

К. В. Тереміленко, А. В. Тереміленко, І. І. Токменко,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Синтез $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ з молібдатних розчинів-розплавів

Досліджено процеси формування $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ в умовах кристалізації з розчинів-розплавів системи $\text{Na}-\text{Eu}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$. За даними ІЧ спектроскопії та рентгенографії порошку показано вплив співвідношення Na/Mo як ключового чинника процесів кристалізації в даній системі на прикладі направлено перетворення EuPO_4 у $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ у молібдатному розплаві. Аналіз спектрів фотолюмінесценції показав, що перетворення супроводжується перерозподілом інтенсивності світіння в області 600–630 нм.

Розробка нових неорганічних люмінофорів, активованих іонами рідкісноземельних елементів, потребує пошуку неорганічних матриць з жорстким аніонним каркасом, з одного боку, та гнучкістю катіонної підґратки щодо легуючих домішок — з іншого. Введення активатора як центра світіння у певній кристалічній структурі часто призводить до локальної зміни симетрії найближчого оточення, що впливає на оптичні характеристики потенційного люмінофору. Так, при введенні Eu^{+3} у матрицю $\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ спостерігається зниження точкової симетрії центрів світіння і збільшення кількості ліній у відповідному спектрі [1]. Даний підхід може бути використаний для направленої зміни оптичних властивостей люмінофорів при контрольованій концентрації активатора та врахуванні можливих структурних змін.

Подвійні фосфати загального складу $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції, невисокою собівартістю та токсичністю [2–7]. Незважаючи на значний інтерес до оптичних властивостей даного сімейства фосфатів, умови їх отримання та структурні характеристики досліджено лише епізодично [8].

Дана робота присвячена оптимізації умов синтезу $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ в умовах розчин-розплавної кристалізації з використанням високотемпературного розчинника Na_2MoO_4 . Детальні дослідження особливостей кристалоутворення проводили в багатокомпонентних розчинах-розплавах систем $\text{Na}-\text{Eu}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$. Як вихідні компоненти використовували MoO_3 (“ч.”), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”), NaH_2PO_4 (“х. ч.”), Na_2CO_3 (“х. ч.”) та Eu_2O_3 (“х. ч.”). У деяких випадках замість оксиду використовували відповідний фторид EuF_3 , синтезований за методикою [9, с. 136].

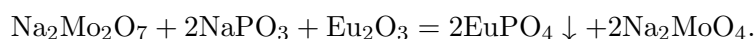
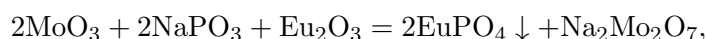
При дослідженні процесів спонтанної кристалізації розраховані кількості компонентів, що відповідають розплавам $\text{Na}-\text{P}-\text{Eu}-\text{Mo}-\text{O}$ при різних співвідношеннях Na/P й Na/Mo та мольному вмісті Eu_2O_3 5%, нагрівали у платинових тиглях до 1000 °С. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 30 °С/год до температури 700–500 °С залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після декантації залишків плаву з твердого залишку шляхом промивання в гарячій воді. Зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії.

Інфрачервоні спектри отриманих сполук записано на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з КВг. Фазовий склад полікристалічних зразків встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрак-

тометра “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 °С/хв; діапазон кутів 2θ від 5,0° до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником). Спектри люмінесценції записано на спектрофотометрі “Perkin Elmer LS-55” при кімнатній температурі при довжині збудження 450 нм, вхідній/вихідній щілинах 10 мм та фільтром 430 cut-off.

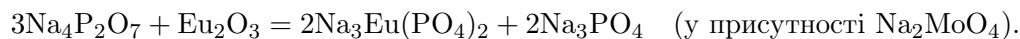
Детально процеси кристалоутворення вивчали в межах трьох псевдобінарних розрізів: $\text{NaPO}_3\text{—MoO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—Na}_2\text{MoO}_4$ при мольному вмісті Eu_2O_3 5%.

