

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CRYSTALS OF SUBSTITUTED OXALATES $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd) GROWN IN SILICA GEL

O. Dzyazko

Taras Shevchenko National University of Kyiv

O. Kyporenko

Ukrainian Physics and Mathematics Lyceum of Taras Shevchenko Kiev University

G. Sokolsky

National University of Food Technologies

T. Sokolsky

Gymnasium № 178, Kyiv

A. Kushev

National Aviation University

Key words:	ABSTRACT
<i>Crystal structure</i>	Growth conditions of $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd) crystals in silica gel have been developed for the first time with subsequent preparation and analysis. The presence of rare-earth element (REE) cations in grown crystals was established by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) method. The ability of crystals grown in silica gels to twinning (simultaneous growth in two crystallographic directions) has been demonstrated. The repetitive occurrence of the twinning structural elements at micro- and macrolevels is the evidence of fractal crystal growth phenomenon in silica gels. The presence of whewellite $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ phase has been shown and unit cell parameters of the crystal lattice of substituted oxalates have been calculated. Thus, promising gel method applications to grow substituted by rare earth elements calcium oxalate crystals as functional single-crystal REE compounds with tailor-made properties for new laser and other optically active and nonlinear elements in optoelectronics have been demonstrated.
<i>Twinning</i>	
<i>Substituted oxalates</i>	
<i>Rare-earth elements</i>	
<i>Silica gel</i>	
<i>Crystal growth</i>	
Article history:	
Received 05.08.2014	
Received in revised form 15.08.2014	
Accepted 30.08.2014	
Corresponding author:	
O. Dzyazko	
E-mail:	
gvsokol@rambler.ru	

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ЗАМІЩЕНИХ ОКСАЛАТІВ $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd), ВИРОЩЕНИХ У СИЛІКАТНОМУ ГЕЛІ

О.Г. Дзязько

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

О.Я. Кипоренко

Український фізико-математичний ліцей КНУ ім. Т.Шевченка

Г.В. Сокольський

Національний університет харчових технологій

Т.Г. Сокольський

Гімназія № 178, м. Київ

О.В. Кущев

Національний авіаційний університет

У статті вперше розроблено умови вирощування, одержано й досліджено кристали загального складу $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd). Встановлено наявність катіонів рідкоземельних елементів (РЗЕ) у вирощених кристалах методом енергодисперсійної спектроскопії. Показано здатність таких кристалів до двійникування (одночасного зростання у двох кристалографічних напрямках). Повторюваність структурних елементів двійникування є свідченням фрактальності цього явища у вирощених із силікатного гелю кристалах. Зафіксовано фазу ювеліту $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ у продукті взаємодії оксалату амонію і нітратів кальцію та РЗЕ і розраховано параметри елементарної комірки кристалічної ґратки заміщених оксалатів. Доведено перспективність застосування гелю-методу для вирощування кристалів заміщених РЗЕ оксалату кальцію із заданими властивостями для нових лазерних та інших оптично активних і нелінійних елементів в оптоелектроніці.

Ключові слова: кристалічна структура, двійникування, заміщені оксалати, рідкоземельні елементи, силікатний гель, вирощування кристалів.

Сполуки рідкісноземельних елементів (РЗЕ), особливо оксалати, технологічно важливі у зв'язку з їх люмінесцентними, сегнетоелектричними й сегнетоеластичними властивостями [1—3]. Перспективним є використання оксалатів РЗЕ як прекурсорів матеріалів із надпровідними властивостями [4]. Наявні у спектрах випромінювання РЗЕ вузькі та інтенсивні лінії у видимому й ближньому ІЧ-діапазоні зумовлюють інтерес до їх застосування у твердотільних лазерах для потреб медицини, біології, оптичних носіїв інформації, технологій дисплеїв.

Оксалати утворюють стабільні комплекси з катіонами РЗЕ [5], що обумовлює вибір оксалатів металів як матриці, яка забезпечує впровадження РЗЕ у певній концентрації шляхом гетеро- або ізовалентного катіонного заміщення для функціоналізації матеріалів у зазначених вище технічних застосуваннях.

