

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  СО СТРУКТУРОЙ ТИПА РОЗИАИТА

© 2019 г. А. В. Егорышева<sup>1</sup>, \*, С. В. Голодухина<sup>1</sup>, А. В. Тюрин<sup>1</sup>, А. В. Хорошилов<sup>1</sup>,  
В. О. Веселова<sup>1</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

\*E-mail: anna\_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.03.2019 г.

После доработки 20.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Методом соосаждения с последующим отжигом синтезирован ряд сложных оксидов  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ga}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_6$  (Ln = La–Tb). Фазы с Ln = Ce, Pr, Eu и Tb получены впервые. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{–Ga}_2\text{O}_3\text{–Sb}_2\text{O}_5$  при 900°C. Методом Ритвельда рассчитаны структуры и показано, что все соединения  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  (Ln = La–Tb) относятся к структурному типу розиаита  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ . На примере  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  определена изобарная теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции (энтропия, инкремент энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в интервале температур от 15 до 1300 К.

**Ключевые слова:** антимоанаты РЗЭ, соосаждение, структурный тип  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , термодинамические функции

DOI: 10.1134/S0044457X19090101

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся к крайне востребованным материалам, широко используемым в различных областях науки и техники. Прежде всего интерес представляют их люминесцентные и генерационные свойства [1, 2], а также магнитные [3, 4] и каталитические [5, 6]. Цирконаты и гафнаты лантаноидов со структурой пироклора благодаря низкой теплопроводности и высокой химической и фазовой стабильности при высоких температурах, зарекомендовали себя как перспективные термобарьерные покрытия [7, 8]. На основе танталатов и ниобатов РЗЭ создаются протонные проводники для керамических топливных ячеек РСFC [9]. Легированные РЗЭ диоксид циркония и ортофосфаты используются в качестве инертной матрицы для смешанного оксидного ядерного топлива [10]. Систематическое изучение свойств новых сложных оксидов РЗЭ позволит создать более совершенные материалы на их основе.

В конце 60-х гг. при изучении гетеровалентного замещения в структурном типе  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  (розиаита) было установлено, что в данном структурном типе кристаллизуются сложные оксиды РЗЭ,

состав которых варьируется в достаточно широких пределах [11–14]. Были синтезированы теллулаты и антимоанаты РЗЭ с общими формулами:  $\text{LnM}^{\text{III}}\text{TeO}_6$  (Ln – лантаноиды, включая Y,  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Rh}$ ),  $\text{LaM}^{\text{III}}\text{TeO}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Rh}$ ),  $\text{LaM}^{\text{II}}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Co, Ni, Cu}$ ),  $\text{LaM}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Ga, Fe, Rh, In}$ ) и  $\text{LnM}^{\text{IV}}\text{SbO}_6$  (Ln – лантаноиды,  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Ti}$ ). Однако изучение этих соединений ограничилось расчетом параметров кристаллической решетки и регистрацией оптических спектров поглощения.

К настоящему времени наиболее полно исследованы соединения  $\text{LnCrTeO}_6$  и  $\text{LaFeTeO}_6$  [15–20]. Изучены их структура и магнитные свойства, определена энергия образования, рассчитаны коэффициенты термического расширения. Первые попытки использования соединений этого класса показали их полифункциональность. На основе  $\text{LnCrTeO}_6$  (Ln = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Yb) получена новая серия “зеленых” пигментов с высокими рабочими параметрами [20]. Соединения  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , где Ln = La–Sm, показали себя как эффективные катализаторы в реакции окисления

СО [21]. Кроме того, на примере модельной реакции разложения кристаллического фиолетового установлено [22], что  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  обладает фотокаталитической активностью.

