

К.В. Терещіленко**КРИСТАЛІЗАЦІЯ ФЕРУМ (III) ФОСФАТІВ З ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ**

Досліджено особливості спонтанної кристалізації фосфатів феруму (III) у розплавах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$, встановлено області індивідуального формування NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та поле їх співкристалізації. Показано ефективність використання вольфраматних солей як м'яких регуляторів співвідношення Na/P у розплавах для оптимізації умов вирощування монокристалів високоплавких оксидних сполук.

ВСТУП. Останніми роками матеріали на основі фосфатів, молібдатів та вольфраматів знаходять все ширше застосування в лазерній техніці, мікроелектроніці та каталізі. Це сегнето- та п'єзоелектрики, йонні провідники, каталізатори різноманітних хімічних процесів [1—5]. Комплекс перелічених властивостей обумовлює перспективність таких сполук і постійний науковий інтерес до розробки методів синтезу та одержання їх монокристалів. Одним із класичних підходів до синтезу монокристалічних тугоплавких сполук є кристалізація з розчинів у розплаві.

Серед можливих сольових розплавів молібдатні та вольфраматні солі представляють особливий інтерес. На відміну від молібденвмісних розплавів, що широко вивчаються [6], процеси взаємодії та кристалоутворення у лужнофосфатних розплавах загального складу $\text{M}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$, що містять оксиди полівалентних металів, залишаються малодослідженими [7]. Серед встановлених на сьогодні закономірностей відмічено їх значну відмінність від аналогічних молібдатвмісних — порівняно високу в'язкість та схильність до склування, що знайшло практичне використання при одержанні спеціальних стекл з рядом оптичних характеристик [8].

Додавання молібдатної або вольфраматної компоненти до розплаву—розчинника виявилось ефективним для вирощування монокристалів тугоплавких складних оксидів з танталатними, ніобатними, боратними та фосфатними мотивами. Так, з розплавлених дивольфраматів лужних елементів вирощені монокристали KTiOPO_4 [9], $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [10] та ряду ортофосфатів феруму [11], які не вдалося одержати в суто фосфатних розплавах.

Мета даної роботи — оптимізація умов одержання ферум (III) фосфатів з комбінованих лужнофосфатно-вольфраматних розплавів, аналіз чергування полів їх кристалізації та взаємовплив інертних і безпосередніх компонентів розплаву.

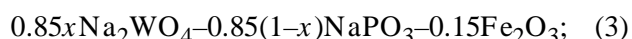
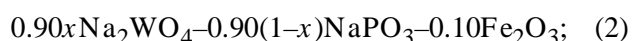
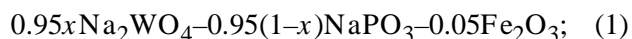
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Процеси кристалізації у розчинах—розплавах системи Na—Fe—P—W—O вивчалися для розрізу, що відповідає вмісту Fe_2O_3 — 5, 10 та 15 % мол. При цьому вміст інших компонентів системи обмежувався діаграмою складу $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3$. Як вихідні речовини використовувалися Na_2WO_4 (х.ч.), WO_3 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.) та NaNH_2PO_4 (х.ч.). Відповідні кількості реагентів нагрівали у платинових тиглях до 950°C . Одержані гомогенні розплави витримували при цій температурі протягом години та охолоджували зі швидкістю $30^\circ/\text{год}$ до $670\text{—}650^\circ\text{C}$ залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. При пониженні температури кожні 50°C розплав перемішували та відбирали пробу, яку відмивали водою або розчинами мінеральних кислот та досліджували методом оптичної мікроскопії на присутність кристалічних фаз.

На завершальному етапі кристалізації залишок розплаву декантували на мідний лист та відмивали кристалічні продукти. В ряді випадків після декантації кристали залишали у вимкненій печі для охолодження до кімнатної температури з метою запобігання розтріскування монокристалів. Для кінцевих продуктів встановлювали склад та досліджували їх порошковою рентгенографією.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлено за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, з використанням графітового монохроматора перед лічиль-

ником, θ -2 θ сканування зі швидкістю 0.3 град/хв, кутовий діапазон 2 θ від 5.0 до 70.0).