Для перших двох розрізів спостерігається утворення ортофосфату EuPO_4 (моноклінна сингонія, пр. гр. $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 6,681(1)$, $b = 6,861(1)$, $c = 6,350(1)$ Å, $\beta = 103,9(1)^\circ$, $V = 282,48$ Å³ [10]), що відповідає схемам взаємодії:



Незважаючи на той факт, що молібден (VI) оксид та натрій димолібдат у даному випадку виконують функцію розчинника, що не входить до складу утвореної кристалічної фази, у розплаві відбувається зсув співвідношення Na/P й Na/Mo у більш “основну” область. Аналогічна взаємодія має місце у випадку кристалізації розплавів фосфатних солей в межах співвідношень $\text{Na/P} = 1,0\text{—}2,5$ [11, 12].

На противагу першим двом розрізам, у розчинах-розплавах $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—Na}_2\text{MoO}_4$ виявлено утворення подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ (орторомбічна сингонія пр. гр. Pcm , $a = 5,34(1)$, $b = 18,51(1)$, $c = 14,00(1)$ Å, $Z = 8$), що схематично представлено як



ІЧ-спектри отриманих сполук характеризуються складною композицією смуг поглинання, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови (табл. 1).

Слід відзначити, що якщо в перших двох випадках молібдатна компонента, виконуючи функцію розчинника, зсувала рівновагу до більш “основних” розплавів, то у випадку Na_2MoO_4 такий зсув не реалізується, а хід кристалізації змінюється корінним чином. Це пов’язано з тим, що у системі $\text{Na}_2\text{O—MoO}_3$ вказана точка відповідає максимально можливому співвідношенню Na/Mo , що й дає змогу отримати новий подвійний фосфат. Як відомо з літературних даних, $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ не може бути синтезований при кристалізації розплавлених фосфатних солей, що пов’язано з низькою розчинністю Eu_2O_3 у таких розплавах [11].

Таблиця 1. Віднесення частот ІЧ-спектрів EuPO_4 й $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

Смуга	EuPO_4	$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$
$\nu_{as}(\text{PO}_4)$	1065	1098
	1003 (пл.)	1054
		1022
$\nu_s(\text{PO}_4)$	965 (пл.)	998 (сл.)
	$\delta_{as+s}(\text{PO}_4)$	625 (с.)
580 (пл.)		578
539 (с.)		562
		546
		412 (сл.)
		438 (сл.)

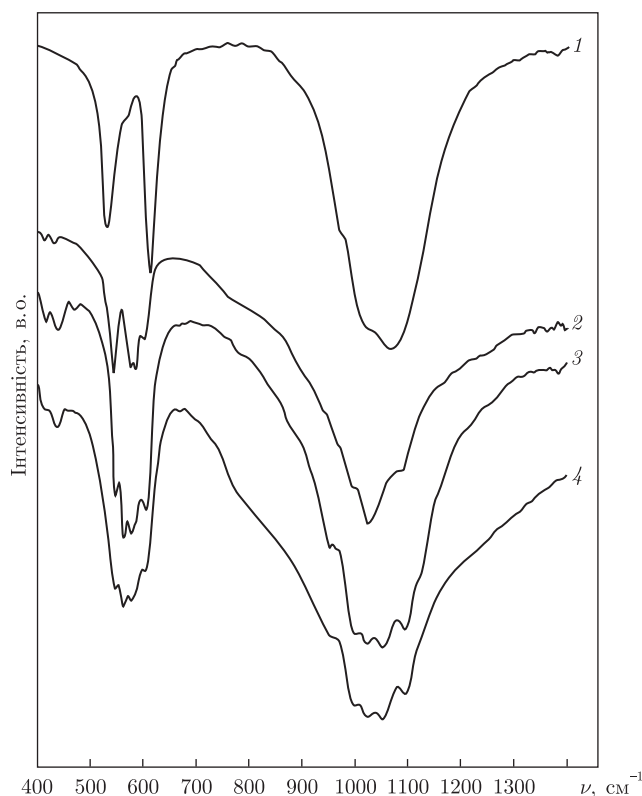


Рис. 1. ІЧ-спектри сполук та сумішей на їх основі: 1 — EuPO_4 ; 2 — 2 год витримки EuPO_4 й $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$; 3 — 7 год витримки $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$; 4 — $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

Отже, молібдатна компонента у даному випадку є ключовим компонентом у процесі кристалізації, оскільки знижує температуру плавлення суміші та в'язкість, а також створює оптимальні умови для формування $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$.