Ранее [23] нами было показано, что соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  являются перспективными люминофорами видимого света. Однако для успешного использования материала недостаточно знаний об их функциональных свойствах. Немаловажное значение имеет наличие сведений о стабильности этих соединений, возможных фазовых превращениях и температурных зависимостях термодинамических функций. В настоящей работе приведены результаты исследования по установлению границ существования ряда изоструктурных оксидов  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , разработке методики синтеза новых соединений, а также изучению их структуры и термодинамических характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ,  $x = 5, 6$  в зависимости от РЗЭ),  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . С учетом летучести сурьмы навеску  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  брали с 20%-ным избытком. Синтез  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  проводили методом соосаждения с последующим отжигом, что позволило снизить температуру синтеза по сравнению с твердофазным методом. Смесь твердых компонентов растворяли в концентрированной соляной кислоте (37%  $\text{HCl}$ ), затем добавляли раствор  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате обратного соосаждения в  $\text{NH}_4\text{OH}$  выпадал осадок, содержащий нерастворимые формы лантана, сурьмы и галлия. После отделения осадка, его промывали и высушивали при  $50^\circ\text{C}$ . Отжиг осуществляли в платиновых тиглях в печах резистивного нагрева на воздухе. Для снижения потери оксида сурьмы синтез проводили ступенчатым отжигом при температурах 650 (24 ч), 900 (24 ч) и  $1180^\circ\text{C}$  (в течение 5 сут). Степень прохождения реакции определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) и с помощью весового контроля из расчета полного удаления избытка оксида сурьмы. Равновесие считали установившимся, если рентгенограмма после двух последующих отжигов не различались. Элементный состав образцов был подтвержден методом EDX.

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE) при комнатной температуре. Данные дифракции были собраны в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $55^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ , время накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию известных фаз проводили с помощью базы данных JCPDS Research As-

sociateship. Структура  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  уточнена методом Ритвельда на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения с использованием программного обеспечения Jana2006 в предположении пр. гр.  $P\bar{3}1m$  [24]. Измерения выполнены на экспериментальной станции РСА УНУ “Курчатовский источник синхротронного излучения”, оснащенной 2D-детектором Rayonix SX165, при длине волны  $\lambda = 0.78465 \text{ \AA}$  в диапазоне углов  $2\theta$   $2^\circ$ – $56^\circ$ . В качестве углового стандарта использовали поликристаллический  $\text{LaB}_6$  (NIST SRM 660a).

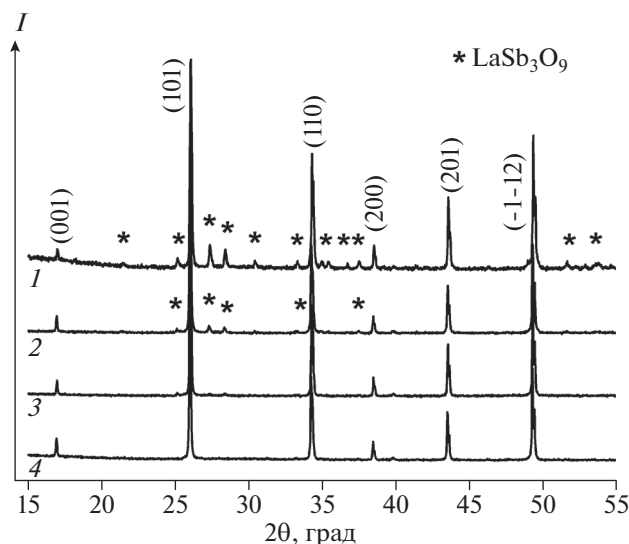
Теплоемкость  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  в интервале температур 13.88–351.24 К измеряли с помощью калориметрической низкотемпературной адиабатической установки БКТ-3, сконструированной и изготовленной в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево Московской обл.). Образец массой 0.66497 г загрузили в тонкостенный титановый цилиндрический контейнер с внутренним объемом  $1 \text{ см}^3$ . Герметизацию контейнера осуществляли в атмосфере гелия при давлении  $\sim 0.3$  бар. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в [25, 26].

Измерения теплоемкости  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  в интервале температур 305–1305 К проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter для образца массой 18.85 мг в атмосфере газообразного аргона 5.5 (99.9995 об. %) в платиновых тиглях с крышкой, имеющей небольшое отверстие. Общий расход газа в процессе эксперимента составлял 50 мл/мин, образец нагревали со скоростью 20 град/мин. В качестве файла коррекции использовали данные для пустого тигля, полученные в идентичных условиях. Обработку значений проводили с помощью программного обеспечения Netzsch Ploteus.

