 0.3	25.0 ± 5.6***	7.6 ± 2.5	14.1 ± 3.9	1.1 ± 0.2***
	10 сут	1.3 ± 0.2	12.9 ± 3.4	3.8 ± 2.0	8.0 ± 3.3	1.1 ± 0.2
	Восст. период	1.6 ± 0.3	11.6 ± 2.2	2.3 ± 0.9	2.6 ± 1.5	2.4 ± 0.6

* Достоверность ($P \leq 0.05$) различий опытных и контрольной групп по фоновым показателям;** Достоверность ($P \leq 0.05$) различий опытных и контрольной групп после 10 дней введения препарата;*** Достоверность ($P \leq 0.01$) различий опытных и контрольной групп по фоновым показателям и после 10 дней введения препарата;

двигательная активность — число перемещений;

реакция оглядывания — число стоков;

эмоциональность, — число актов урикации и дефекации.



критную величину), их осмотическую резистентность, подсчитывали лейкоцитарную формулу. Подсчет элементов крови (эритроцитов, лейкоцитов) проводили на счетчиках микрочастиц "Пикоскель", "Лаборскель" (фирма "Медикор", Венгрия), тромбоциты и лейкоцитарную формулу в мазках крови, содержание гемоглобина определяли на фотометре "Linson Yinion" (Швеция); гематокритную величину — на микроцентрифуге МЦГ-8; осмотическую резистентность эритроцитов — по Л. И. Идельсону (1974). Показано, что 10-дневное введение иттрий тантал тетраоксида в трех использованных дозах не оказывало существенного влияния на количество форменных элементов крови, содержание гемоглобина и гематокритную величину (табл. П. 5). Содержание эритро-, лейко- и тромбоцитов у животных опытных групп на протяжении всего эксперимента сохранялось на уровне таковых контрольных животных или фоновых показателей. Концентрация гемоглобина и гематокритная величина в крови опытных и контрольных животных идентичны. Статистически достоверных различий в этих показателях у опытных и контрольной групп не обнаружено ($P > 0.05$) (см. табл. П. 5). Установлено, что морфологический состав белой крови как у контрольных, так и у опытных крыс соответствовал норме для данного вида животных. Для белой крови крыс характерно резкое преобладание лимфоцитов — лимфоцитарный профиль крови. Содержание базофилов и эозинофилов в крови опытных животных в пределах нормы. Специальные гранулоциты (нейтрофилы) были представлены зрелыми формами: палочко- и сегментоядерными, количество которых у контрольных и опытных крыс статистически не различалось (табл. П. 6).

Для оценки физико-химических свойств эритроцитов исследовали их осмотическую резистентность. Результаты представлены в табл. П. 7. Видно, что регистрируемые показатели (концентрация хлорида натрия, при которой отмечается начало гемолиза, и процент гемолиза) практически не менялись в течение всего эксперимента. Статистически достоверных различий между контрольной и опытной группами (или фоновыми показателями) не обнаружено ($P > 0.05$).

Свертываемость крови. Ее определяли с помощью отечественного тромбоэластографа АГКМ-1-01. Использовали цитратную кровь. Регистрировали следующие показатели: R — время реакции, K — время образования сгустка, T — общее время свертывания, S_{15} — площадь тромбоэластограммы, AM — максимальная амплитуда. Основные показатели тромбоэластограммы крыс, получавших в течение 10 дней иттрий тантал тетраоксид (табл. П. 8), на протяжении всего эксперимента оставались без значительных измене-

Влияние иттрий титал тетраоксида (ИТТО) на количество форменных элементов крови крыс и содержание гемоглобина

Группа животных	Период наблюдения	Эритроциты, млн/мкл	Лейкоциты, тыс/мкл	Тромбоциты, тыс/мкл	Гемоглобин, г/100 мл	Гематокритная пл., %
I группа Контроль n = 10	Фон	5.8 ± 0.3	9.9 ± 0.9	285.8 ± 29.2	14.3 ± 0.7	48.2 ± 0.7
	10 сут	5.2 ± 0.2	9.1 ± 1.0	268.5 ± 20.9	14.2 ± 0.9	47.8 ± 0.8
	Восст. период	5.4 ± 0.4	9.6 ± 0.4	246.9 ± 11.7	15.0 ± 0.9	48.2 ± 0.7
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 10	Фон	5.6 ± 0.4	7.9 ± 0.3	348.3 ± 43.0	14.9 ± 1.2	48.0 ± 0.7
	10 сут	5.2 ± 0.1	7.6 ± 0.3	342.0 ± 51.8	13.4 ± 0.6	47.6 ± 0.9
	Восст. период	5.2 ± 0.1	7.9 ± 0.1	329.4 ± 16.4	14.7 ± 0.2	48.0 ± 0.8
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 10	Фон	5.7 ± 0.5	6.0 ± 0.2	287.8 ± 33.2	12.6 ± 0.6	47.8 ± 0.5
	10 сут	5.1 ± 0.2	6.2 ± 0.5	224.0 ± 18.4	11.9 ± 0.3	46.8 ± 1.0
	Восст. период	5.5 ± 0.1	6.5 ± 0.4	245.6 ± 10.9	12.7 ± 0.4	48.2 ± 1.4
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 10	Фон	5.2 ± 0.3	8.6 ± 0.6	204.6 ± 18.2	11.1 ± 0.6	47.6 ± 0.7
	10 сут	4.8 ± 0.1	8.2 ± 0.8	173.8 ± 4.6	10.2 ± 0.5	47.0 ± 0.7
	Восст. период	5.3 ± 0.2	8.5 ± 0.4	207.7 ± 4.7	11.3 ± 0.3	48.4 ± 0.5

Таблица П. 6
Влияние интрий тантал тетраоксида (ИТТО) на морфологический состав белой крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Базо-филы	Эозинофилы	Нейтрофилы		Лимфоциты	Моноциты
				Палочкоядерн.	Сегментоядерн.		
I группа Контроль n = 10	Фон	0	0.8 ± 0.2	1.2 ± 0.2	14.6 ± 3.2	79.2 ± 3.1	4.2 ± 0.9
	10 сут	0	0.8 ± 0.3	2.2 ± 0.5	12.6 ± 3.3	81.2 ± 3.8	3.2 ± 0.5
	Восст. период	0	1.6 ± 0.7	1.2 ± 0.2	11.6 ± 1.3	82.4 ± 2.3	3.0 ± 0.6
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 10	Фон	0	1.4 ± 0.8	1.4 ± 0.5	13.0 ± 0.9	79.2 ± 3.6	3.0 ± 0.6
	10 сут	0	2.2 ± 1.0	1.6 ± 0.4	13.8 ± 1.9	79.2 ± 2.1	3.2 ± 0.2
	Восст. период	0	1.4 ± 0.2	1.2 ± 0.4	13.8 ± 2.6	80.0 ± 2.1	3.4 ± 0.2
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 10	Фон	0	1.0 ± 0.6	1.8 ± 0.6	20.2 ± 3.7	74.2 ± 3.8	2.8 ± 0.4
	10 сут	0	1.4 ± 0.8	2.2 ± 0.5	19.0 ± 4.6	74.2 ± 5.1	3.2 ± 0.7
	Восст. период	0	1.0 ± 0.8	1.4 ± 0.7	13.2 ± 1.2	81.4 ± 1.3	2.6 ± 0.9
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 10	Фон	0	0.8 ± 0.6	1.0 ± 0.3	29.2 ± 2.1	66.0 ± 9.1	3.4 ± 0.7
	10 сут	0	1.4 ± 0.6	1.0 ± 0.3	36.4 ± 3.4	57.6 ± 4.0	3.6 ± 1.1
	Восст. период	0	1.0 ± 0.6	1.4 ± 0.2	23.8 ± 1.6	70.2 ± 1.8	3.4 ± 0.9



Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на осмотическую резистентность эритроцитов в крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Концентрация хлорида натрия, %	Гемолиз, %
I группа Контроль $n = 10$	Фон	0.58 ± 0.01	3.5 ± 0.1
	10 сут	0.49 ± 0.02	3.2 ± 0.04
	Восст. период	0.51 ± 0.01	3.3 ± 0.1
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	0.49 ± 0.03	3.6 ± 0.08
	10 сут	0.46 ± 0.01	3.2 ± 0.03
	Восст. период	0.50 ± 0.01	3.4 ± 0.1
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	0.52 ± 0.03	3.8 ± 0.5
	10 сут	0.47 ± 0.02	3.2 ± 0.04
	Восст. период	0.5 ± 0.02	3.4 ± 0.2
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	0.50 ± 0.03	3.2 ± 0.05
	10 сут	0.43 ± 0.01	3.1 ± 0.1
	Восст. период	0.51 ± 0.01	3.2 ± 0.1

ний; статистически достоверных различий между опытными и контрольной группами (или фоновыми показателями) не обнаружено ($P > 0.05$).