Вирощування оксалатів РЗЕ за умов підвищеної температури здійснювали методом Чохральського [6]. Можливості методів вирощування кристалів при кімнатній температурі досліджено недостатньо. Окрім того, вони мають бути більш простими у виконанні.

Гель як середовище для вирощування кристалів був вперше запропонований та використаний Р. Фішером [7]. За умов швидкого розвитку технологій напів- і надпровідникових матеріалів протягом другої половини ХХ ст. актуальність залучення нових способів синтезу бездефектних монокристалів певного складу набула нового значення. Гель-метод став дуже популярним завдяки піонерським роботам Г. Геніша [7] та у зв'язку з потребою вирощувати монокристали.

Силікатний гель отримують, діючи на рідке скло органічною чи неорганічною кислотою. Позитивними рисами цього методу є можливість візуального контролю процесу вирощування. Гель діє як хімічно інертне

високов'язке середовище, сповільнює конвекційні та дифузійні процеси і зменшує ймовірність утворення зародків.

Надлишок кислоти визначає значення рН гелю. Вирощування проводять при кімнатній температурі або трохи вище. Швидкість росту визначається щільністю гелю, концентрацією реагуючих речовин у гелі, температурою гелю і конструкцією кристалізаційної апаратури [7].

Гель-метод успішно застосовується для вирощування кристалів оксалатів РЗЕ [8]. Як відомо, стабільні та важкорозчинні кристали оксалату кальцію використовують у хімічному аналізі для гравіметричного визначення та відділення кальцію [9]. З огляду на це, оксалат кальцію можна використати як матрицю для введення катіонів РЗЕ при вирощуванні кристалів у силікатному гелі.

Отже, гель-метод є досить перспективною та зручною технологією вирощування монокристалів сполук рідкісноземельних елементів (РЗЕ) з унікальними властивостями для створення лазерних та інших оптично активних і нелінійних елементів в оптоелектроніці.

Мета дослідження: розробити метод вирощування кристалів у силікатному гелі для кристалів складу $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd), де $x = 0,25$, а також дослідити їх структурні властивості.

Методики експерименту. Морфологію та розмір кристалів оксалатів оцінювали методами оптичної (USB digital microscope (V1.8)) та електронної мікроскопії (растрово-електронний мікроскоп РЕМ-106 І). Елементний склад кристалів аналізували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) від обраних мікроділянок поверхні (приставка до РЕМ-106 І). Дослідження з рентгенівської дифракції виконували на приладах серії ДРОН (Ni-фільтр, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0,154178$ нм) з комп'ютерним інтерфейсом. Спочатку здійснювали якісний фазовий аналіз наявних у зразках кристалічних фаз за базою кристалографічних даних PDF-2, а також у програмі Match. Параметри кристалічної ґратки визначали із використанням серії програм COMPHYS LAB, НПО «Буревісник» (Санкт-Петербург, Росія). Повнопрофільний аналіз рентгенограм синтезованих порошкових зразків виконували методом Рітвельда [10] за допомогою комп'ютерних програм Powder Cell for Windows v 2.3 [11], FullProf.

ІЧ-спектроскопічні дослідження здійснювали на інфрачервоному Фур'є спектрометрі ФСМ-1201 з комп'ютерним інтерфейсом в області довжин хвиль $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Зразки гомогенізували з порошком KBr у співвідношенні $1:300\text{ мг}$ і пресували у прозорі таблетки (прямокутні пластинки розміром $5\times 26\text{ мм}^2$).

Результати та обговорення. Умови одержання силікатного гелю потрібної консистенції визначали експериментально. Гель отримували з натрієвого рідкого скла виробництва фірми «Мальва», м. Дніпродзержинськ (ТУУ 21875464.004—98) з силікатним модулем 2,7—3,4. Досліджували такі кислоти: HAc , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 , H_3PO_4 з різними співвідношеннями рідке скло : кислота = 1:1; 1:2; 2:3; 1:3; 3:5. Гель потрібної густини утворювався найкращим чином з ацетатною кислотою у співвідношенні рідке скло: HAc =

2:3. До рідкого скла додавали Нас до утворення гелю густиною $\sim 1,20 \text{ г/см}^3$ та визначали оптимальний час його формування — 108 годин.