На першому етапі дослідження проводилося у межах квазібінарного розрізу Na_2WO_4 — Fe_2O_3 — NaPO_3 . Для визначення оптимального вмісту феруму (III) було вивчено три серії розплавів складу:



$$(x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$$

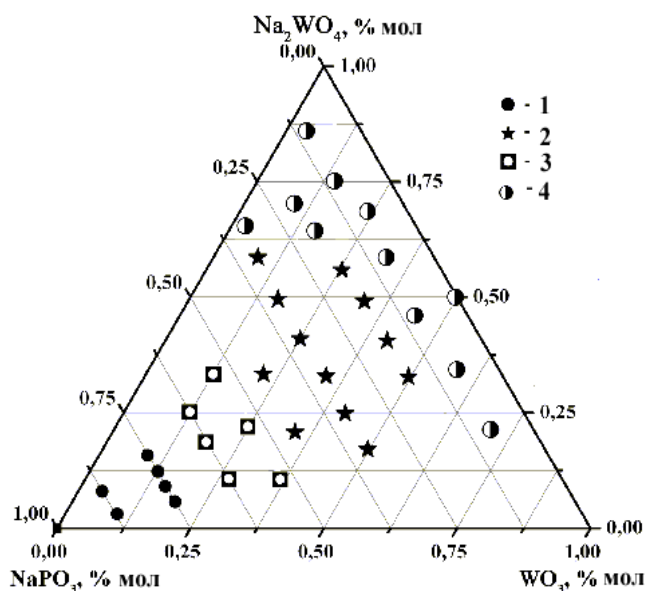
Для досліджуваної системи встановлено високу розчинну здатність зазначених розплавів щодо оксиду феруму (III) вже за температури 850—950 °С, а формування кристалічних фаз відбувалося в інтервалі 680—560 °С. Розчини-розплави з найменшим вмістом Fe_2O_3 характеризувалися широким діапазоном склування і лише при значних кількостях фосфату лужного металу (більш як 82 % мас.) формувався NaFeP_2O_7 .

За мінімального вмісту Fe_2O_3 (5 % мол.) у розплавах кристалоутворення не спостерігається. При збільшенні частки Fe_2O_3 до 25 % мол. одержані розплави мають високу в'язкість та широку область склування. Це може вказувати на формування розгалужених полімерних ланцюжків, наприклад, Fe-O-W-O-P-O . Більш того, дослідження склоутворення в аналогічних молібдатних розплавах [8] свідчить про те, що при заміні молібдену на вольфрам (VI) зростає координаційне число відповідних базових фрагментів у високотемпературному розчині від 4 (MoO_4^{2-}) до 6 (WO_6^{6-}), що відповідає підвищенню ступеня полімеризації системи, а отже, і загальної в'язкості розплавів.

Для розрізів, що містили 10 та 15 % мол. оксиду феруму, одержано ряд ідентичних сполук, однак, зважаючи на значні області співкристалізації за максимального вмісту Fe_2O_3 , саме серія (2) була обрана для більш детального дослідження.

На другому етапі процеси спонтанної кристалізації вивчалися у межах складу розчин-розплавів Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 з вмістом Fe_2O_3 , що дорівнював 10 % мол. Одержані результати нанесені на трикутник складу розплавів Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 таким чином, що будь-яка точ-

ка всередині трикутника ($x\text{Na}_2\text{WO}_4$; $y\text{WO}_3$; $z\text{NaPO}_3$) відповідає такому складу вихідного розплаву $0.9x\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.9y\text{WO}_3 + 0.9z\text{NaPO}_3 + 0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$. На трикутнику вихідного складу розплаву-розчинника (рисунок) нанесено проєкції областей кристалізації індивідуальних сполук та їх співкристалізації (таблиця).



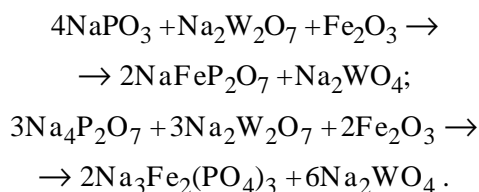
Склад розплавів-розчинників у системі Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 при вмісті Fe_2O_3 10 % мол. та одержані кристалічні фази: 1 — NaFeP_2O_7 ; 2 — $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; 3 — $\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; 4 — скло.