Влияние иттрий тантал тетраоксида на функцию печени. О состоянии печени судили по содержанию в сыворотке крови общего холестерина, белков по составу фракций, активности аспартат-аланин-аминотрансфераз (АсАТ, АлАТ), показателям тимоловой пробы. Применяли нагрузочную пробу — гексеналовую. Активность трансаминаз, тимоловую пробу определяли с помощью лахема-тестов (ЧССР), белок — по биуретовой реакции, белковые фракции — электрофорез на бумаге, общий холестерин — по реакции с уксусным ангидридом (метод Ильяка).

Проведенные биохимические исследования сыворотки крови (табл. П. 9—П. 11) показали, что активность трансаминаз, количество общего белка, холестерина, состав фракций белков, данные тимоловой пробы в течение эксперимента оставались в пределах значений фоновых показателей или данных контрольной группы. Статистически достоверной разницы между опытными и контрольной группами (или фоновыми показателями) не обнаружено ($P > 0.05$).

Для выяснения влияния препарата на детоксицирующую функцию печени крыс применяли нагрузочно-гексеналовую пробу.

Таблица П. 8
Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на основные показатели тромбоэластограммы крыс

Группа животных	Период наблюдения	R, мин	K, мин	T, мин	S, усл. ед.	AM, мм
I группа Контроль n = 10	Фон	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2	9.0 ± 1.2	404.7 ± 33.3	66.0 ± 5.1
	10 сут	1.8 ± 0.1	1.1 ± 0.1	12.6 ± 1.4	423.2 ± 22.2	71.0 ± 1.0
	Восст. период	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.3	10.8 ± 1.8	415.8 ± 27.5	68.5 ± 6.8
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 10	Фон	1.6 ± 0.2	1.0 ± 0.1	6.4 ± 0.5	402.0 ± 36.5	63.4 ± 7.7
	10 сут	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	11.0 ± 1.4	419.3 ± 21.7	65.6 ± 3.8
	Восст. период	1.8 ± 0.4	1.2 ± 0.3	10.1 ± 2.0	426.7 ± 25.6	69.7 ± 9.5
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 10	Фон	1.7 ± 0.4	1.4 ± 0.4	6.4 ± 1.8	328.2 ± 65.0	53.2 ± 9.5
	10 сут	1.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1	10.2 ± 1.9	382.4 ± 22.7	63.0 ± 3.9
	Восст. период	1.9 ± 0.3	1.6 ± 0.3	9.5 ± 2.7	407.3 ± 39.5	65.7 ± 4.5
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 10	Фон	1.5 ± 0.2	1.2 ± 0.2	7.0 ± 0.8	352.6 ± 42.5	58.4 ± 6.3
	10 сут	1.8 ± 0.2	1.2 ± 0.2	10.5 ± 2.8	446.1 ± 12.2	69.2 ± 3.2
	Восст. период	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.2	10.7 ± 2.3	426.5 ± 13.5	68.6 ± 4.5



Таблица П. 9

**Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на активность трансаминаз
и содержание холестерина в сыворотке крови крыс**

Группа животных	Период наблюдения	Активность трансаминаз, нмоль/(с·л)		Холестерин, ммоль/л
		АлАТ	АсАТ	
I группа Контроль $n = 10$	Фон	102.8 ± 10.5	350.3 ± 16.5	3.4 ± 0.2
	10 сут	108.4 ± 17.3	419.2 ± 15.2	3.2 ± 0.2
	Восст. период	102.8 ± 7.9	375.3 ± 10.9	3.4 ± 0.2
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	102.8 ± 14.4	375.3 ± 10.9	3.4 ± 0.1
	10 сут	83.4 ± 10.9	399.7 ± 24.1	3.4 ± 0.2
	Восст. период	108.4 ± 13.3	369.7 ± 11.6	3.5 ± 0.2
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	100.1 ± 17.9	380.8 ± 10.5	3.4 ± 0.2
	10 сут	63.9 ± 19.4	384.7 ± 21.6	3.6 ± 0.2
	Восст. период	86.2 ± 10.3	383.6 ± 7.9	3.7 ± 0.2
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	91.7 ± 28.9	391.9 ± 42.5	3.5 ± 0.2
	10 сут	80.6 ± 28.8	378.1 ± 15.8	3.4 ± 0.3
	Восст. период	105.6 ± 10.5	375.3 ± 10.9	3.4 ± 0.1

Таблица П. 10

**Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на некоторые показатели
функции печени крыс**

Группа животных	Период наблюдения	Тимоловая проба, сл. помутнен.	Белок, г/л
I группа Контроль $n = 10$	Фон	0.32 ± 0.08	44.4 ± 1.4
	10 сут	0.28 ± 0.05	48.1 ± 1.3
	Восст. период	0.29 ± 0.1	44.9 ± 1.8
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	0.30 ± 0.08	42.4 ± 0.8
	10 сут	0.34 ± 0.1	47.6 ± 0.4
	Восст. период	0.30 ± 0.1	43.2 ± 1.1
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	0.24 ± 0.08	43.2 ± 1.1
	10 сут	0.24 ± 0.04	46.0 ± 1.0
	Восст. период	0.28 ± 0.1	43.2 ± 1.5
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	0.20 ± 0.1	43.2 ± 0.5
	10 сут	0.26 ± 0.08	46.0 ± 1.0
	Восст. период	0.25 ± 0.1	43.9 ± 2.3

Влияние интритй тантал тетраоксида (ИТТО) на соотношение белковых фракций сыворотки крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Альбумины, %	Глобулины, %			
			α_1	α_2	β	γ
I группа Контроль $n = 10$	Фон	43.9 \pm 1.3	13.5 \pm 3.7	13.2 \pm 1.3	16.0 \pm 0.7	14.2 \pm 1.0
	10 сут	46.3 \pm 0.9	9.9 \pm 0.8	14.1 \pm 0.5	15.9 \pm 1.5	13.8 \pm 0.8
	Восст. период	43.8 \pm 1.2	12.5 \pm 1.3	11.6 \pm 1.3	16.5 \pm 0.7	15.4 \pm 1.2
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	44.4 \pm 0.7	10.6 \pm 0.6	12.7 \pm 0.4	15.6 \pm 1.0	16.6 \pm 1.1
	10 сут	45.9 \pm 0.7	12.2 \pm 0.8	12.3 \pm 1.2	15.9 \pm 0.6	13.2 \pm 1.9
	Восст. период	43.0 \pm 1.6	13.6 \pm 2.6	10.4 \pm 2.0	17.9 \pm 3.5	15.0 \pm 2.8
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	41.5 \pm 0.9	12.4 \pm 1.1	13.8 \pm 1.4	15.3 \pm 0.6	16.9 \pm 1.8
	10 сут	41.8 \pm 0.7	14.3 \pm 2.1	12.1 \pm 2.4	16.4 \pm 1.0	15.2 \pm 1.3
	Восст. период	39.1 \pm 2.1	13.2 \pm 1.6	13.3 \pm 1.5	16.2 \pm 1.7	18.0 \pm 2.8
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	41.3 \pm 0.8	13.2 \pm 0.8	11.9 \pm 0.9	15.0 \pm 0.5	18.6 \pm 0.6
	10 сут	42.7 \pm 1.8	14.9 \pm 0.8	12.5 \pm 1.2	16.2 \pm 1.5	13.6 \pm 0.6
	Восст. период	42.8 \pm 2.2	12.4 \pm 1.5	10.9 \pm 1.6	15.5 \pm 0.8	18.4 \pm 0.8

Гексенал контрольным и опытным животным вводили внутривентрально в дозе 80 мг/кг на массу тела. Боковое положение, т. е. засыпание, наблюдалось у всех животных через 3—5 мин. Отмечено статистически достоверное увеличение длительности сна крыс, получавших препарат в течение 10 дней в дозах 21.5; 215; 860 мг/кг ($P < 0.01$; $P < 0.05$; $P < 0.01$ соответственно) (табл. П. 12). Исследования, проведенные через месяц после последнего введения препарата (восстановительный период), выявили отсутствие статистически достоверной разницы в продолжительности сна у опытных и контрольных крыс ($P > 0.05$), что свидетельствует о незначительном нарушении обезвреживающей функции печени крыс под влиянием иттрий тантал тетраоксида.

В опытах на крысах с внутривентральным введением препарата выявлено увеличение относительной массы печени крыс, получавших его в дозе 860 мг/кг ($P < 0.05$ по сравнению с контролем), которое сохранилось по истечении восстановительного периода ($P < 0.01$ по сравнению с контрольной группой). Этот факт, по-видимому, связан с накоплением нерастворимого препарата на стенках брюшной полости (см. "Морфологические исследования") (табл. П. 13).

