

К. В. Тереміленко, І. В. Затовський, Л. В. Тереміленко,
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник**

Синтез $M_2^I Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (M^I — Na, K; M^{VI} — Mo, W) в умовах кристалізації з розчинів-розплавів

Досліджено закономірності утворення фосфат-молібдатів $M_2^I Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$, де M^I — Na, K; M^{VI} — Mo, W, в умовах кристалізації з розчинів-розплавів систем $M_2^I O-Ln_2O_3-P_2O_5-M^{VI}O_3$, де M^I — Na, K; Ln — La-Nd, Sm-Lu; M^{VI} — Mo, W. Виявлено, що змішаноаніонні сполуки утворюються у випадку наявності широкого температурного інтервалу між фазоутворенням двох одноаніонних фаз. Оптимізація умов синтезу показує вибірковість даного каркасу як до радіусу тривалентного металу $R_{iон} = 0,110-0,102$ нм, так і до температурних характеристик розчинів-розплавів.

Пошук нових неорганічних матриць, що характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції, низькою собівартістю та токсичністю, стимулює дослідження в області складнозаміщених сполук лантанодів з тетраедричними аніонами. Серед них чільне місце займають фосфати, ванадати, молібдати й вольфраматів, що зумовлено впливом жорсткого кристалічного каркасу на симетрію домішкових центрів люмінесценції та характеристикність спектра [1, 2].

Одним із варіантів контрольованої зміни фізико-хімічних властивостей оксидних сполук є гомо- й гетеровалентні заміщення у відповідних кристалічних каркасах. Відомо, що включення аніонів, розмір та заряд яких істотно відмінний від каркасоутворювального, призводить до деформації як локального оточення, так і загального зниження симетрії кристалічної ґратки. Реалізацію першого варіанту показано на прикладі люмінофору $Na_5Eu(MoO_4)_{4-x}(PO_4)_x$, де шляхом введення фосфатної групи до молібдатного каркасу зі збереженням симетрії вдалося підвищити інтенсивність його випромінювання в червоній області спектра в п'ять разів [3]. Однак частіше спостерігається утворення обмежених твердих розчинів на основі кількох структурних типів. Так, для арканіту $K_3Y(PO_4)_2$ та глазериту $K_3Y(VO_4)_2$ поступове заміщення PO_4^{3-} -групи на VO_4^{3-} призводить до формування двох типів твердих розчинів $K_3Y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$: на основі глазериту $0 \leq X \leq 0,44$ та арканіту $0,53 \leq X \leq 2,00$ з широкою двофазовою областю ($X = 0,44-0,53$) [4]. Зважаючи на характер оптичних властивостей цього ряду, саме область стрибкоподібної зміни структур є найбільш цікавою для детального дослідження, оскільки ця область відповідає максимальній "напруженості" кристалічного каркасу і найвищій можливій деформації локального оточення центру світіння. Одним із способів стабілізації таких структур є направлений синтез змішаноаніонних сполук та встановлення кристалографічних критеріїв їх існування.

Представлена робота присвячена синтезу фосфат-молібдатів (вольфраматів) лантанодів та лужних металів в умовах кристалізації із розчинів-розплавів систем $M_2^I O-Ln_2O_3-P_2O_5-M^{VI}O_3$, де M^I — Na, K; Ln — La-Nd, Sm-Lu; M^{VI} — Mo, W.

При дослідженні взаємодії у розплавах використовувалися поліфосфати KPO_3 й NaPO_3 , які отримували шляхом прожарювання дигідрофосфатів KH_2PO_4 (“х.ч.”) і NaNH_2PO_4 (“ч. д. а.”) та $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (“ч.”), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (“ч.”), MoO_3 (“ч.”), WO_3 (“ч.”), K_2MoO_4 (“ч.”), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), оксиди рідкісноземельних елементів (“х.ч.” й “о.с.ч.”).

Закономірності формування кристалічних фаз досліджували для бінарних розрізів $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3\text{--M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$ та $\text{M}_4^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7\text{--M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$, що містили Ln_2O_3 ($\text{M}^{\text{I}}\text{—Na, K; Ln—La, Nd—Gd, Dy—Lu}$). Попередньо було встановлено, що розчинність оксидів лантаноїдів у наведених системах є відносно невисокою, тому вміст Ln_2O_3 становив 5% (мол.) від кількості наважки.