Для расчета стандартных термодинамических функций в широком интервале температур проводили анализ и обработку экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости путем экстраполяции теплоемкости к 0 К, а также сглаживание экспериментальных данных с учетом особенностей зависимости  $C_p(T)$ . Задача выполнена с использованием сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [27]. Молекулярная масса, использованная для расчетов, определена с помощью атомных масс [28] и составила 452.40337 г/моль.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние условий соосаждения на фазовый состав продукта реакции. Установлено, что рН раствора является основным фактором, определяющим однофазность образцов. Образцы

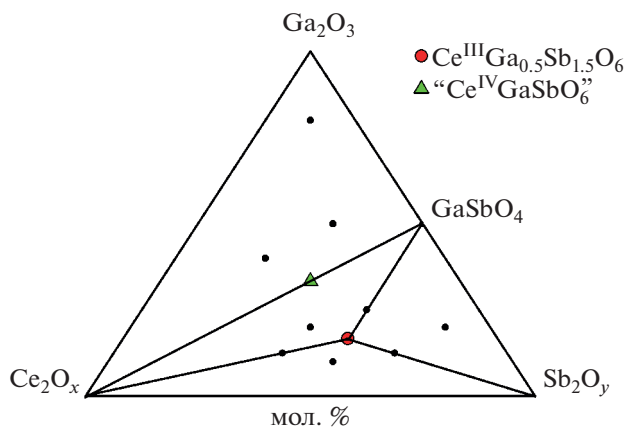


**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов состава  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , полученных методом соосаждения при различных значениях pH раствора над осадком после добавления аммиака: 8.24 (1), 9.28 (2), 9.57 (3), 9.94 (4).

$\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  без примеси были получены при значениях pH над осадком (после добавления аммиака)  $\geq 9.57$  (рис. 1). Уменьшение pH на 0.3–0.4 единицы, обусловленное добавлением меньшего количества раствора аммиака, приводит к появлению примесей в получаемом продукте. Данные условия синтеза были распространены на весь ряд синтезированных нами составов  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , где  $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Ho}$ .

Известно, что в большинстве оксидных соединений церий присутствует в степени окисления +4,  $\text{Ce}^{3+}$  встречается значительно реже. Поэтому для определения состава ( $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{FeSbO}_6$  или  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ), реализующегося в структурном типе  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , нами было построено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{Ce}_2\text{O}_x - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_y$  при  $900^\circ\text{C}$ . Составы исследованных образцов, необходимых для построения сечения фазовой диаграммы, были выбраны в соответствии с методом перекрещивающихся разрезов.

Установлено, что в данной системе при синтезе на воздухе реализуется только одно соединение — двойной оксид  $\text{GaSbO}_4$  в граничной системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_y$ . Других бинарных соединений в граничных системах  $\text{Ce}_2\text{O}_x - \text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_x - \text{Sb}_2\text{O}_y$  не обнаружено, что согласуется с данными [29, 30]. Единственный тройной оксид  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , образующийся в этой системе, соответствует трехвалентному церию (рис. 2). Изотермическое сечение системы может быть представлено в виде четырех треугольников сосуществующих фаз:  $\text{CeO}_2 -$



**Рис. 2.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_y$  при  $900^\circ\text{C}$ .

$\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GaSbO}_4$ ,  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{GaSbO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{CeO}_2 - \text{GaSbO}_4$  и  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{CeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ . Изображенное на рис. 2 изотермическое сечение представляет проекцию более сложной системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_4 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ . Действительно, в двух треугольниках сосуществующих фаз —  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{CeO}_2 - \text{GaSbO}_4$  и  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{CeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  — в термодинамическом равновесии находятся фазы, в которых церий существует в различных степенях окисления, а в треугольнике  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - \text{GaSbO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  в равновесии существуют фазы с  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ . Температуры плавления и составы тройных эвтектик в системе мы не определяли.

Дальнейшее исследование показало, что в структурном типе розиаита реализуются соединения  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  в ряду с La по Tb (рис. 3а). Получить аналогичные соединения с диспрозием и гольмием не удалось (рис. 3а). Необходимо отметить, что ранее [14] для ряда  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  было установлено существование фаз со структурой антимоната свинца для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{Gd}$ . Мы существенно расширили этот ряд. Впервые были получены тройные оксиды с  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$  и  $\text{Tb}$ .