Влияние иттрий тантал тетраоксида на функцию почек. Оценивали по количеству выделенной мочи у крыс и по ее анализу. Для сбора бесфекальной мочи крыс помещали в специальные обменные клетки на 18 ч. Контролировали диурез, цвет, прозрачность, pH, относительную плотность (удельный вес) мочи. В моче и сыворотке крыс определяли мочевины и креатинин с помощью лахематестов (ЧССР). Содержание натрия и калия в сыворотке крови определяли на анализаторе "Микролит-495" (фирма "Коне", Финляндия). Изученные показатели представлены в табл. П. 14, П. 15. Концентрация мочевины и креатина в моче и сыворотке крови опытных животных, получавших препарат, статистически не отличались от фоновых показателей или данных контрольной группы ($P > 0.05$), что говорит о том, что азотовыделительная функция канальцевых структур почек не нарушена (см. табл. П. 14, П. 15). Содержание натрия и калия в сыворотке крови крыс, получавших препарат, сохранялось на уровне таковых показателей у контрольных крыс. Статистически достоверных отличий не отмечено (см. табл. П. 16).

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что иттрий тантал тетраоксид не оказывает отрицательного действия на функцию почек белых крыс.

Влияние иттрий тантал тетраоксида на глюкозу крови. Глюкозу в крови определяли О-толуидиновым методом. Концентрация

Таблица П. 12

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на продолжительность сна крыс

Группа животных	Период наблюдения	Продолж. сна, мин
I группа Контроль $n = 10$	10 сут Восст. период	63.4 ± 5.4 88.2 ± 14.0
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	10 сут Восст. период	107.8 ± 3.5 108.8 ± 16.6
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	10 сут Восстан. период	114.2 ± 18.1 79.2 ± 3.8
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	10 сут Восст. период	132.8 ± 12.2 102.0 ± 13.0

Таблица П. 13

Влияние иттрий тантал тетраоксида(ИТТО) на относительную массу печени крыс

Группа животных	Период наблюдения	Отн. масса печени, г/100 г массы тела
I группа Контроль $n = 10$	10 сут Восст. период	4.5 ± 0.2 4.4 ± 0.2
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	10 сут Восст. период	4.1 ± 0.1 4.3 ± 0.3
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	10 сут Восстан. период	4.9 ± 0.5 4.9 ± 0.3
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	10 сут Восст. период	$5.7 \pm 0.5 P_1 < 0.05$ $6.3 \pm 0.6 P_2 < 0.01$

Примечание: P_1 — достоверность различий по сравнению с контрольной группой (10 дней введения препарата); P_2 — достоверность различий по сравнению с контрольной группой (восстановительный период).

Таблица П. 14

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на некоторые показатели мочи крыс

Группа животных	Период наблюд.	Удельная плотность	pH	Мочевина, ммоль/18 ч	Креатинин, мкмоль/18 ч
I группа Контроль n = 10	Фон	1.03 ± 0.005	6.5 ± 0.08	4.3 ± 0.4	75.6 ± 2.6
	10 сут	1.02 ± 0.005	6.4 ± 0.17	4.8 ± 0.2	81.9 ± 3.8
	Восст. период	1.02 ± 0.01	6.4 ± 0.1	4.2 ± 0.4	72.1 ± 2.1
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 10	Фон	1.03 ± 0.005	6.5 ± 0.1	4.4 ± 0.6	83.5 ± 4.2
	10 сут	1.03 ± 0.005	6.5 ± 0.2	4.3 ± 0.6	83.4 ± 9.1
	Восст. период	1.03 ± 0.01	6.3 ± 0.1	4.6 ± 0.3	75.3 ± 4.1
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 10	Фон	1.04 ± 0.005	6.4 ± 0.07	4.4 ± 0.4	74.4 ± 3.2
	10 сут	1.03 ± 0.01	6.3 ± 0.08	4.1 ± 0.09	79.7 ± 5.0
	Восст. период	1.02 ± 0.01	6.3 ± 0.1	4.6 ± 0.3	72.7 ± 2.3
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 10	Фон	1.03 ± 0.005	6.5 ± 0.1	3.3 ± 0.5	72.7 ± 2.3
	10 сут	1.03 ± 0.005	6.5 ± 0.2	3.8 ± 0.3	76.0 ± 4.7
	Восст. период	1.03 ± 0.01	6.3 ± 0.1	4.8 ± 0.3	73.1 ± 3.4

Таблица П. 15

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на содержание мочевины и креатинина в сыворотке крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Мочевина, ммоль/л	Креатинин, мкмоль/л
I группа Контроль n = 10	Фон	10.1 ± 0.4	75.6 ± 2.6
	10 сут	10.7 ± 0.8	81.9 ± 3.8
	Восст. период	10.0 ± 0.4	72.1 ± 2.1
II группа ИТТО 21.5 мг/кг n = 10	Фон	10.8 ± 0.5	83.5 ± 4.2
	10 сут	10.6 ± 0.3	83.4 ± 9.1
	Восст. период	11.0 ± 0.5	75.3 ± 4.1
III группа ИТТО 215 мг/кг n = 10	Фон	10.9 ± 0.5	74.4 ± 3.2
	10 сут	10.2 ± 0.3	79.7 ± 5.0
	Восст. период	10.6 ± 0.9	72.7 ± 2.3
IV группа ИТТО 860 мг/кг n = 10	Фон	10.8 ± 0.9	72.7 ± 2.3
	10 сут	10.2 ± 0.5	76.0 ± 4.7
	Восст. период	10.0 ± 0.7	73.1 ± 3.4

Таблица П. 16

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на содержание калия и натрия в сыворотке крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Содержание, ммоль/л	
		Калий	Натрий
I группа Контроль $n = 10$	Фон	4.9 ± 0.8	146.9 ± 0.2
	10 сут	4.9 ± 0.1	147.5 ± 0.8
	Восст. период	4.8 ± 0.3	149.7 ± 0.8
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	4.8 ± 0.1	143.7 ± 0.8
	10 сут	5.0 ± 0.7	147.4 ± 0.3
	Восст. период	4.9 ± 0.3	149.5 ± 0.5
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	4.8 ± 0.1	145.5 ± 1.1
	10 сут	4.7 ± 0.09	147.6 ± 2.0
	Восст. период	4.8 ± 0.2	146.3 ± 1.5
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	4.8 ± 0.1	147.1 ± 0.8
	10 сут	4.9 ± 0.08	146.9 ± 0.8
	Восст. период	4.9 ± 0.2	148.2 ± 1.2

Таблица П. 17

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на содержание глюкозы в крови крыс

Группа животных	Период наблюдения	Глюкоза, ммоль/л
I группа Контроль $n = 10$	Фон	4.7 ± 0.2
	10 сут	4.7 ± 0.1
	Восст. период	4.7 ± 0.1
II группа ИТТО 21.5 мг/кг $n = 10$	Фон	4.7 ± 0.3
	10 сут	4.7 ± 0.2
	Восст. период	4.6 ± 0.2
III группа ИТТО 215 мг/кг $n = 10$	Фон	4.8 ± 0.2
	10 сут	4.7 ± 0.1
	Восст. период	4.6 ± 0.1
IV группа ИТТО 860 мг/кг $n = 10$	Фон	4.9 ± 0.1
	10 сут	4.6 ± 0.1
	Восст. период	4.6 ± 0.2

глюкозы в крови опытных животных оставалась в пределах значений фоновых показателей или данных контрольных групп. Статистически значимых различий между этими показателями не отмечено ($P > 0.05$) (табл. П. 17).

Морфологические исследования. Проводили на крысах по окончании введения препарата (10 дней) и спустя 1 мес с момента последнего введения. Проводили макроскопически полный осмотр и взвешивание внутренних органов (печень, почки, селезенка, сердце, легкие, поджелудочная железа, надпочечники, мозг). У животных, забитых сразу после окончания 10-дневного ежедневного внутрибрюшинного введения препарата и по истечении восстановительного периода (спустя 1 мес после последнего введения), макроскопический осмотр показал, что стенки брюшной полости выстланы слоем препарата, толщина которого пропорциональна его дозе, вводимой крысам, что свидетельствует о непроницаемости препарата при внутрибрюшинном введении. Других отличий от контрольных животных (в размере, форме и консистенции исследованных органов) не обнаружено. Органы животных фиксировали в 12 %-м растворе формалина, заключали в парафин, срезы окрашивали гематоксилин-эозином. Исследование тканей проводили с помощью световой микроскопии.



Влияние иттрий тантал тетраоксида на общее состояние собак.

На протяжении опыта наблюдали за поведением животных, их подвижностью, состоянием шерсти, кожного покрова, аппетитом и динамикой массы.