Для вирощування кристалів використовували U-подібні трубки, розраховані на об'єм 25 мл гелю. Умови визначали експериментально: у 10 мл рідкого скла густиною $1,0379 \text{ г/см}^3$ додавали 15 мл 5% Нас ($\text{pH} = 6$). Гель утворювався через 36 год, залишали його структуруватися ще на 72 год.

Титровані розчини нітратів рідкісноземельних елементів мали концентрацію (моль/л): $0,332$ — $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $0,304$ — $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, $0,258$ — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $0,297$ — $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $0,504$ — $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (ЧДА). Брали розраховані наважки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ОСЧ) та $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ХЧ); 5% розчин Нас (ХЧ). Наважку $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у невеликій кількості води та додавали розраховану кількість розчину нітрату рідкісноземельного елементу. Цю суміш наливали обережно в один отвір U-подібної трубки, а в інший отвір — розраховану кількість $1,4 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, попередньо також розчинену у воді. Кристали росли близько 10 тижнів. Зона кристалізації заміщеного оксалату кальцію являла собою дуже дрібні кристали, що утворювали шар товщиною 2—3 мм посередині трубки. Шар відділяли, обережно виймали з трубки та висушували в атмосферних умовах протягом 2—3 діб.

Вирощені та механічно відділені від силікатного гелю кристали $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R — Eu , Sm , Ho , Pr , Nd) досліджували фізико-хімічними методами. Встановлено особливості морфології вирощених за таких умов кристалів методами оптичної й електронної мікроскопії. За допомогою оптичного мікроскопу виявлено дві фази у зоні кристалізації: прозору кристалічну й аморфну мутну. Візуально зафіксовано, що прозорі кристали найчастіше є кристалами-двійниками (рис. 1, а—в). Показано здатність таких кристалів до одночасного зростання у двох кристалографічних напрямках — двійникування, внаслідок чого кристали мають специфічну форму хрестоподібних крижинок. Повторюваність структурних елементів двійникування спостерігали при збільшенні до 1000 разів і більше на растровому електронному мікроскопі, що свідчить про фрактальність явища двійникування у вирощених з силікатного гелю кристалах (рис. 1, б).

Методом електронної растрової мікроскопії у поєднанні з елементним ЕДС аналізом від мікроділянок поверхні кристалів встановлено, що прозора кристалічна фаза містить Кальцій, РЗЕ, Карбон, тобто являє собою заміщенні РЗЕ оксалати кальцію (рис. 1, г).

ІЧ-спектри реєстрували для кристалічної й аморфної фаз, що містилися у механічно відділеній від іншої частини гелю області кристалізації. Як відомо, в області ІЧ-спектра від 1000 см^{-1} і більше спостерігаються коливання функціональних груп (оксалат-аніон, молекули води тощо). Два антисиметричних валентних коливання $\text{C}=\text{O}$ оксалату спостерігається близько $1600\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$, валентне коливання від $\text{C}—\text{C}$ та CO спостерігаються при менших частотах — $1400\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ [12]. Смути поглинання в зазначених діапазонах наявні у прозорій кристалічній фазі, це дозволяє підтвердити, наявність оксалат-іонів у зразках. За смугами поглинання вище 3000 см^{-1} нами також зафіксовано наявність молекул води. Аналіз ІЧ-спектрів зі статей [13, 14] дозволяє зробити висновок про подібність смуг поглинання і для діапазону до 1000 см^{-1} , що підтверджує

існування кристалічної прозорої фази оксалату кальцію на відміну від аморфної, що відповідає силікатному гелю.