Методом Ритвельда для модели пр. гр.  $\bar{P}31m$  были решены структуры всех впервые синтезированных соединений (табл. 1, рис. 4).  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  имеет слоистую структуру. Двумерные слои расположены в плоскости  $ab$ . Они образованы из шестичленных колец шитых по ребру октаэдров  $(\text{Ga}/\text{Sb})\text{O}_6$ . В направлении оси  $c$  представляют собой гексагонально-призматические туннели (рис. 5). Катионы  $\text{Ln}^{3+}$  находятся между слоями, заполняя пространство туннелей. В [21] нами было выдвинуто предположение, что подобное расположение ионов приводит к электростатической стабилизации соединений в ряду  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ . Кислород, находящийся в позиции

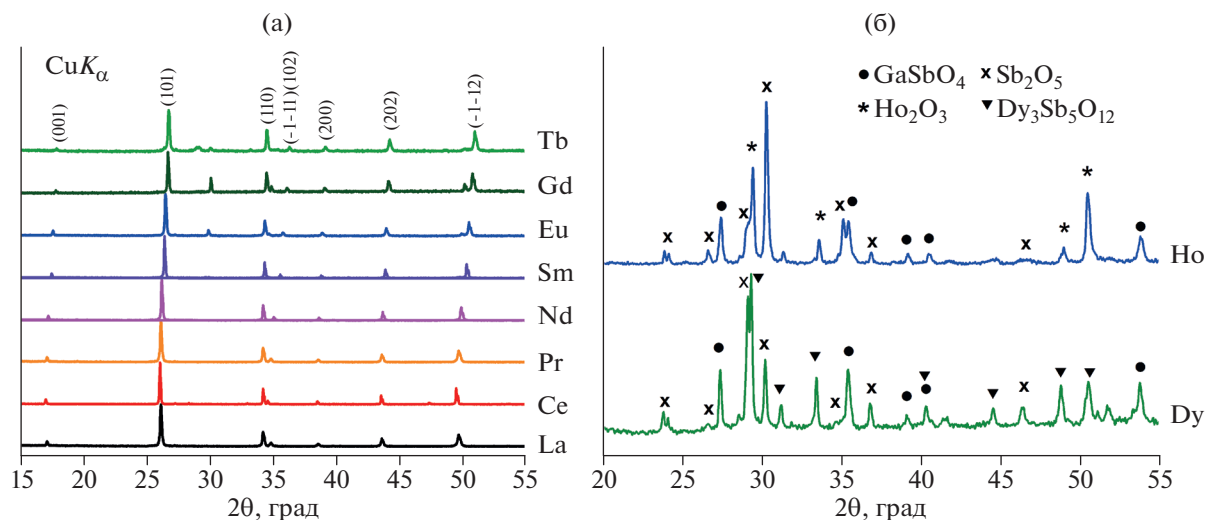


Рис. 3. Дифрактограммы образцов состава  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , где  $\text{Ln} = \text{La-Tb}$  (а),  $\text{Dy-Ho}$  (б).

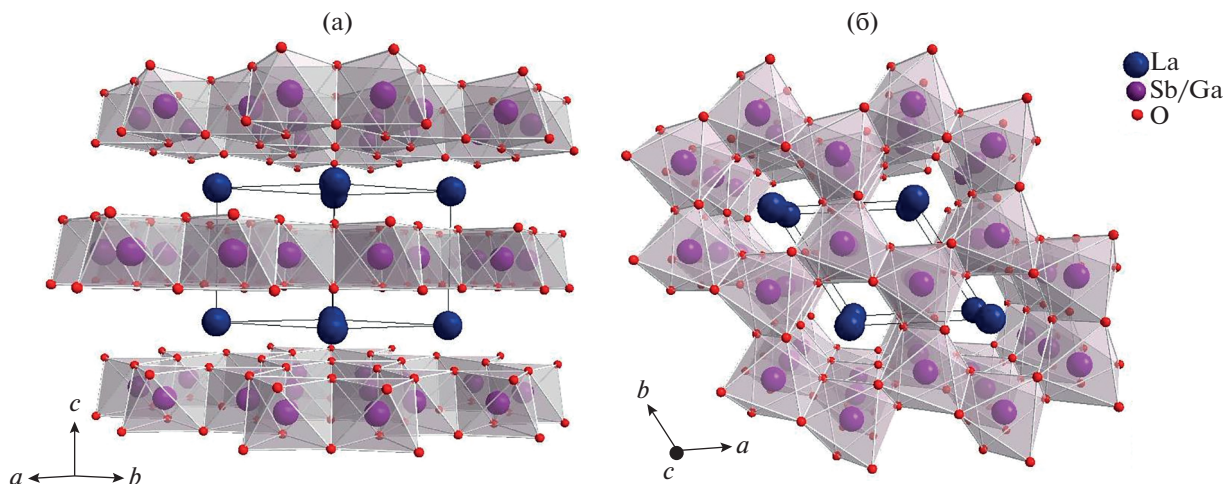


Рис. 4. Проекция структуры  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  на плоскости (110) (а) и (001) (б).