Общее поведение собак опытной группы, их поведенческие реакции, координация движений, тонус скелетных мышц, реакции на тактильные, болевые, световые, звуковые раздражители, частота и глубина дыхания, окраска слизистых оболочек, размер зрачка, положение хвоста, частота мочеиспускания, окраска мочи, количество и консистенция фекальных масс, потребление корма и воды не изменялись по сравнению с животными контрольной группы. Масса животных, получавших препарат, увеличивалась в такой же степени, как и в контрольной группе (табл. П. 18).

Гематологические исследования. В крови собак подсчитывали содержание форменных элементов — эритро-, лейко-, тромбоцитов, исследовали лейкоцитарную формулу, определяли содержание гемоглобина, общий объем эритроцитов (гематокритную величину), осмотическую резистентность эритроцитов.

Подсчет форменных элементов крови (эритроцитов и лейкоцитов) производили на счетчиках микрочастиц “Пикоскель” и “Лаборскель” (фирма “Медикор”, Венгрия); тромбоциты и лейкоцитарную формулу исследовали в мазках крови; содержание гемоглобина определяли на фотометре “Linsonjimmion” (Швеция); общий объем эритроцитов (гематокрит) — унифицированным методом с помощью микроцентрифуги МЦГ-8, осмотическую резистентность эритроцитов — по Л. И. Идельсону (1974).

Введение иттрий тантал тетраоксида не оказало существенного влияния на количество форменных элементов эритроцитов, лейкоцитов в периферической крови собак (табл. П. 19). Величины этих показателей у опытных животных сохранялись на уровне фоновых или данных контрольной группы ($P > 0.05$). Количество тромбоцитов на протяжении эксперимента колебалось в довольно больших интервалах (от 88.8 до 238.2 тыс/мкл). Однако разницы между опытной и контрольной группами (или фоновыми показателями) не отмечено ($P > 0.05$). Содержание гемоглобина и показатель гематокритной ве-

Таблица П. 18

Прирост массы тела собак при введении иттрий тантал тетраоксида (ИТТО)

Группы животных	Период наблюдения	Масса, кг
I группа Контроль $n = 6$	Фон	12.6 ± 2.8
	10 суток	12.9 ± 3.0
	Восст. период	$13.1 \quad n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	12.1 ± 0.8
	10 суток	12.5 ± 0.5
	Восст. период	$12.9 \quad n = 3$

Таблица П. 19

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на количество форменных элементов крови, содержание гемоглобина и общий объем эритроцитов (гематокритную величину)

Группа животных	Период наблюдения	Эритроциты, млн/мкл	Лейкоциты, тыс/мкл
I группа Контроль $n = 6$	Фон	5.9 ± 0.92	9.0 ± 0.5
	10 сут	5.4 ± 0.2	4.1 ± 0.7
	Восст. период	$5.7, \quad n = 3$	$7.5, \quad n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	5.5 ± 0.2	7.1 ± 1.4
	10 сут	5.4 ± 0.1	4.2 ± 0.5
	Восст. период	$5.9, \quad n = 3$	$7.9, \quad n = 3$

Группа животных	Период наблюдения	Тромбоциты, тыс/мкл	Гемоглобин, г/100 мл	Гематокрит, %
I группа Контроль $n = 6$	Фон	206.7 ± 50.0	16.8 ± 1.4	45.3 ± 1.0
	10 сут	88.8 ± 11.1	15.9 ± 1.1	46.3 ± 0.6
	Восст. период	$128.9, \quad n = 3$	$17.5, \quad n = 3$	$47.5, \quad n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	238.2 ± 90.6	16.2 ± 0.9	46.6 ± 1.1
	10 сут	189.3 ± 0.8	17.5 ± 0.8	47.1 ± 0.8
	Восст. период	$136.9, \quad n = 3$	$17.9, \quad n = 3$	$48.0, \quad n = 3$



личины у собак контрольной и опытной групп оставались в пределах нормы. В табл. П. 20 представлены результаты изучения осмотической резистентности эритроцитов собак. Видно, что регистрируемые показатели практически не менялись в течение всего эксперимента. Статистически достоверных различий в показателях опытной и контрольной групп не обнаружено.

Морфологический состав белой крови собак представлен в табл. П. 21. Для собак характерен нейтрофильный профиль крови. Нейтрофилы у собак контрольной и опытной групп были представлены палочко- и сегментоядерными, иных форм не обнаружено. Дегенеративные изменения в нейтрофилах отсутствовали. Содержание базофильных и эозинофильных гранулоцитов было в пределах нормы. Количество гранулоцитов (лимфоцитов и моноцитов) соответствовало физиологической норме собак.

Свертываемость крови. Ее определяли на отечественном тромбоэластографе АГКМ 1-01. Использовали цитратную кровь. Регистрировали следующие показатели: R — время реакции, K — время образования сгустка, MA — максимальная амплитуда, S_{15} — площадь тромбоэластограммы, T — общее время свертывания. Основные показатели тромбоэластограммы собак на протяжении всего эксперимента колебались в пределах нормы, их величины сохранялись на уровне контрольных или фоновых величин (табл. П. 22).

Влияние иттрий тантал тетраоксида на функцию печени собак. О состоянии печени судили по содержанию в сыворотке крови общего холестерина, белка, составу фракций белков, активности аспартат-аланин-аминотрансфераз (АсАТ, АлАТ), показателям тимоловой пробы. Активность трансаминаз, тимоловую пробу определяли с помощью лахема-тестов (ЧССР), белок — по биуретовой реакции, белковые фракции — электрофорезом на бумаге, общий холестерин — методом Илька. Видно (табл. П. 23, П. 24), что АсАТ и АлАТ у собак оставались на уровне фоновых или данных контрольной группы ($P > 0.05$). Показатели тимоловой пробы, содержание белка и общего холестерина были в пределах нормы у контрольной и опытной групп собак. Статистически достоверных различий между группами (или фоном) не отмечено ($P > 0.05$). Изучение показателей протеинограммы (см. табл. П. 24), не выявило достоверной разницы в процентном соотношении альбуминов и глобулинов у собак до введения препарата и в процессе его, а также по сравнению с контрольной группой.

Таким образом, отсутствие изменений в активности ферментов АсАТ и АлАТ, нормальные показатели холестерина, белка, протеинограммы и тимоловой пробы свидетельствуют об отсутствии не-

Таблица П. 20

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на осмотическую резистентность эритроцитов собак

Группа животных	Период наблюдения	Концентрация NbCl_3 , %	Гемолиз, %
I группа Контроль $n = 6$	Фон	0.55 ± 0.2	3.2 ± 0.04
	10 сут	0.54 ± 0.1	3.3 ± 0.08
	Восст. период	$0.52, n = 3$	$3.3, n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	0.50 ± 0.02	3.2 ± 0.02
	10 сут	0.51 ± 0.03	3.3 ± 0.08
	Восст. период	$0.51, n = 3$	$3.4, n = 3$

Таблица П. 21

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на морфологический состав белой крови собак

Группа животных	Период наблюдения	Базофилы	Эозинофилы
I группа Контроль $n = 6$	Фон	0.1 ± 0.05	9.6 ± 3.7
	10 сут	0.8 ± 0.5	9.8 ± 4.0
	Восст. период	$0, n = 3$	$8.8, n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	0.3 ± 0.02	6.1 ± 1.9
	10 сут	0	6.6 ± 0.5
	Восст. период	$1.0, n = 3$	$7.5, n = 3$

Группа животных	Период наблюдения	Нейтрофилы		Лимфоциты	Моноциты
		Палочко-ядер.	Сегменто-ядер.		
I группа Контроль $n = 6$	Фон	14.0 ± 4.0	52.5 ± 4.2	11.1 ± 1.5	13.4 ± 4.1
	10 сут	7.4 ± 0.7	51.2 ± 3.9	7.0 ± 2.1	19.0 ± 4.6
	Восст. период	$10.0, n = 3$	$52.1, n = 3$	$6.5, n = 3$	$23.4, n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	3.6 ± 0.3	55.3 ± 2.7	13.3 ± 3.1	21.0 ± 2.2
	10 сут	4.3 ± 2.8	64.5 ± 5.4	6.5 ± 1.0	19.8 ± 3.3
	Восст. период	$8.2, n = 3$	$54.0, n = 3$	$7.5, n = 3$	$21.8, n = 3$



Таблица П. 22
Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на основные показатели тромбоэластограмм собак