Розраховані кількості компонентів у платинових тиглях нагрівали до 900–1150 °С та витримували в ізотермічних умовах 2 год при періодичному перемішуванні. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50–20 град/год до 600–500 °С та залишали охолоджуватися до кімнатної температури. Вміст тигля в подальшому вимивали гарячою водою від залишку розплаву з додаванням розчину етилендіамінтетраацетату.

Інфрачервоні спектри досліджених сполук записано на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот від 400 до 4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr. Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 град/хв; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником).

У загальному випадку було зафіксовано формування сполук трьох типів: LnPO_4 й $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)$, де $\text{M}^{\text{I}}\text{—Na, K; Ln—La—Lu; M}^{\text{VI}}\text{—Mo, W}$ (табл. 1), та подвійних молібдатів $\text{M}_5^{\text{I}}\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ або вольфраматів $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{WO}_4)_2$.

Для всіх лантаноїдів у розплавах бінарного розрізу $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{M}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$ утворюються лише ортофосфати LnPO_4 , які належать до структурних типів: монацитовий (La—Gd , моноклінна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$; $a = 0,6641\text{--}0,6780$ нм, $b = 0,6820\text{--}0,7010$ нм, $c = 0,6310\text{--}0,6448$ нм, $\beta = 103,4\text{--}104,0^\circ$, $Z = 4$) або ксенотимовий (Tb—Lu , тетрагональна сингонія,

Таблиця 1. Продукти кристалізації у системах $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O—Ln}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}^{\text{VI}}\text{O}_3$

Ln	$\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3\text{--M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{W}_2\text{O}_7$
La		LaPO_4	
Ce		CePO_4	
Pr		PrPO_4	
Nd		NdPO_4	
Sm	SmPO_4	$\text{K}_2\text{Sm}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)^*$	
Eu	EuPO_4	$\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	$\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)^*$
Gd	GdPO_4	$\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	$\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$
Tb	TbPO_4	$\text{K}_2\text{Tb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	$\text{K}_2\text{Tb}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$
Dy	DyPO_4	$\text{K}_2\text{Dy}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	$\text{K}_2\text{Dy}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$
Ho	HoPO_4	$\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	$\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$
Er	ErPO_4	$\text{K}_2\text{Er}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	ErPO_4
Tm	TmPO_4	$\text{K}_2\text{Tm}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)^*$	TmPO_4
Yb		YbPO_4	
Lu		LuPO_4	

*Зразки з домішкою відповідного ортофосфату.

пр. гр. $I4_1/amd$ $a = 0,6944-0,6792$, $c = 0,6072-0,5955$ Å, $Z = 4$) [5]. Слід зауважити, що при наближенні до ліквідусу в молібдатних розплавах відбувається спонтанна кристалізація подвійних молібдатів $Na_5Ln(MoO_4)_4$ або вольфраматів $NaLn(WO_4)_2$ [3], утворенню яких можна запобігти швидким охолодженням у діапазоні від 600 до 500 °С. Перехід до дифосфатного розрізу $Na_4P_2O_7-Na_2Mo_2O_7$ зумовлює появу домішкових фаз $Na_2Ln(PO_4)(MoO_4)$, де Ln–Ho–Tm, кристалографічні параметри яких демонструє табл. 2.

Отже, при переході від метафосфатного розрізу до дифосфатного у випадку молібдатних розплавів спостерігається поступова зміна типу аніона кристалічної матриці за принципом: $LnPO_4 \rightarrow Na_2Ln(PO_4)(MoO_4) \rightarrow Na_5Ln(MoO_4)_4$ з відповідним зниженням температур формування сполук $(870 \pm 10) \rightarrow (700 \pm 10) \rightarrow (650 \pm 10)$ °С. Однак у таких системах утворення цільової змішаноаніонної сполуки спостерігається лише у вигляді домішки. На противагу, у вольфраматних системах відбувається стрибкоподібна зміна тетраедричного аніона: $LnPO_4-NaLn(WO_4)_2$, що пов'язано із порівняно високою температурою початку кристалізації подвійних вольфраматів (750–680 °С).