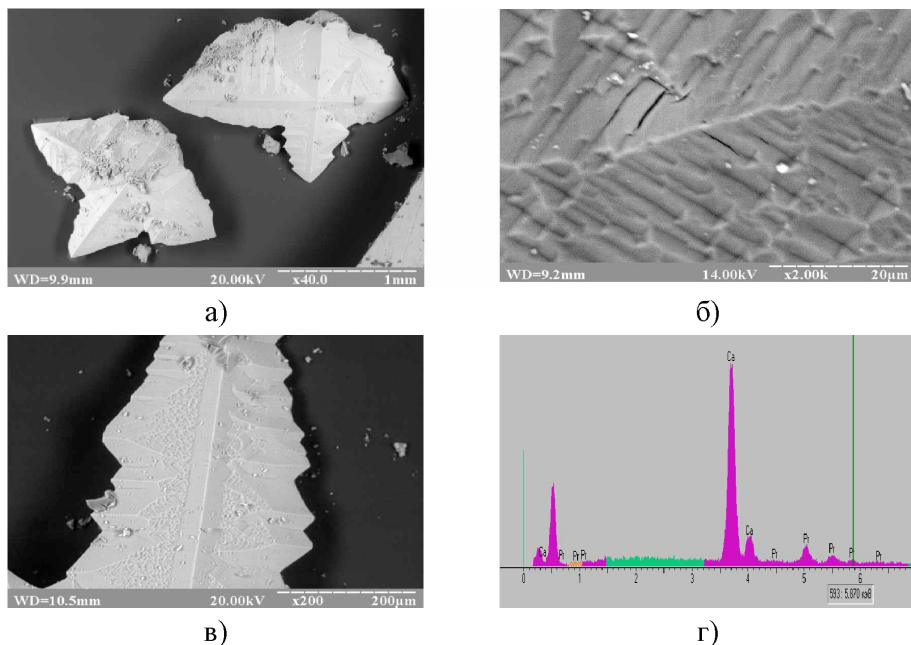


Рис. 1. Електронномікроскопічні зображення від допованих самарієм і празеодимом полікристалів оксалату кальцію $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, де $\text{R} = \text{Sm}, \text{Pr}$ (зверху та знизу відповідно) зі збільшенням у 40, 200, 2000 разів (а—в) та енергодисперсійний спектр від мікроділянки кристалу $\text{Ca}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристалічну структуру $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Pr}, \text{Nd}$) досліджували рентгенівським методом. Проводили віднесення рефлексів зареєстрованих дифрактограм методами якісного фазового аналізу. З аналізу літератури, а також кристалографічної бази даних Американського мінералогічного товариства [15] відомо, що існує три фази кристалогідратів кальцій оксалату: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ювеліт, англ. «whewellite»), $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ведделліт, англ. «weddellite») та $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (каоцит, англ. «caoxite»). Основною фазою у зразках є фаза моногідрату оксалату кальцію, ювеліту [16]. Недостатньо велика кількість накопичених кристалів ускладнювала кристалографічний аналіз їх структури методом Рітвельда з огляду на невисоке співвідношення сигнал/шум. З цієї причини параметри кристалічної ґратки визначали із використанням серії програм COMPHYS LAB, НПО «Буревісник» (Санкт-Петербург, Росія) за даними максимумів рефлексів рентгенограм (табл. 1). Індесування максимумів рентгенограм проводили за фазою ювеліту з використанням даних [17]. Одержані параметри кристалічної ґратки наведені у табл. 1.

Найбільш інтенсивні піки від кристалічної фази були зафіксовані на рентгенограмі зразка, допованого самарієм. Рефлекси від кристалічної фази практично не зареєстровано для зразка з європієм. Зразки з неодимом і гольмієм займають проміжне положення.

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки фази ювеліту зразків $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Nd, Sm, Ho) та катіонні радіуси введених РЗЕ за Шенноном [18]

	$\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$		
	R = Nd	R = Sm	R = Ho
a, нм	0,629	0,630	0,631
b, нм	1,464	1,467	1,469
c, нм	1,005	1,003	1,003
β , °	109,5	109,6	110,5
V, нм ³	872,95	873,47	870,66