Группа животных	Период наблюдения	R, мин	K, мин	T, мин	S ₁₅ , усл. ед.	АМ, мм
I группа Контроль n = 6	Фон	2.0 ± 0.4	3.0 ± 0.5	15.1 ± 1.4	295.8 ± 25.0	43.6 ± 2.6
	10 дн	2.2 ± 0.6	3.7 ± 1.1	15.2 ± 2.3	302.0 ± 17.1	47.2 ± 5.7
	Восст. период	1.8, n = 3	3.7, n = 3	15.4, n = 3	300.6, n = 3	45.6, n = 3
II группа ИТТО 215 мг/кг n = 6	Фон	1.7 ± 0.3	3.1 ± 0.4	14.6 ± 1.5	291.3 ± 27.4	46.1 ± 3.3
	10 дн	1.6 ± 0.2	3.4 ± 0.7	14.6 ± 1.5	254.5 ± 29.1	43.4 ± 5.5
	Восст. период	1.9, n = 3	3.4, n = 3	15.0, n = 3	285.7, n = 3	45.6, n = 3

Таблица П. 23
Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на некоторые показатели функции печени собак

Группа животных	Период наблюдения	Активность трансаминаз, ммоль/(с·л)		Тимоловая проба, усл. ед	Блок, г/л	Общий холестерин, ммоль/л	Глюкоза, ммоль/л
		АлАТ	АсАТ				
I группа Контроль n = 6	Фон	134.3 ± 20.7	166.7 ± 11.1	0.40 ± 0.09	41.1 ± 1.7	5.0 ± 0.4	4.1 ± 0.1
	10 дн	120.4 ± 17.9	150.5 ± 14.9	0.4 ± 0.1	39.9 ± 1.6	5.0 ± 0.6	4.7 ± 0.3
	Восст. период	131.7, n = 3	179.8, n = 3	0.3, n = 3	40.8, n = 3	5.1, n = 3	4.5, n = 3
II группа ИТТО 215 мг/кг n = 6	Фон	136.6 ± 36.6	164.4 ± 13.8	0.56 ± 0.13	41.8 ± 1.1	4.7 ± 0.08	4.3 ± 0.3
	10 дн	145.9 ± 12.9	108.8 ± 15.4	0.5 ± 0.2	41.5 ± 1.6	4.9 ± 0.2	4.7 ± 0.1
	Восст. период	149.7, n = 3	156.9, n = 3	0.4, n = 3	41.0, n = 3	4.9, n = 3	4.7, n = 3

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на соотношение белковых фракций в сыворотке крови собак

Группа животных	Период наблюдения	Альбумины, %	Глобулины, %			
			α_1	α_2	β	γ
I группа Контроль $n = 6$	Фон	47.8 ± 0.8	6.4 ± 0.8	15.3 ± 2.4	13.2 ± 2.5	17.1 ± 2.4
	10 дн	45.1 ± 2.9	7.9 ± 0.8	12.0 ± 1.6	13.7 ± 3.5	21.2 ± 2.3
	Восст. период	49.6, $n = 3$	7.0, $n = 3$	11.5, $n = 3$	14.1, $n = 3$	17.8, $n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	53.8 ± 0.7	5.6 ± 0.3	10.4 ± 0.8	9.2 ± 0.5	20.9 ± 1.7
	10 дн	51.4 ± 3.2	8.2 ± 0.6	10.5 ± 1.9	11.2 ± 1.5	18.4 ± 2.0
	Восст. период	52.5, $n = 3$	6.5, $n = 3$	11.2, $n = 3$	10.8, $n = 3$	19.0, $n = 3$

Влияние иттрий тантал тетраоксида (ИТТО) на некоторые показатели функции почек собак

Группа животных	Период наблюдения	Мочевина, ммоль/л	Креатинин, мкмоль/л	Содержание, ммоль/л	
				Калий	Натрий
I группа Контроль $n = 6$	Фон	9.5 ± 0.1	73.4 ± 1.6	4.7 ± 0.1	147.0 ± 1.1
	10 дн	9.6 ± 1.1	72.1 ± 1.8	4.7 ± 0.2	145.9 ± 0.9
	Восст. период	10.2, $n = 3$	76.5, $n = 3$	4.8, $n = 3$	145.9, $n = 3$
II группа ИТТО 215 мг/кг $n = 6$	Фон	9.4 ± 0.2	74.6 ± 2.3	4.8 ± 0.1	146.8 ± 0.5
	10 дн	10.1 ± 0.8	74.2 ± 1.8	4.8 ± 0.2	145.6 ± 0.8
	Восст. период	9.8, $n = 3$	72.7, $n = 3$	4.7, $n = 3$	144.4, $n = 3$

благоприятного воздействия иттрий тантал тетраоксида на функцию печени собак.

Влияние иттрий тантал тетраоксида на функцию почек собак. В сыворотке крови собак определяли мочевины и креатин (с помощью лахема-тестов, ЧССР). Содержание натрия и калия в сыворотке крови собак определяли на анализаторе "Микролит-495" (фирма "Коне", Финляндия). Достоверной разницы между этими показателями в контрольной и опытной группах животных не наблюдалось (табл. П. 25), что свидетельствует о том, что иттрий тантал тетраоксид не оказывает неблагоприятного действия на функцию почек собак.

Влияние иттрий тантал тетраоксида на глюкозу крови у собак. Глюкозу определяли в крови собак *O*-толуидиновым методом. Не обнаружено статистически достоверных отличий в концентрации глюкозы в крови опытных собак по сравнению с контрольными животными или фоновыми показателями ($P > 0.05$).

Таким образом, 10-дневное интератрахеальное введение иттрий тантал тетраоксида не изменяло концентрации глюкозы в крови у собак.

Морфологическое исследование внутренних органов собак проводили по окончании 10-дневного введения препарата и спустя 1 мес с момента последнего введения. Осуществляли макроскопический полный осмотр внутренних органов (печень, почки, селезенка, сердце, легкие, поджелудочная железа, надпочечники, лимфатические узлы, трахея, бронхи). Не обнаружено различий в состоянии органов (по форме, массе и консистенции) от таковых контрольной группы животных. При макроскопическом исследовании (сразу после последнего введения препарата) в просвете трахеи, бронхов и легочной ткани наблюдались следы контрастной массы иттрий тантал тетраоксида. При макроскопическом исследовании спустя 1 мес после последнего введения препарата в трахее и бронхах контрастного вещества не найдено.

При изготовлении гистологических препаратов от животных, забитых сразу после последнего введения препарата, контрастное вещество из трахеи, бронхов и легких удалялось механическим путем. Органы фиксировали в нейтральном 12 %-м растворе формалина, заключали в парафин, срезы окрашивали гематоксилин-эозином. Исследование тканей проводили с помощью световой микроскопии.

Гистологическое микроскопическое исследование. Для внутренних органов крыс и собак оно имело целью выявление и расшифровку сущности возможных тканевых патологических процессов.

Печень. В гепатоцитах и строме гистологических изменений не выявлено.

Почки. В клубочках и на всем протяжении нефронов, а также в межуточной ткани патологических изменений не найдено.

Селезенка. В белой и красной пульпе изменений не обнаружено. Строение и характер распределения сосудов обычны для данных видов животных.

Сердце. Гистологически выявляемых изменений не обнаружено.

Легкие. Гистологических изменений не выявлено.

Поджелудочная железа. В экзо- и эндокринных отделах железы гистологических изменений не обнаружено.

Щитовидная железа. В капсуле и соединительно-тканых перегородках железы изменений не выявлено.

Надпочечники. В капсуле надпочечников и окружающей их клетчатке гистологических изменений не найдено.

Лимфатические узлы. В капсуле изменений не найдено. Перегородки имеют обычное строение. В корковом веществе узлов лимфоциты, лимфобласты и ретикулярная ткань без особенностей.

Мозг. Гистологических изменений не обнаружено.

Таким образом, в результате проведенного гистологического исследования показано, что иттрий тантал тетраоксид не вызывает клеточных и тканевых реакций у экспериментальных животных крыс и собак. Следует подчеркнуть, что контрастное вещество в трахеобронхиальном дереве и легочной ткани собак через месяц наблюдений после последнего введения отсутствует.

Местнораздражающее действие. У крыс и собак, получавших ежедневно в течение 10 дней иттрий тантал тетраоксид, визуально и гистологически обследованы ткани с места введения препарата:

у крыс при внутрибрюшинном введении — участок подкожной клетчатки с места инъекции;

у собак — участок слизистой трахеи.

Макро- и микроскопических отличий в состоянии этих тканей от таковых контрольных животных не обнаружено.

Таким образом, иттрий тантал тетраоксид не обладает местнораздражающим действием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, 10-дневное введение иттрий тантал тетраоксида двум видам животных (крысам в трех дозах, собаках в одной, в 5 раз превышающей дозу, рекомендуемую в клинике) не выявило каких-либо токсических нарушений и функциональных расстройств со стороны внутренних органов животных. По данным изучения хронической токсичности, препарат иттрий тантал тетраоксид относится к безопасным.