Подібні кореляції виявлені й для калійних розчинів-розплавів. Якщо у розрізі $KPO_3-K_2M_2^{VI}O_7$ кристалізуються ортофосфати монацитового та ксенотимового ряду, то при переході до розрізу $K_4P_2O_7-K_2M_2^{VI}O_7$ характер кристалоутворення значно змінюється. Для лантанодів ряду La–Nd зберігається тенденція до утворення $LnPO_4$ (монацитовий структурний тип), однак вже у випадку самарію додатково з'являється нова кристалічна фаза $K_2Sm(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (див. табл. 1). Для ряду Eu–Er фосфат-молібдати можуть бути виділені у чистому вигляді в інтервалі від 730 до 640 °С, тоді як при переході до тулію знову спостерігається сумісна кристалізація $TmPO_4 + K_2Tm(PO_4)(MoO_4)$. Для кінцевих представників ряду лантанодів (ітербій і лютецій) змішаноаніонні сполуки не утворюються, а єдиними продуктами кристалізації є ортофосфати, які належать до ксенотимового структурного типу. Розраховані параметри кристалічних ґраток ізоструктурних сполук

Таблиця 2. Кристалографічні параметри $M_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$; орторомбічна сингонія, пр. гр. $Ibca$, $Z = 8$

M^I	M^{III}	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$M_2M^{III}(PO_4)(MoO_4)$					
Na	Ho	1,8013(4)	1,2114(4)	0,6850(1)	14,947(2)
	Er	1,8014(4)	1,2081(3)	0,6827(1)	14,857(4)
K	Tm	1,8010(3)	1,2050(3)	0,6806(2)	14,770(3)
	Sm	1,9751(3)	1,2332(2)	0,6992(2)	17,030(4)
	Eu	1,9735(5)	1,2290(2)	0,6982(2)	16,934(5)
	Gd	1,9694(4)	1,2260(3)	0,6961(3)	16,807(2)
	Tb	1,9671(5)	1,2203(3)	0,6915(2)	16,599(5)
	Dy	1,9635(4)	1,2170(3)	0,6890(2)	16,464(4)
	Ho	1,9610(4)	1,2149(3)	0,6883(2)	16,398(4)
	Er	1,9644(5)	1,2109(3)	0,6850(2)	16,294(5)
	Tm	1,9679(4)	1,2091(3)	0,6835(2)	16,265(4)
	$M_2M^{III}(PO_4)(WO_4)$				
K	Sm	1,9688(4)	1,2316(1)	0,6994(7)	16,959(4)
	Eu	1,9701(2)	1,2302(2)	0,6989(4)	16,924(5)
	Gd	1,9704(3)	1,2271(4)	0,6968(3)	16,852(2)
	Tb	1,9706(5)	1,2229(4)	0,6945(2)	16,742(5)
	Dy	1,9672(6)	1,2177(3)	0,6889(2)	16,511(8)
	Ho	1,9697(5)	1,2152(5)	0,6873(2)	16,456(3)

ряду $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ наведено у табл. 2, а принципи побудови їх каркасу детально розглянуто у статті [6] на прикладі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$.

Подібно до системи з молібденом, у бінарному розрізі $K_4P_2O_7-K_2W_2O_7$ виділено область формування $K_2Ln(PO_4)(WO_4)$ ($M^{III} - Sm-Ho$), однак діапазон їх однофазового утворення звужений до ряду $Gd-Ho$, що також обумовлено появою при $850-800\text{ }^\circ\text{C}$ ортофосфатів, а нижче — спонтанною кристалізацією подвійних вольфраматів $KLn(WO_4)_2$.