Наведені у табл.1 катіонні радіуси R^{3+} є близькими до катіонного радіуса Ca^{2+} у такій самій координації за Шенноном ($\text{R}(\text{Ca}^{2+}) = 0,126$ нм) [18]. Звідси випливає можливість заміщення кальцію катіоном РЗЕ у кристалічній ґратці оксалату кальцію. Однак за результатами оцінок параметрів елементарної комірки кристалічної ґратки зрозуміло, що введення катіону РЗЕ не чинить безпосередній вплив як на параметри a, b, c елементарної комірки, так і на її об'єм з огляду на великий об'єм елементарної комірки ювеліту, яка виступає компенсатором структурних ефектів від входження у елементарну комірку кристалічної ґратки катіонів РЗЕ. Серед інших причин слід також відмітити незначну концентрацію катіонів РЗЕ, введених у кристали кальцію оксалату; наявність ще одного змінного параметра — кристалізаційної води, а також дефектність структури внаслідок заміщення катіонів Ca^{2+} .

У табл. 2 наведено склад ізоморфно заміщених сполук із структурою ювеліту, ступінь заміщення та середній іонний радіус катіонної позиції (R). З табл.2 видно, що максимальне заміщення кальцію відбувається при входженні катіонів гольмію, причому R є мінімальним, найменше входження іону лантанію спостерігається для самарію. Враховуючи те, що структура ювеліту є не щільно упакованою та низько симетричною, нам не вдалося знайти кореляційну залежність між середнім іонним радіусом катіонної позиції та ступенем заміщення.

Таблиця 2. Ступінь заміщення, середній іонний радіус катіонної позиції і хімічний склад заміщених оксалатів кальцію із структурою ювеліту, $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R — Pr, Nd, Sm, Ho, Eu)

Ступінь заміщення x	Середній іонний радіус катіонної позиції, нм	Хімічний склад
0,078	0,126	$\text{Ca}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
0,085	0,126	$\text{Ca}_{0,91}\text{Nd}_{0,09}\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
0,048	0,125	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
0,085	0,125	$\text{Ca}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
0,083	0,123	$\text{Ca}_{0,92}\text{Ho}_{0,08}\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Отже, методом рентгенівської дифракції встановлено наявність основної фази ювеліту — кристалогідрату оксалату кальцію, $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ у продукті

взаємодії оксалату амонію і нітратів кальцію та РЗЕ. Розраховані параметри елементарної комірки фази ювеліту.

Висновки

Вперше розроблено умови вирощування, одержано та досліджено кристали загального складу $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ізоморфні ювеліту ($\text{R} — \text{Eu, Sm, Ho, Pr, Nd}$). Середовищем був силікатний гель в U-подібній трубці, в якому з різних кінців дифундували оксалат-іони і катіони металів протягом 10 тижнів. Встановлено наявність катіонів рідкоземельних елементів (РЗЕ) у вирощених кристалах методом енергодисперсійної спектроскопії. Показано здатність таких кристалів до двійникування (одночасного зростання у двох кристалографічних напрямках). Повторюваність структурних елементів двійникування є свідченням фрактальності цього явища у вирощених з силікатного гелю кристалах. Зафіксовано фазу ювеліту — кристалогідрату оксалату кальцію, $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ у продукті взаємодії оксалату амонію і нітратів кальцію та РЗЕ та розраховані параметри елементарної комірки кристалічної ґратки заміщених оксалатів. Доведено перспективність застосування гель-методу для вирощування кристалів заміщених РЗЕ оксалату кальцію як функціональних монокристалічних сполук РЗЕ із заданими властивостями з метою подальшого створення нових лазерних та інших оптично активних і нелінійних елементів в оптоелектроніці.