с низкой локальной симметрией, координирован, с одной стороны, ионами лантаноида, находящимися в межслоевом пространстве, а с другой — ионами сурьмы и железа, лежащими в плоскости слоя. Катион  $\text{Sb}^{5+}$  имеет большую поверхностную плотность заряда, и в соответствии с правилами Фаянса его поляризующая способность выше, поэтому внешняя электронная оболочка кислорода сдвинута к катионам сурьмы. Вследствие этого в структуре возникает анионная поляризация, в позициях аниона образуются индуцированные диполи, ориентированные перпендикулярно к плоскости слоя. При увеличении порядкового номера РЗЭ радиус иона  $\text{Ln}^{3+}$  уменьшается, а значит, увеличивается поверхностная плотность заряда  $\text{Ln}^{3+}$ . Это, в свою очередь, приводит к уменьшению поляризации аниона кисло-

рода. Количественно поляризующая способность катиона описывается ионным потенциалом  $\Phi = Z^+/R$ , где  $Z^+$  — заряд катиона,  $R$  — его ионный радиус [31]. Следовательно, при увеличении порядкового номера РЗЭ разность ионных потенциалов  $\Phi$  между катионами в октаэдрах и в межслоевом пространстве уменьшается и слоистая структура становится неустойчивой из-за снижения электростатической стабилизации.

В ряду соединений  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , где  $\text{Ln} = \text{La-Tb}$ , параметры кристаллической решетки монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса иона РЗЭ (рис. 6). Параметр  $a$  определяется геометрией шестичленных колец, образованных октаэдрами  $(\text{Ga/Sb})\text{O}_6$ . Поэтому его изменение незначительно (лишь  $0.04 \text{ \AA}$ ). В то же время параметр  $c$ , определяющий расстояние

Таблица 1. Результаты уточнения структур соединений  $\text{LnGa}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  по методу Ритвелда для модели пр. гр.  $R\bar{3}m$

Параметр	LaGaSbO	CeGaSbO	PrGaSbO	NdGaSbO	SmGaSbO	EuGaSbO	GdGaSbO	TbGaSbO
$a, \text{Å}$	5.22754(2)	5.21872(6)	5.21411(3)	5.20986(3)	5.20029(4)	5.19539(3)	5.19167(5)	5.18372(9)
$c, \text{Å}$	5.21666(4)	5.16491(8)	5.12538(4)	5.08930(3)	5.02751(5)	4.99464(5)	4.96763(7)	4.93828(11)
$V, \text{Å}^3$	123.4577(11)	121.821(3)	120.6749(15)	119.6303(11)	117.7443(18)	116.7539(15)	115.956(2)	114.918(4)
Заселенность Ga	0.233(4)	0.249(10)	0.225(7)	0.233(5)	0.208(8)	0.223(6)	0.232(9)	0.205(15)
Заселенность Sb	0.767(4)	0.751(10)	0.775(7)	0.767(5)	0.792(8)	0.777(6)	0.768(9)	0.795(15)
ОКР, нм	601	618	362	298	147	224	214	88
Микродеформация, %	0.19	0.10	0.12	0.14	0.16	0.21	0.22	0.15
Ln, U								
U11	0.0151(2)	0.0149(4)	0.0160(3)	0.0145(2)	0.0115(4)	0.0115(3)	0.0088(4)	0.0100(7)
U22	0.0151(2)	0.0149(4)	0.0160(3)	0.0145(2)	0.0115(4)	0.0115(3)	0.0088(4)	0.0100(7)
U33	0.0055(4)	0.0048(7)	0.0063(5)	0.0076(4)	0.0073(6)	0.0065(4)	0.0038(6)	0.0094(11)
U12	0.00755(11)	0.0074(2)	0.00802(15)	0.00724(12)	0.0058(2)	0.00575(13)	0.0044(2)	0.0050(4)
U13	0	0	0	0	0	0	0	0
U23	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb, U								
U11	0.0050(2)	0.0053(4)	0.0065(3)	0.0049(2)	0.0033(4)	0.0037(3)	0.0020(4)	0.0089(8)
U22	0.0050(2)	0.0053(4)	0.0065(3)	0.0049(2)	0.0033(4)	0.0037(3)	0.0020(4)	0.0089(8)
U33	0.0069(4)	0.0083(7)	0.0054(5)	0.0071(4)	0.0050(7)	0.0044(5)	0.0016(7)	0.0086(13)
U12	0.00251(10)	0.0026(2)	0.00323(14)	0.00244(11)	0.0016(2)	0.00187(14)	0.0010(2)	0.0044(4)
U13	0	0	0	0	0	0	0	0
U23	0	0	0	0	0	0	0	0
$O, U_{\text{изо}}$								
O, x	0.0049(6)	0.0047(12)	0.0083(9)	0.0054(6)	0.0084(10)	0.0046(7)	0.0036(11)	0.0007(18)
O, z	0.3734(5)	0.3713(11)	0.3679(9)	0.3682(6)	0.3648(10)	0.3642(7)	0.3654(11)	0.3696(18)
$R_p$	0.2850(4)	0.2865(9)	0.2823(7)	0.2826(5)	0.2777(9)	0.2776(6)	0.2758(10)	0.2638(17)
$wR_p$	1.96	4.32	3.13	2.70	3.41	2.90	3.96	5.76
$R(\text{obs})$	2.74	6.69	4.86	3.60	5.15	3.93	6.00	8.17
$wR(\text{obs})$	1.48	1.65	2.66	1.18	1.74	1.33	1.74	3.04
$R(\text{all})$	2.69	2.33	5.61	3.30	2.57	2.44	2.59	4.49
$wR(\text{all})$	1.55	2.18	2.87	1.24	1.74	1.33	2.74	3.04
GOOF	2.72	2.35	5.68	3.37	2.57	2.44	2.59	4.49
	0.94	2.28	1.55	1.19	2.00	1.45	2.20	2.81