Проаналізувавши закономірності утворення змішаноаніонних сполук типу $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$, слід відзначити, що їх формування спостерігається для певного інтервалу іонних радіусів тривалентних елементів з КЧ 8. Так, у ряду від лантану ($R_{iон} = 0,117\text{ нм}$) до лютецію ($R_{iон} = 0,100\text{ нм}$) іонний радіус поступово зменшується [7]. Поява змішаноаніонних сполук в умовах кристалізації з розчинів-розплавів для калієвмісних систем відбувається лише для ряду $Sm-Tm$, що відповідає $r_{iон} = 0,110-0,102\text{ нм}$. Такий висновок підтверджує формування за відповідних умов також $K_2Y(PO_4)(MoO_4)$ ($r_{iон}$ для ітрію становить $0,104\text{ нм}$).

Відсутність полів утворення власне фосфат-молібдатів у натрієвмісних системах пов'язана не тільки з кристалографічними вимогами ґратки (іонним радіусом лантаноїду), а й значною різницею температур кристалізації двох можливих продуктів порівняно з сольовим розчинником. Так, за умов кристалізації з розчинів-розплавів $Na_2O-Ln_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ при вищій температурі ($870-800\text{ }^\circ\text{C}$) утворюється $LnPO_4$, при $720-600\text{ }^\circ\text{C}$ з'являється $Na_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ і при затвердінні розплаву викристалізуються подвійні молібдати. Відсутність фосфат-вольфраматів у системах $Na_2O-Ln_2O_3-P_2O_5-WO_3$ зумовлена дещо вищою температурою застигання розплаву-розчинника ($650-680\text{ }^\circ\text{C}$) з одночасним утворенням $NaLn(WO_4)_2$ порівняно з відповідними фосфат-молібдатами натрію, тому кристалізація змішаноаніонних сполук не відбувається.

Усі ІЧ-спектри синтезованих змішаноаніонних $K_2Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$ мають ідентичний набір смуг, що можуть бути зміщені на $3-5\text{ см}^{-1}$. У спектрах наявні смуги поглинання, що підтверджують одночасну присутність фосфатного та молібдатного (вольфраматного) тетраедрів. У відповідності з кореляційною діаграмою між звідними уявленнями в тетраедричному аніоні з ідеальною симетрією T_d та в реальному кристалічному полі з симетрією C_{2V} з урахуванням фактор-групи D_{2h} пр. гр. *Ibca* вираз звідного уявлення для внутрішніх коливань кожного тетраедра матиме вигляд:

$$\Gamma = 5B_{1u}(\text{ІЧ}) + 5B_{2u}(\text{ІЧ}) + 4B_{3u}(\text{ІЧ}) + 5A_g(\text{КР}) + 5B_{1g}(\text{КР}) + 4B_{2g}(\text{КР}) + 4B_{3g}(\text{КР}).$$

Ізольовані PO_4 та $M^{VI}O_4$ тетраедри з симетрією T_d характеризуються $\nu_1(A_1)$ та $\nu_3(F_2)$ валентними коливаннями, а також деформаційними $\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$. Серед них лише ν_3 й ν_4 є активними в ІЧ-спектрах. Для порівняння частотних характеристик розглянемо ряд фосфат-молібдатів (рис. 1). У нашому випадку смуги високочастотної області (1100 ± 5) та (1080 ± 5) см^{-1} віднесено до асиметричних $\nu_3(F_2)$ фосфатної групи, а смуги (965 ± 5) см^{-1} до симетричних $\nu_1(A_1)$ у MoO_4 -тетраедрах. Набір смуг в області $860-785\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням ґратки та асиметричним валентним коливанням молібдатної групи. Три смуги у низькочастотному діапазоні (620 ± 5), (572 ± 5) та (530 ± 5) см^{-1} зумовлені деформаційними коливаннями у фосфатному аніоні.