Для підтвердження функції молібдатного розчинника у розплавах систем Na-Eu-P-Mo-O як вирішального чинника кристалоутворення розглянуто можливість перетворення $\text{EuPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ в умовах ізотермічного відпалу в розплаві Na_2MoO_4 при температурі, яка на 770° нижча від температури плавлення ортофосфату Європію (1770°C).

Для експерименту суміш реагентів, що містить полікристалічний EuPO_4 , витримували при 1000°C у десятикратному надлишку Na_2MoO_4 при перемішуванні. Процес перетворення контролювали методом відбору проб, які відмивали від залишків плаву та аналізували методами ІЧ спектроскопії, порошкової рентгенографії та вивчали спектри фотолюмінесценції.

При витримці в розплаві через 2 год у ІЧ-спектрі з'являються дві характеристичні смуги 412 й 438 cm^{-1} , що є властивими для подвійного фосфату (рис. 1). За даними рентгенофазового аналізу в твердому залишку наявна суміш EuPO_4 й $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$. Повне перетворення $\text{EuPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ спостерігається при витримці 7 год, що підтверджується даними ІЧ спектроскопії (див. спектри 3 й 4 на рис. 1) та рентгенофазовим аналізом.

Перетворення з EuPO_4 , де Європій перебуває у високосиметричному оксигеновому оточенні однієї кристалографічної позиції, до лазеритоподібного $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$, для якого ви-

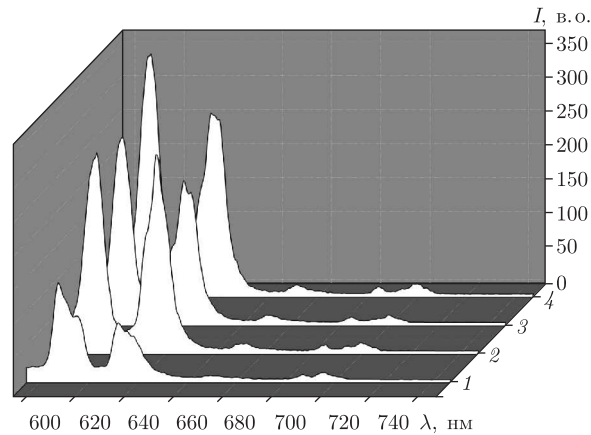


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції при 300 К, $\lambda_{\text{зб}} = 450$ нм у діапазоні 550–750 нм: 1 — EuPO_4 ; 2 — 2 год витримки EuPO_4 й $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$; 3 — 7 год витримки $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$; 4 — монофазний $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$

ділено три позиції для центра світіння, зафіксовано у зміні спектрів фотолюмінесценції. Оскільки для більшості ортофосфатів на основі РЗЕ у спектрах фотолюмінесценції при низьких температурах спостерігається суперпозиція власної люмінесценції та світіння Eu^{3+} , дослідження проводили при кімнатній температурі. Загальний вигляд спектрів люмінесценції під час перетворення в діапазоні, що відповідає ділянкам електронних переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,4}$, демонструє рис. 2.

Відзначимо, що у випадку чистого EuPO_4 переважає люмінесценція в оранжевій частині спектра (ділянка 580–600 нм, що відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), тоді як для всіх інших випадків (суміші $\text{EuPO}_4 + \text{Na}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ та чистого подвійного фосфату) домінує червона смуга (перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ділянка 610–630 нм). Для всіх випадків смуга, що відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, за даних умов реєстрації не спостерігається. Характер розщеплення смуг, що відповідають переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ та ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, та їх значне уширення свідчать про існування кількох центрів світіння вже при прожарюванні впродовж 2 год. Слід відзначити, що зміна інтегральної пікової інтенсивності для цих двох смуг та їх відношення має нерівномірний характер. Після прожарювання впродовж 2 год (див. спектр 2 на рис. 2) відношення інтегральної інтенсивності $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ дорівнює 1, що є ознакою суперпозиції світіння, характерного для іонів Європію в різному оточенні. Повне заміщення характеризується поступовою зміною домінуючої люмінесценції з оранжевої області до червоної.