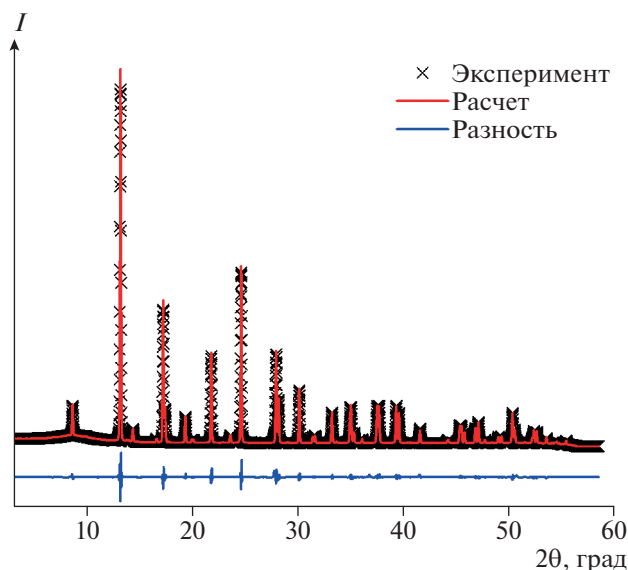


Рис. 5. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы синтезированного  $\text{CeGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ . Внизу приведена разностная кривая.

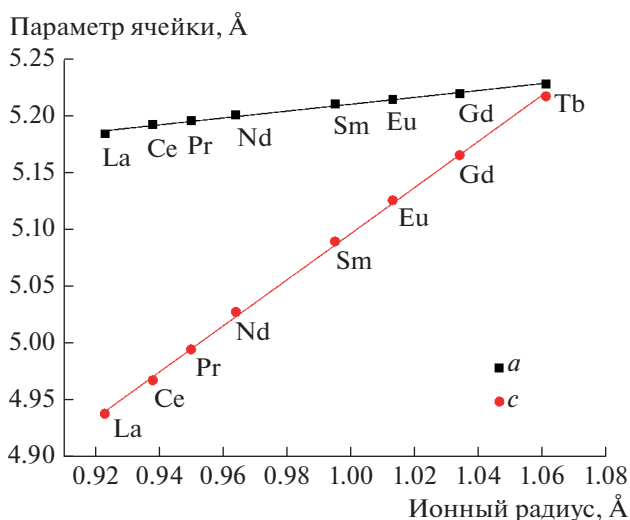


Рис. 6. Зависимость параметров решетки  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  от величины ионного радиуса.