Изучение способности ИТТО индуцировать реакции клеточного иммунитета. Способность ИТТО индуцировать появление в организме специфических сенсibilизированных лимфоцитов, обладающих повышенной реактивностью при повторном контакте с препаратом, изучали в реакции гиперчувствительности замедленного типа *in vivo*. Реакция ГЗТ была поставлена на мышах СВВА тетрагибридах (масса тела 18—20 г).

Изучение индукции ГЗТ к ИТТО. Оценку способности ИТТО индуцировать ГЗТ проводили в плантарном тесте на мышах в условиях сенсibilизации животных исследуемыми дозами препарата, эмульгированного в полном адьюванте Фрейда (ПАФ) в соотношении 1:1, однократно внутривенно в основание хвоста. В контрольных сериях мышам вводили ПАФ без препарата. Для выявления сенсibilизации через 5 сут мышам в подушечку задней лапы вводили 40 мкл 10 мМ раствора исследуемого препарата. В контрольную лапу вводили 40 мкл растворителя. Реакцию оценивали через 24 ч по разнице массы опытной (P_o) и контрольной (P_k) лап у каждой мыши, вычисляя среднее арифметическое со средней ошибкой ($M \pm m$). Индекс реакции определяли по формуле

$$(P_o - P_k)/P_k$$

и выражали в процентах, т. е. умножали показатель на 100.

Из табл. П. 26 данных видно, что сенсibilизация мышей исследуемыми дозами ИТТО не приводит к усилению реакции ГЗТ после введения разрешающей дозы препарата. Индекс реакции в обеих опытных группах практически не отличался от контроля.

Оценка чувствительности гладких мышц трахеобронхиальной цепочки морских свинок (метод *in situ*). Сенсibilизацию морских свинок препаратом производили следующим образом: двукратно (через день) ИТТО в 1 ЭТД и 5 ЭТД вводили в виде взвеси внутрибрюшинно, а 3-й раз напыляли в ротоглотку с помощью устройства “Инполин”. Через 21 день проводили оценку чувствительности гладких мышц изолированной трахеобронхиальной цепочки к изве-

Индекс реакции ГЗТ на мышах при их сенсибилизации разными дозами ИТТО

Доза ИТТО при сенсибилизации	Индекс реакции	P	Колич. животных
Контроль	6.4 ± 2.9		10
0.5 г/кг ИТТО	5.40 ± 1.3	>0.05	10
2.5 г/кг ИТТО	6.00 ± 1.9	>0.05	10

Таблица П. 27

Влияние сенсибилизации разными дозами ИТТО на чувствительность гладких мышц изолированной трахеобронхиальной цепочки морских свинок к гистамину

Группа животных	Гистамин, мкг/мл	Эффект выраженного сокращения мышц на внесение в среду	
		ИТТО 0.5 г	БЦЖ 20 мкг/мл
Интактные (5)	2.7 ± 0.12		
Сенсибилизированные БЦЖ (5)	$0.07 \pm 0.12 *$		+++
Сенсибилизированные ИЭТД ИТТО (10)	2.7 ± 0.11	—	
Сенсибилизированные ЭЭТД ИТТО (10)	2.6 ± 0.12	—	

Примечание. В скобках — количество животных; * $P < 0.01$ — достоверность различий по сравнению с интактными животными.

стному констриктору — гистамину — и выявление эффекта выраженного сокращения мышц при внесении в среду Кребс-Гензелейта исследуемого вещества (или группы положительного контроля — вакцины БЦЖ). В качестве положительного контроля изучали чувствительность гладких мышц изолированной цепочки морских свинок, предварительно сенсибилизированных вакциной БЦЖ (100 мкг/0.2 мл) однократно внутрибрюшинно. Результаты представлены в табл. П. 27. Выявлено, что сенсибилизация ИТТО морских свинок не оказывает влияния на чувствительность гладких мышц трахеобронхиальной цепочки к гистамину по сравнению с контролем (интактными животными), тогда как сенсибилизация вакциной БЦЖ существенно влияет на чувствительность к гистамину и вызывает выраженное сокращение мышц при внесении аллергена (т. е. БЦЖ) в среду.

Таким образом, исследования по оценке алергизирующего действия ИТТО позволяют заключить, что препарат не обладает алергизирующим действием на экспериментальных животных.

Влияние ИТТО на гуморальный иммунный ответ. Его оценивали по способности изменять уровень циркуляции антител в сыворотке крови мышей (СВА×С57BL/6)F1 гибридов после иммунизации эритроцитами барана (ЭБ). Влияние ИТТО на уровень циркулирующих антител изучали сравнивая титры гемагглютинирующих (ГА) и гемолизирующих (ГЛ) антител в сыворотке крови мышей, иммунизированных ЭБ в дозе 2·10 (контрольная группа мышей, получивших одновременно с антигеном ИТТО в дозах 0.5 и 2,5 г/кг однократно внутрибрюшинно). Антитела определяли в сыворотке крови мышей на 7-й день после иммунизации методом двукратных разведений сывороток мышей в физиологическом растворе с добавлением антигена (ЭБ). Для выявления гемолизирующих антител добавляли комплемент морской свинки. Результаты, выраженные в виде \log титра антител, представлены в табл. П. 28. Установлено, что введение ИТТО практически не влияет на уровень циркулирующих антител в сыворотке крови, тогда как сильный иммуностимулятор ПАК при иммунизации мышей той же дозой ЭБ вызывает существенное повышение титра гемолизинов и гемагглютининов.

Таким образом, результаты, полученные в данном разделе исследований, позволяют говорить об отсутствии иммуностимулирующего влияния ИТТО на гуморальный иммунный ответ, оцениваемый по уровню циркулирующих антител к ЭБ.

Влияние ИТТО на клеточный иммунный ответ. Его оценивали по влиянию на интегральные показатели клеточного иммунитета в реакции гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ). Влияние ИТТО на ГЗТ оценивали в планарном тесте у мышей CRWA тетрагбридов, иммунизированных внутривенно ЭБ (2·10) и получивших на 5-е сутки разрешающую инъекцию антигена внутрикожно в подушечку задней лапы. Препарат вводили внутрибрюшинно одновременно с иммунизирующей инъекцией ЭБ. Индекс реакции для каждой группы животных определяли исходя из процентного отношения масс опытной и контрольной лап (вводили физиологический раствор) (табл. П. 29). Установлено, что ИТТО в дозах 0.5 и 2.5 г/кг практически не влияет на реакцию ГЗТ к ЭБ у мышей.

Влияние ИТТО на уровень антител к ЭБ

Группа животных	log титра	
	ГА	ГЛ
Контроль	$5.4 \pm 0.45 (10)^*$	$6.0 \pm 0.29 (10)$
0.5 г/кг ИТТО	$6.1 \pm 0.23 (10)$	$6.3 \pm 0.21 (10)$
2.5 г/кг ИТТО	$6.0 \pm 0.32 (10)$	$6.6 \pm 0.34 (10)$
ПАК	10.4 ± 0.34	11.1 ± 0.31

*Указано количество животных.

Влияние ИТТО на реакцию ГЗТ к ЭБ у мышей

Группа животных	Индекс реакции	P	Колич. животных
Контроль (ЭБ)	21.2 ± 2.4		10
ЭБ + 0.5 г/кг ИТТО	20.0 ± 2.3	>0.1	10
ЭБ + 2.5 г/кг ИТТО	18.7 ± 1.7	>0.1	10

Таким образом, на основании проведенных исследований можно прийти к заключению, что в эффективной терапевтической дозе (0.5 г/кг) и в дозе 5 ЭТД ИТТО не оказывает стимулирующего действия на показатели гуморального и клеточного иммунитета у мышей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований аллергенных и иммуномодулирующих свойств иттрий тантал тетраоксида установлено, что препарат не влияет на гуморальный иммунитет и не является аллергеном.



Исследование способности иттрий тантал тетраоксида индуцировать аберрации хромосом в клетках костного мозга млекопитающих. Был использован стандартный и модифицированный в ВНИИ БАН метод Форда и Хаммертона (Г. Н. Золотарева и др., 1978). Препарат иттрий тантал тетраоксид (далее ИТТО) вводили самцам мышей F1 линий СВА×С57/В1/6 в двух дозах: в 100-кратной ЭД и в эффективной дозе в течение 5 дн. ЭД иттрий тантал тетраоксида составляла 21.5 мг/кг, а 100-кратная ЭД — 2150 мг/кг, так что в среднем на 1 самца массой 20—22 г приходилось 0.44 и 44 мг препарата соответственно. Препарат вводили в виде водной суспензии внутрибрюшинно в объеме 0.5 мл. При введении 100-кратной ЭД ИТТО экспозиция составляла 24 ч. ЭД препарата вводили ежедневно в течение 5 дн. В контрольных вариантах животным вводили внутрибрюшинно 0.5 мл физиологического раствора. На каждый вариант эксперимента брали шесть животных. Мышей, получивших 100-кратную ЭД ИТТО, забивали после введения препарата; животных, получавших ИТТО в ЭД в течение 5 дн., забивали через 24 ч после последнего введения препарата. За 2 ч до забоя внутрибрюшинно вводили 0.04 %-й раствор колхицина в физиологическом растворе в объеме 0.2 мл. Костный мозг получали из бедренных костей, подвергали воздействию гипотонического раствора KCl, многократной фиксации в смеси метанола и уксусной кислоты, а затем красили водным раствором азура-эозина. Изучали по 100 клеток костного мозга, находящихся в метафазе цикла деления, от каждого животного. Полученные данные представлены в табл. П. 30. Как видно, уровень аберрантных метафаз при обработке животных ИТТО не превысил контрольных данных. Как в опыте, так и в контроле аберрации представлены одиночными фрагментами.