Таким чином, контрольована перебудова кристалічного каркаса, яка керується співвідношенням Na/Mo , дає змогу регулювати інтенсивність світіння та отримувати суміші на основі кількох люмінофорів зі світінням у необхідній частині спектра.

1. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W. et al. Optical spectroscopy of yttrium double phosphates doped by cerium and praseodymium ions // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 368–375.
2. Legendziewicz J., Cybinska J., Guzik M. et al. Comparative study of crystal field analysis in Pr^{3+} and Yb^{3+} -doped K_2LaX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ternary halides and Yb^{3+} -doped $\text{A}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{Rb}^+$) double phosphates. Charge transfer band observations of Yb^{3+} -doped systems // J. Opt. Mater. – 2008. – **30**. – P. 1655–1666.
3. Bensalah A., Guyot Y., Brenier A. et al. Spectroscopic properties of $\text{Yb}^{3+} : \text{LuLiF}_4$ crystal grown by the Czochralski method for laser applications and evaluation of quenching processes: a comparison with $\text{Yb}^{3+} : \text{YLiF}_4$ // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 15–26.

4. Kaminski A., Jezowska-Trzebiatowska B., Legendziewicz J., Sre'k W. Excited states of transition elements. – Singapore: World Scientific Publ., 1989. – 669 p.
5. Brenier A. The self-doubling and summing lasers: overview and modeling // J. Lumin. – 2000. – **91**. – P. 121–132.
6. Aitasalo T., Guzik M., Szuszkiewicz W. et al. Properties of ytterbium and neodymium doped alkali metal yttrium double phosphates of the $M_3Y_{1-x}Ln_x(PO_4)_2$ type // J. Alloy. Comp. – 2004. – **380**. – P. 405–412.
7. Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. Сложные фосфаты одно – и трехвалентных катионов // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 8. – С. 707–740.
8. Legendziewicz J., Guzik M., Cybinzka J. et al. Concentration dependence of luminescence properties in praseodymium and praseodymium/ytterbium-doped lutetium double phosphates // Opt. Mater. – 2008. – **30**. – P. 1667–1671.
9. *Руководство по препаративной неорганической химии* / Под ред. Г. Брауера. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1956. – 896 с.
10. Kizilyalli M., Welch A. J. E. Crystal data for lanthanide orthophosphates // J. Appl. Cryst. – 1976. – **9**. – P. 413–414.
11. Hernandez T., Martin P. Microstructural and optical features of a Eu-monazite // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – **27**. – P. 109–114.
12. Cherniak D. J., Pyle J., Rakovan J. Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol // Amer. Mineralog. – 2004. – **89**. – P. 1533–1539.

Київський національний університет
і.м. Тараса Шевченка
Національний медичний університет
і.м. О. О. Богомольця

Надійшло до редакції 01.10.2012

Е. В. Тербиленко, А. В. Тербиленко, И. И. Токменко,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник**

Синтез $Na_3Eu(PO_4)_2$ с молибдатных растворов-расплавов

Исследованы процессы формирования $Na_3Eu(PO_4)_2$ в условиях кристаллизации из растворов-расплавов системы Na–Eu–P–Mo–O. По данным ИК спектроскопии и рентгенографии порошка показано влияние соотношения Na/Mo как ключевого фактора процесса кристаллизации в данной системе на примере направленного преобразования $EuPO_4$ в $Na_3Eu(PO_4)_2$ в молибдатном расплаве. Анализ спектров фотолуминесценции показал, что превращение сопровождается перераспределением интенсивности свечения в области 600–630 нм.

K. V. Terebilenko, A. V. Terebilenko, I. I. Tokmenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik**

Synthesis of $Na_3Eu(PO_4)_2$ from molybdate high-temperature solutions

The conditions of $Na_3Eu(PO_4)_2$ formation by crystallization of high-temperature solutions in the Na–Eu–P–Mo–O system have been studied. The effect of the ratio Na/Mo as a key factor of the crystallization process in the system has been illustrated by the conversion of $EuPO_4$ into $Na_3Eu(PO_4)_2$ in a molybdate melt and proved by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction. Analysis of photoluminescence spectra has shown that the transformation is accompanied by a redistribution of the emission intensity in the interval 600–630 nm.