между слоями, напрямую зависит от размеров иона лантаноида, и уменьшение параметра  $c$  существенно больше ( $0.28 \text{ \AA}$ ). При этом радиус катиона РЗЭ изменяется от лантана к тербию на  $0.14 \text{ \AA}$ . Таким образом, с уменьшением радиуса иона лантаноида слои октаэдров сближаются, что может быть следствием уменьшения анионной поляризации. Можно предположить, что именно уменьшение вклада электростатических взаимодействий в энергию кристаллической решетки является причиной того, что соединения лантаноидов с меньшими радиусами —  $\text{DyGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  и

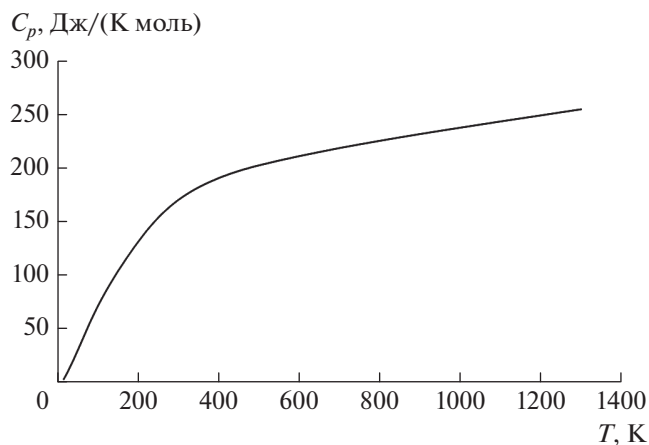


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ .

$\text{HoGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  — не реализуются в структурном типе розиаита. В силу низкой устойчивости розиаитов конца ряда ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$  и  $\text{Tb}$ ) нам, по-видимому, не удалось получить однофазные образцы. Следует отметить, что, в отличие от железосодержащих аналогов  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ) [21], в ряду  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  присутствуют соединения с европием, гадолинием и тербием. Причиной этого может быть меньшая величина радиуса  $\text{Ga}^{3+}$  и, соответственно, большее значение ионного потенциала по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$ .

Измерение температурной зависимости теплоемкости и расчет термодинамических функций в диапазоне  $15 - 1300 \text{ K}$  проводили на примере  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ . Как видно на рис. 7, аномалий теплоемкости не зафиксировано. Для экстраполяции величины теплоемкости к  $T = 0 \text{ K}$  использовали аддитивную схему на основании моделей Дебая и Эйнштейна. Сглаживание экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости проводили методом аппроксимирующего сплайна. В табл. 2 приведены значения термодинамических функций  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ . Погрешность термодинамических функций рассчитывали из среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от сглаженной кривой и погрешности экстраполяции к  $0 \text{ K}$  [27]. Она составляла не более  $\pm 10\%$  до  $20 \text{ K}$ ,  $\pm 2\%$  от  $20$  до  $50 \text{ K}$ ,  $0.5\%$  в интервале  $50 - 350 \text{ K}$  и увеличивалась до  $3\%$  при  $T > 350 \text{ K}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что существование соединений ряда  $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  зависит от поляризующей способности катионов, которая определяет возможность электростатической стабилизации кристаллической решетки соединения. В ряду

Таблица 2. Температурные зависимости термодинамических функций для  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ 