Таким образом, в опытах *in vivo* препарат ИТТО не индуцировал аберраций хромосом в клетках костного мозга мышей, что свидетельствует об отсутствии у него выявляемой цитогенетическим методом активности.

Изучение способности иттрий тантал тетраоксида индуцировать доминантные летальные мутации в зародышевых клетках мышей. Препарат ИТТО вводили самцам F1 линий СВА×С57/В1/6 (15

**Способность иттрий тантал тетраоксида вызывать хромосомные aberrации
в клетках костного мозга мышей**

Доза препарата	Время экспозиции	Просмотрено метафаз	Доля абсррированных, %	Значение статистики
0	5 дн	600	(2)* 0.55 ± 0.35	P > 0.1
21.5	5 дн	600	(1) 0.27 ± 0.27	
2150	24 ч	600	(2) 0.55 ± 0.25	

* Из них абсррировано.

**Индукция иттрий тантал тетраоксидом доминантных летальных мутаций
в зародышевых клетках мышей**

Стадия сперматогенеза	Доза, мг/кг	Колич. анализируемых самок	Фертильность, %	Постимплантационная смертность
Зрелые спермии	0	38	84	4.7 ± 0.9
	2150	40	89	3.6 ± 0.8
Поздние сперматиды	0	38	84	4.0 ± 1.2
	2150	36	80	2.8 ± 0.9
Ранние сперматиды	0	35	78	4.1 ± 1.1, P > 0.1
	2150	37	82	4.4 ± 1.1

самцов) в виде водной суспензии внутрибрюшинно. Поскольку при оценке острой токсичности определить ЛД₅₀ не удалось, мышам, согласно "Методическим рекомендациям", вводили 100-кратную ЭД (2150 мг/кг) в объеме 0.5 мл. В качестве контроля использовали физиологический раствор. Контрольная группа самцов состояла из 15 животных. По методике эксперимента индукцию ИТТО доминантных летальных мутаций в зародышевых клетках мышей изучали на следующих стадиях сперматогенеза: зрелые спермии, поздние сперматиды, ранние сперматиды. Каждому самцу подсаживали по три виргинные самки. Отсадку производили спустя 1 нед. Беременных самок забивали через 16—18 чн. после подсадки к самцам, вскрывали и подсчитывали количество живых и мертвых плодов по отношению к их общему количеству, что и определяло постимплантационную смертность плодов. Далее сопоставляли постимплантационную смертность плодов в опытных и контрольной группах. Результаты эксперимента приведены в табл. П. 31. Как видно, препарат ИТТО не индуцировал доминантных летальных мутаций в зародышевых клетках мышей.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение потенциальной мутагенной активности препарата иттрий тантал тетраоксида с помощью методов, составляющих систему стандартных испытаний в соответствии с утвержденными фармакологическим комитетом методическими рекомендациями по проверке мутагенных свойств у новых лекарственных препаратов. Изучена способность препарата индуцировать абберрации хромосом в клетках костного мозга и доминантные летальные мутации в зародышевых клетках мышей. Ни в одном из использованных методов препарат не обнаружил мутагенного эффекта.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1	
Двойные системы оксидов РЗЭ, бора, алюминия и элементов ВБ подгруппы. Соединения. Структура	6
1.1 Системы $M_2O_3-Ta_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, V, B, Ln$)	6
1.2. Системы $M_2O_3-Nb_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, B, Ln$)	10
1.3. Системы $M_2O_3-V_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, Ln, B$)	11
1.4. Системы $M_2O_3-B_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, B, Ln$)	13
1.5. Системы $V_2O_5-Ta_2O_5$ (Nb_2O_5) и $Ta_2O_5-Nb_2O_5$	14
1.6. Системы $Al_2O_3-R_2O_5$ ($R = Ta, Nb, V$)	14
Список литературы	15
Глава 2	
Фазовые соотношения в тройных системах оксидов элементов ВБ подгруппы с РЗЭ, бором и алюминием. Соединения со сложными анионами	18
2.1. Системы $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln$)	18
2.1.1. М-подгруппа скандия	18
2.1.2. М-лантаноиды цериевой подгруппы	22
2.1.3. М-лантаноиды иттриевой подгруппы	27
2.2. Системы $M_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln$)	31
2.2.1. М-подгруппа скандия	31
2.2.2. М-лантаноиды цериевой подгруппы	35
2.2.3. М-лантаноиды иттриевой подгруппы	40
2.3. Системы $Y_2O_3(La_2O_3)-Nb_2O_5-Ta_2O_5$	46
2.4. Системы $M_2O_3-B_2O_3-R_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln; R = Ta, Nb, V$) ...	48
2.4.1. Системы $M_2O_3-B_2O_3-Ta_2O_5$ (М-подгруппа скандия)	48
2.4.2. Системы $Ln_2O_3-B_2O_3-Ta_2O_5$ (Ln — лантаноиды цериевой подгруппы)	51
2.4.3. Системы $M_2O_3-B_2O_3-Nb_2O_5$ (М-подгруппа скандия)	52
2.4.4. Системы $M_2O_3-B_2O_3-V_2O_5$ (М-подгруппа скандия)	54
2.4.5. Системы $Al_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ (Nb_2O_5)	58
2.5. Кристаллохимия соединений со сложными анионами	58
2.5.1. Кристаллы MTa_2VO_9	58
2.5.2. Кристаллы MNb_2VO_9	62
2.5.3. Кристаллы $LaTaB_2O_7$, $LaNbB_2O_7$ и La_4VBO_{10}	64
2.5.4. Анионные радикалы в смешанных кристаллах	66
2.6. Закономерности фазообразования в системах	67
Список литературы	70



Глава 3

Динамика решетки кристаллов с простыми и сложными анионами . . .	74
3.1. Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний кристаллов	74
3.2. Двойные оксиды. Идеальные и дефектные кристаллы	77
3.3. Тройные оксиды со сложными анионами	91
3.3.1. Кристаллы MTa_2VO_9	91
3.3.2. Кристаллы MNb_2VO_9	100
3.3.3. Кристаллы LaTaB_2O_7 , $\text{La}_4\text{VBO}_{10}$ и твердые растворы на их основе	110
3.4. Резонансное комбинационное рассеяние света в кристаллах	116
Список литературы	120

Глава 4

Спектральные свойства оксидов с простыми и сложными анионами, активированных ионами переходных металлов	124
4.1. Двойные оксиды	124
4.1.1. Центры свечения в поликристаллах MTaO_4 , активированных <i>d</i> - и <i>f</i> -элементами	124
4.1.2. Центры свечения в поликристаллах La_3TaO_7 , активированных <i>f</i> -элементами	148
4.1.3. Концентрированные кристаллы	152
4.1.4. Перенос заряда в танталатах РЗЭ	160
4.2. Тройные оксиды со сложными анионами	161
4.2.1. Свободные радикалы в поликристаллах MR_2VO_9 . Спектры ЭПР	162
4.2.2. Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$	171
4.2.3. Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{VBO}_{10}$	172
Список литературы	177

Глава 5

Межионные взаимодействия и перенос энергии возбуждения в двойных и тройных оксидах, содержащих ионы переходных металлов	181
5.1. Определение параметров взаимодействия для случая больших времен	181
5.2. Термодинамическая оценка безызлучательных потерь энергии возбуждения	183
5.3. Двойные оксиды	186
5.3.1. Концентрационные и кинетические характеристики люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$	187
5.3.2. Влияние дефектов решетки $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ на свечение ионов неодима	189
5.3.3. Концентрационные и кинетические характеристики люминесценции $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$	191
5.3.4. Концентрационные характеристики люминесценции $\text{La}_{3-3x}\text{Ln}_{3x}\text{TaO}_7$	194