Області та умови кристалоутворення у системі Na_2WO_4 — Fe_2O_3 — WO_3 — NaPO_3 при вмісті 15 % мол. Fe_2O_3

Склад розчин-розплаву, % мол.			T , °С	Отримані продукти
Na_2WO_4	WO_3	NaPO_3		
0–15	0–18	75–95	780–650	NaFeP_2O_7
16–60	8–42	18–42	750–670	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
10–35	12.5–37.0	53.0–62.5	750–650	$\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

У дослідженому діапазоні концентрацій виділено два поля кристалізації — NaFeP_2O_7 та $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Дифосфат NaFeP_2O_7 (моноклінна сингонія, пр.гр. $P2_1/c$, $a = 7.324(1)$, $b =$

$=7.905(1)$, $c=9.574(1)$ Å, $\beta=111.86(1)^\circ$ формується у вигляді видовжених призм при початковому співвідношенні у розплаві $\text{Na/P}=1.0\text{—}1.5$. При збільшенні даного співвідношення до 1.7—2.3 ідентифіковано область $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/m$, $a=15.127(2)$, $b=8.722(1)$, $c=8.793(2)$ Å; $\beta=125.15(3)^\circ$ [12]). У загальному плані взаємодію в даній системі можна представити наступними схемами:



При цьому співвідношення Na/P змінюється в досить широких межах за рахунок фосфатної компоненти у гомогенному розплаві, а вольфраматний компонент м'яко регулює співвідношення натрію до фосфору у розплаві, що знаходиться в гетерогенній рівновазі з кристалічним продуктом. На користь даної схеми свідчить широке поле співкристалізації обох сполук, де масова частка отриманого продукту змінюється пропорційно мольній частці фосфату. Відмінною рисою в цьому випадку також є відсутність області перекристалізації Fe_2O_3 та області власне вольфраматів.

Таким чином, вольфрамат та дивольфрамат натрію є оптимальним додатковим компонентом до фосфатних розплавів для вирощування монокристалів ферум (III) фосфатів, а наявність широких областей кристалізації як дифосфату, ортофосфату та їх сумісного утворення свідчить про м'яку зміну співвідношення Na/P завдяки присутності вольфраматної компоненти. Отже, використання таких бінарних розплавів надає можливість цілеспрямованого впливу на продукти кристалізації, що є важливим чинником одержання кристалів з контрольованою морфологією та анізотропними властивостями.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности спонтанной кристаллизации фосфатов железа (III) в расплавах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ и установлено области индивидуального формирования NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и поля их сокристаллизации. Показано эффективность использования вольфраматных солей как мягких регуляторов соотношения Na/P в расплавах для оптимизации условий выращивания монокристаллов высокоплавких оксидных соединений.

SUMMARY. The crystallization trends of phosphates formation in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ system have been studied. The primary crystallization fields of NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as well as their coformation area have been established. The efficiency of molten tungstates usage as Na/P ratio mild regulators in a flux for crystal growth of refractory oxide compounds has been shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd. -2003. -**353**, № 1–2. -P. L1–L4.
2. Bih L., Omari ElReau M.J.M., Nadiri A. et al. // Materials. Lett. -2001. - **50**, № 5. -P. 308–317.
3. Kato H., Matsudo N., Kudo A // Chem. Lett. -2004. -**33**, № 9. -P. 1216–1221.
4. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al. // Nature. -2000. -**404**, № 2. -P. 856–858.
5. Moine B., Bizarri G. // Opt. Materials. -2006. -**28**, № 1. -P. 58–63.
6. Терещук К.В., Затовский И.В., Слободяник Н.С. и др. // Неорганические материалы. -2007. -**43**, № 12. -С. 1483–1487.
7. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / Под ред. Ю.И.Смолина. -Л.: Наука, 1986.
8. Araujo C.C., Strojek W., Zhang L. et al. // J. Materials. Chem. -2006. -**16**, № 8. -P. 3277–3284.
9. Bravo D., Ruiz X., Diaz F. et al. // Phys. Rev. B. -1995. -**52**, № 5. -P. 3159–3169.
10. Mizuno Y., Wagata H., Yubuta K. et al. // Cryst. Eng. Comm. -2013. -**15**, № 8. -P. 8133–8138.
11. Hidouri M., Ben Amara M. // Acta Cryst. -2011. -**E67**, № 1. -P. i1.
12. Kravchenko V. // Solid State Com. -1992. -**83**, № 1. -P. 149–152.

Надійшла 09.12.2013