Таким чином, змішаноаніонні сполуки $M_2Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$, де $M^I - Na, K$; $Ln - La-Lu$; $M^{VI} - Mo, W$, формуються в умовах конкурентної кристалізації з відповідними фосфатами та молібдатами (вольфраматами) у випадку наявності широкого температурного інтервалу

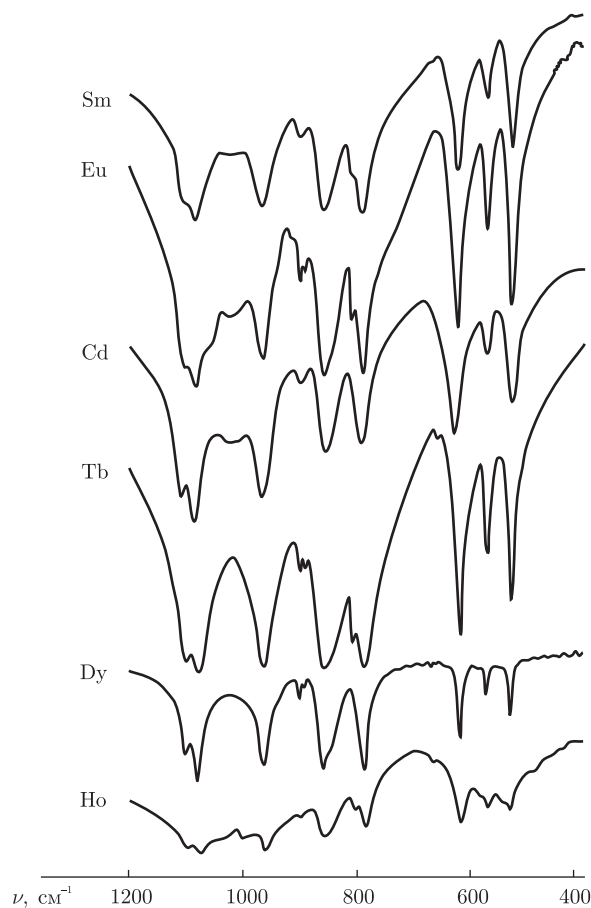


Рис. 1. ІЧ-спектри $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ ($Ln - Sm-Ho$)

між фазоутворенням двох одноаніонних фаз. Оптимізація умов синтезу показує вибірковість даного каркасу як до радіуса тривалентного металу $r_{iOH} = 0,110-0,102$ нм, так і до температурних характеристик розчинів-розплавів.

1. Kato A., Oishi S., Shishido T. et al. Evaluation of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds as laser materials // J. Phys. Chem. Solids – 2005. – **66**. – P. 2079. – 2081.
2. Moine B., Bizarri G. Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on // Opt. Mater. – 2006. – **28**. – P. 58–63.
3. Xi C., Shi S., Hong H., Ji Zh. Preparation and Luminescent Properties of $Na_5Eu(MoO_4)_{4-x}(PO_4)_x$ Red Phosphors for White Light-emitting Diodes Application // Mat. Sci. Forum. – 2010. – **654**. / **656**. – P. 2025. – 2028.
4. Kharsika V. F., Komissarova L. N., Kirichenko A. N. et al. Luminescence of Eu^{3+} – Activated Potassium Scandium and Potassium Yttrium Phosphate Vanadates // Inorg. Mater. – 2001. – **37**. – P. 831–835.
5. Bregiroux D., Audubert F., Charpentier T. et al. Solid-state synthesis of monazite-type compounds $LnPO_4$ ($Ln = La$ to Gd) // Solid State Sci. – 2007. – **9**. – P. 432–439.
6. Zatovsky I. V., Terebilenko K. V., Slobodyanik N. S. et al. Synthesis, characterization and crystal structure of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**. – P. 3550–3555.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – **A32**. – P. 751–767.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.01.2011

K. V. Terebilenko, I. V. Zatovsky, L. V. Terebilenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

Synthesis of $M_2^I Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (M^I — Na, K; M^{VI} — Mo, W) under crystallization from self-flux melts

The crystallization trends of the phosphate-molybdate formation $M_2^I Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (M^I — Na, K; M^{VI} — Mo, W) in complex systems $M_2^I O-Ln_2O_3-P_2O_5-M^{VI}O_3$ (M^I — Na, K; Ln — La–Nd, Sm–Lu; M^{VI} — Mo, W) have been studied and discussed. Mixed anionic compounds originate in case of a wide temperature interval between the crystallization regions of unianionic compounds. The optimization of synthesis conditions shows a high selectivity of the titled framework toward trivalent metal's radii ($R = 0.110-0.102$ nm) and the temperature parameters of melts.