$T, \text{K}$	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$S^0, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$\Phi^0(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^0(T) - H^0(0), \text{Дж}/\text{моль}$
15	3.344	1.101	0.2746	12.39
20	6.752	2.524	0.6472	37.54
25	10.35	4.415	1.205	80.23
30	14.13	6.634	1.921	141.4
35	18.05	9.104	2.768	221.8
40	22.09	11.78	3.725	322.1
45	26.24	14.62	4.776	442.9
50	30.45	17.60	5.909	584.6
60	39.02	23.91	8.377	931.8
70	47.60	30.57	11.07	1365
80	56.01	37.48	13.94	1883
90	64.05	44.54	16.94	2484
100	71.62	51.69	20.06	3163
110	78.78	58.85	23.26	3915
120	85.56	66.00	26.52	4737
130	92.02	73.10	29.83	5625
140	98.20	80.15	33.18	6576
150	104.1	87.13	36.54	7588
160	109.9	94.04	39.92	8659
170	115.5	100.9	43.30	9786
180	121.0	107.6	46.69	10970
190	126.3	114.3	50.07	12210
200	131.5	120.9	53.45	13500
210	136.4	127.5	56.82	14840
220	141.2	133.9	60.18	16220
230	145.7	140.3	63.52	17660
240	150.0	146.6	66.85	19140
250	154.0	152.8	70.17	20660
260	157.8	158.9	73.46	22220
270	161.3	164.9	76.74	23810
280	164.6	170.9	80.00	25440
290	167.7	176.7	83.23	27100
298.15	170.0	181.4	85.85	28480
300	170.5	182.4	86.44	28790
310	173.2	188.1	89.63	30510
320	175.6	193.6	92.79	32260
330	178.0	199.0	95.93	34030
340	180.1	204.4	99.04	35820
350	182.2	209.6	102.1	37630
400	190.8	234.5	117.1	46960
450	197.4	257.4	131.5	56670
500	202.7	278.5	145.1	66680
550	207.1	298.0	158.2	76930
600	211.2	316.2	170.6	87390
650	215.1	333.3	182.5	98050
700	218.8	349.4	193.8	108900
750	222.2	364.6	204.7	119900
800	225.6	379.0	215.1	131100
850	228.8	392.8	225.2	142500
900	231.9	406.0	234.9	154000
950	234.9	418.6	244.2	165700
1000	237.8	430.7	253.2	177500
1050	240.7	442.4	262.0	189400
1100	243.5	453.6	270.4	201500
1150	246.4	464.5	278.6	213800
1200	249.2	475.1	286.6	226200
1250	252.1	485.3	294.3	238700
1300	255.0	495.3	301.9	251400

$\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  реализуются фазы с  $\text{Ln} = \text{La-Tb}$ . РЗЭ с меньшими радиусами соединения со структурой розиита не образуют. Ранее [20] на примере твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  было показано, что они являются перспективными люминофорами видимого света. Существование широкого ряда изоструктурных  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  соединений указывает на возможность синтеза на его основе твердых растворов с другими РЗЭ для получения новых люминесцентных материалов. Отсутствие переходов на температурной зависимости говорит о стабильности  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  вплоть до 1300 К и способности работать в условиях высокой плотности лазерного возбуждения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12009 мк). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of solid-state lasers: materials, systems and applications. Oxford: Woodhead, 2013.
- Mill B.V., Kazei Z.A., Tsybarenko D.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1283. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100133>
- Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.53>
- Raju N.P., Dion M., Gingras M.J.P. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1999. V. 59. № 22. P. 14489. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14489>
- Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
- Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1419. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110098>
- Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33 № 13–14. P. 2633. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.030>
- Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023615120232>
- Chesnaud A., Estradé S., Morata A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 11. P. 3051. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.014>
- Ciacchi F.T., Crane K.M., Badwal S.P.S. // Solid State Ionics. 1994. V. 73. № 1–2. P. 49. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90263-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90263-1)
- Blasse G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 4. P. 1124. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80216-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80216-6)
- Kasper H.M. // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. № 1. P. 33. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90013-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90013-0)
- Kasper H.M. // Solid State Res. 1969. V. 3. № 23. P. 27.
- Blasse G., De Pauw A.D.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 8. P. 2533. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80298-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80298-6)
- Gupta N.K., Roy S.P., Joshi P.V. et al. // J. Alloys Compd. 2006. V. 417. № 1–2. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.044>
- Phatak R., Krishnan K., Kulkarni N.K. et al. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. № 12. P. 1978. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.002>
- Vats B.G., Phatak R., Krishnan K., Kannan S. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 9. P. 3117. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.076>
- Lavat A.E., Mercader R.C., Baran E.J. // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.054>
- Narsinga Rao G., Sankar R., Panneer Muthuselvam I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 370. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.057>
- Gayo G.X., Troncoso F., Lavat A.E. // Ceram. Int. 2016. V. 40. № 1. P. 611. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.042>
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 655. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 13976. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.211>
- Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Golodukhina S.V. et al. // Ceram. Int. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.233>
- Petríček V. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
- Malyshev V.V., Mil'ner G.A., Sorkin E.L. et al. // Prib. Tekh. Eksp. 1985. № 6. P. 195.
- Иорш В.С., Толмач П.И. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583.
- Coursey J.S. // NIST Physical Measurement Laboratory [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-weights-and-isotopic-compositions-relative-atomic-masses>.
- Hewston T.A. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 14. P. 1967. <https://doi.org/10.1021/ic00156a006>
- Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов М.: Металлургия, 1986.
- Fajans K. // Struct. Bond. Berlin, Heidelberg: Springer, 1967. P. 88. <https://doi.org/10.1007/BFb0118879>