5.3.5. Концентрированные кристаллы	195
5.4. Тройные оксиды со сложными анионами	198
5.5. Сравнительные характеристики кристаллофосфоров с простыми и сложными анионами	200
Список литературы	203
 Глава 6	
Области применения соединений РЗЭ с простыми и сложными анионами	205
6.1. Люминесцентные и керамические материалы	205
6.2. Рентгеноконтрастные вещества	209
6.2.1. Определение контрастности $YTaO_4$	211
6.2.2. Изучение острой токсичности	211
6.2.3. Изучение хронической токсичности на крысах	211
6.2.4. Изучение хронической токсичности на собаках	212
6.2.5. Изучение алергизирующего действия	212
6.2.6. Изучение иммуномодулирующих свойств и мутагенной ак- тивности	213
6.2.7. Изучение растворимости и содержания $YTaO_4$ в лимфоузлах собак	214
6.2.8. Рентгеноконтрастное вещество $LaTaO_4$	214
Список литературы	215
 Глава 7	
Методы синтеза материалов на основе двойных и тройных оксидов ..	217
7.1. Поликристаллы с простыми анионами	217
7.2. Поликристаллы со сложными анионами	224
Список литературы	236
Приложение	237



CONTENTS

Introduction	3
 Chapter 1	
Binary systems of rare-earths oxides, boron, aluminium and the Vb subgroup elements. Compounds. Structures	6
1.1. $M_2O_3-Ta_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, Ln, B$) Systems	6
1.2. $M_2O_3-Nb_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, Ln, B$) Systems	10
1.3. $M_2O_3-V_2O_5$ ($M = La, Y, Sc, Ln, B$) Systems	11
1.4. $M_2O_3-B_2O_3$ ($M = La, Y, Sc, Ln$) Systems	13
1.5. $V_2O_5-Ta_2O_5$ (Nb_2O_5) and $Ta_2O_5-Nb_2O_5$ Systems	14
1.6. $Al_2O_3-R_2O_5$ ($R = Ta, Nb, V$) Systems	14
References	15
 Chapter 2	
Phase correlations in ternary systems of the Vb subgroup oxides with rare-earths, boron and aluminium. Compounds with complex anions ...	18
2.1. $M_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln$) Systems	18
2.1.1. $M-Sc$ subgroup	18
2.1.2. M -Lantanoids of Ce-subgroup	22
2.1.3. M -Lantanoids of Y-subgroup	27
2.2. $M_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln$) Systems	31
2.2.1. $M-Sc$ -subgroup	31
2.2.2. M -Lantanoids of Ce-subgroup	35
2.2.3. M -Lantanoids of Y-subgroup	40
2.3. The $Y_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ Systems	46
2.4. $M_2O_3-B_2O_3-R_2O_5$ ($M = Sc, Y, La, Ln, R = Ta, Nb, V$) Systems	48
2.4.1. $M_2O_3-B_2O_3-Ta_2O_5$ Systems. $M-Sc$ -subgroup	48
2.4.2. $Ln_2O_3-B_2O_3-Ta_2O_5$ Systems. $Ln-L$ antanoids of Ce-subgroup	51
2.4.3. $M_2O_3-B_2O_3-Nb_2O_5$ Systems. $M-Sc$ -subgroup	52
2.4.4. $M_2O_3-B_2O_3-V_2O_5$ Systems. $M-Sc$ -subgroup	54
2.4.5. $Al_2O_3-V_2O_5-Ta_2O_5(Nb_2O_5)$ Systems	58
2.5. Crystallochemistry of the compounds with complex anions	58
2.5.1. MTa_2VO_9 crystals	58
2.5.2. MNb_2VO_9 crystals	62
2.5.3. $LaTaB_2O_7, LaNbB_2O_7$ and La_4VBO_{10} crystals	64
2.5.4. Anion radicals in mixed crystals	66
2.6. Regularities of phase formation in the systems	67
References	70
 Chapter 3	
Lattice dynamics of crystals with simple and complex anions	74
3.1. Theoretico-group analysis of crystal's fundamental vibration	74

3.2. Binary oxides. Ideal and defective crystals	77
3.3. Ternary oxides with complex anions	91
3.3.1. MTa_2VO_9 crystals	91
3.3.2. MNb_2VO_9 crystals	100
3.3.3. LaTaB_2O_7 , LaNbB_2O_7 crystals and solid solutions based on them	110
3.4. Resonance combinatory disperse of light in crystals	116
References	120

Chapter 4

Spectral properties of oxides with simple and complex anions, activated by the ions of transition metals	124
4.1. Binary oxides	124
4.1.1. Centres of luminescence in polycrystals MTaO_4 , activated by d- and f-elements	124
4.1.2. Centres of luminescence in polycrystals La_3TaO_7 , activated by f-elements	148
4.1.3. Concentrated crystals	152
4.1.4. Charge transfer in rare-earths tantalates	160
4.2. Ternary oxides with complex anions	161
4.2.1. Free radicals in polycrystals MR_2VO_2 . EPR-spectrums	162
4.2.2. Spectrum-luminescent characteristics of solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaB}_2\text{O}_7$	171
4.2.3. Spectrum-luminescent characteristics of solid solutions $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{TaVBO}_{10}$	172
References	177

Chapter 5

Interionic interactions and excitation energy transfer in binary and ternary oxides, containing ions of transition metals	181
5.1. Interaction parameters determination in case of long periods	181
5.2. Thermodynamic estimation of excitation energy loss without radiation ..	183
5.3. Binary oxides	186
5.3.1. Concentration and kinetic characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TaO}_4$ luminescence	187
5.3.2. Lattice $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$ defects influence on neodymium ion luminescence	189
5.3.3. Concentration and kinetic characteristics of $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TaO}_4$ luminescence	191
5.3.4. Concentration characteristics of $\text{La}_{3-3x}\text{Ln}_{3x}\text{TaO}_7$ luminescence	194
5.3.5. Concentrated crystals	195
5.4. Ternary oxides with complex anions	198
5.5. Comparative characteristics of phosphors with simple and complex anions	200
References	203

Chapter 6

Application fields for rare-earths with simple and complex anions	205
6.1. Luminescence and ceramic materials	205
6.2. X-ray contrast substances	209
6.2.1. Determination of YTao_4 contrastivities	211



6.2.2. Acute toxicity study	211
6.2.3. Study of chronic toxicity in rats	211
6.2.4. Study of chronic toxicity in dogs	212
6.2.5. Study of allergic effect	212
6.2.6. Study of immune-modulative properties and mutagenic activity	213
6.2.7. Study of solubility and content of YTbO_4 in lymphatic nodes of dogs	214
6.2.8. X-ray contrast substance LaTaO_4	214
References	215

Chapter 7

Methods of synthesis of materials based on binary and ternary oxides	217
7.1. Polycrystals with simple anions	217
7.2. Polycrystals with complex anions	224
References	236

Appendix	237
----------	-----



Научное издание

**Михаил Георгиевич Зуев
Леонид Петрович Ларионов**

**СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С ПРОСТЫМИ
И СЛОЖНЫМИ АНИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ**

Рекомсидовано к изданию
Ученым советом
Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН
по плану выпуска 1998 г.

**Редактор Л. А. Урядова
Технический редактор Е. М. Бородулина
Корректоры Г. Н. Старкова, Н. В. Каткова
Компьютерная верстка Е. Д. Кутовой**

ЛР № 020764 от 24.04.98

НИСО УрО РАН № 69(98)—143. Сдано в набор 28.12.98. Подписано в печать 15.06.99. Бумага типографская. Формат 60х84 1/16. Печать офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 17,75. Уч.-изд. л. 18. Тираж 200. Заказ № 109.

Типография УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. С. Коваленской, 18





РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

КОНТРАСТНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ РЕНТГЕНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разработанное средство предназначено для использования в медицине для диагностики стенозов различной этиологии при сухо-контрастной ларинго-трахео-бронхографии.

Использование средства особенно эффективно при обследовании больных с новообразованиями трахеи, бронхов, легких и бронхоэктатической болезнью.

Возможно применение при диагностике заболеваний желчевыводящих путей и желудочно-кишечного тракта.

Преимущества:

- простота введения средства;
- увеличение контрастности изображения исследуемого органа в 1,5—2 раза по сравнению с известными аналогами;
- отсутствие токсичности, мутагенной активности препарата, аллергизирующего действия;
- отсутствие стимуляции клеточного и гуморального иммунитета;
- отсутствие осложнений после применения препарата (воспалительных реакций, побочных отрицательных эффектов);
- самовыведение средства из организма в течение 2 суток.

Форма выпуска

Мелкодисперсный нерастворимый порошок белого цвета без вкуса и запаха.

Упаковка по 0.5; 1.0; 1.5; 3.0; 5.0; 10.0; 50.0 г.

ПО ВОПРОСАМ СОТРУДНИЧЕСТВА ОБРАЩАТЬСЯ:

620219, Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

Институт химии твердого тела УрО РАН

Телефон (3432) 493—375, 493—004, 493—492

Факс (3432) 744—495