Література

1. *Lingling P., Tao H., Hui C. and Tiejun Z.* Spectroscopic properties of Gd_2O_3 : Dy^{3+} nanocrystals // *J. Rare Earths*. — 2013. — 31(3). — P. 235—240.
2. *Eyring L.* Progress in Science and Technology of Rare Earths. — New York: Pergamon Press. — 1964. — 237 p.
3. *Ge Z., Zhipeng C., Yurong S., Yuhua W.* Synthesis and photoluminescence properties of a red emitting phosphor $\text{NaSr}_2(\text{NbO}_3)_5\text{:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm, Pr}$) for white LEDs // *J. Rare Earths*. — 2013. — 31(11). — P. 1049—1052.
4. *Caillaud F., Baumard J.F. and Smith A.* A model for the preparation of $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orthorhombic phase by controlled precipitation of oxalates // *Mater. Res. Bull.* — 1988. — 23. — P. 1273—1283.
5. *Zhang X., Xing Y., Wang C., Han J., Li J., Ge M., Zeng X., Niu S.* Lanthanide-alkali metals-oxalates coordination polymers: Synthesis and structures of $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{KLn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tb}$) // *Inorg. Chim. Acta*. — 2009. — 362(4). — P. 1058—1064.
6. *Brixner L.H.* Single crystal growth of the $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ -type rare earth molybdates // *J. Cryst. Growth*. — 1973. — 18. — P. 297—302.
7. *Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях / Г. Гениш. — М.: Мир, 1973. — 112 с.
8. *Korah I., Joseph C., Ittyachen M.A.* Growth and Structural Characterization of Gadolinium Neodymium Oxalate Crystals Grown in Hydro-Silica Gel // *J Minerals & Materials Characterization & Engineering*. — 2010. — 9, No.12. — P. 1081—1086.
9. *Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П.* Аналитическая химия кальция. — М.: Наука, 1974. — 252 с.

10. Gladyshevskii R.E. Methods to determine crystal structures. Textbook. — Lviv: Publishing center of I. Franko National University of Lviv, 2007. — 135 p.
11. Kraus W. Powder Cell for Windows v. 2.3. — Federal Institute for Materials Research and Testing. — Berlin, 1999.
12. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накомото. — М.: Мир, 1991. — 536 с.
13. Valarmathi D., Abraham L., Gunasekaran S. Growth of calcium oxalate monohydrate crystal by gel method and its spectroscopic analysis // Indian J. of pure and applied Physics. — 2010. — Vol. 48, January. — P. 36—38.
14. Jian-Ming Ouyang, Sui-Ping Deng, Na Zhou, Bernd Tieke. Effect of tartrates with various counterions on the precipitation of calcium oxalate in vesicle solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2005. — 256, No. 1. — P. 21—27.
15. Mineralogical Society of America. Handbook of Mineralogy© Mineral Data Publishing, version 1. — 2001—2005 (дата доступу 05.12.2013) <http://www.handbookofmineralogy.com>.
16. Deganello S. and Piro O. The crystal structure of calcium oxalate monohydrate (whewellite) // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. — 1981. — P. 81—88.
17. Tazzoli V, Domeneghetti M C The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison // American Mineralogist. — 65. — 1980. — P. 327—334.
18. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallogr. — 1976. — A 32. — P. 751.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАЛАТОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R—Eu, Sm, Ho, Pr, Nd), ВЫРАЩЕННЫХ В СИЛИКАТНОМ ГЕЛЕ

А.Г. Дзязько

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

О.Я. Кипоренко

Украинский физико-математический лицей КНУ им. Т. Шевченко

Г.В. Сокольский

Национальный университет пищевых технологий

Т.Г. Сокольский

Гимназия № 178, г. Киев

А.В. Куцев

Национальный авиационный университет

В статье впервые разработаны условия выращивания в силикатном геле, получены и исследованы кристаллы общего состава $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R — Eu, Sm, Ho, Pr, Nd). Установлено присутствие катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в выращенных кристаллах методом энергодисперсионной спектроскопии.

Показана способность таких кристаллов к двойникованию (одновременному росту в двух кристаллографических направлениях). Повторяемость структурных элементов двойникования является свидетельством фрактальности этого явления в выращенных из силикатного геля кристаллах. Зафиксировано присутствие фазы ювеллита — монокристаллогидрата оксалата кальция, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в продукте взаимодействия оксалата аммония и нитратов кальция и РЗЭ и рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллической решетки замещенных оксалатов. Показана перспективность применения гелевого метода для выращивания кристаллов замещенных РЗЭ оксалата кальция с заданными свойствами для новых лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике.

Ключевые слова: кристаллическая структура, двойникование, замещенные оксалаты, редкоземельные элементы, силикатный гель, выращивание кристаллов.