

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского»
(ННГУ)

химический факультет
кафедра химии твердого тела

УДК [546.185+546.226]+536.413

Магистерская диссертация

**СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ
СУЛЬФАТ-ФОСФАТОВ И ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ
ЭВЛИТИНА**

Заведующий кафедрой:
д.х.н., профессор
_____ Сулейманов Е.В.

Научный руководитель:
к.х.н., доцент
_____ Петьков В.И.

Исполнитель:
Студент 2 курса магистратуры, д/о
_____ Боков А.И.

Нижегород – 2020 г.

РЕФЕРАТ

Ключевые слова: смешанные сульфат-фосфаты, сложные фосфаты, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, барий, стронций, европий, гадолиний, цирконий, структурный тип эвлитина, синтез, фазообразование, рентгенография, ИК-спектроскопия, микронзондовый анализ, дифференциальный термический анализ, тепловое расширение.

Выпускная квалификационная работа состоит из 66 страниц машинописного текста, включает 19 таблиц, 44 рисунков и 47 библиографических ссылок.

Работа посвящена кристаллохимическому прогнозированию, получению, изучению фазообразования с использованием методов рентгенографии, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии и микронзондового анализа новых ортосоединений $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Eu, Gd, Nd; 0 \leq x \leq 4$), $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ($A = K, Rb, Cs$), $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$, $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 4$), $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$, уточнению структуры, выявлению температурных областей их существования и изучено теплового расширения.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1. Структурный тип минерала эвлитина.....	5
1.2. Изоморфизм в фосфатах структурного типа эвлитина.....	6
1.3. Свойства соединений со структурой эвлитина	12
2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ	27
2.1. Объекты исследования.....	27
2.2. Синтез соединений.....	27
2.2.1. Сульфат-фосфаты со структурой эвлитина.....	27
2.2.2 Фосфаты со структурой эвлитина.....	28
2.3. Методы исследований.....	29
2.3.1. Рентгенофазовый анализ.....	29
2.3.2. Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда).....	30
2.3.3. Метод терморентгенографии.....	30
2.3.4. ИК-спектроскопический анализ.....	31
2.3.5. Электронно-зондовый микроанализ.....	32
2.3.6. Дифференциальный и термогравиметрический анализы.....	32
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	33
3.1. Фазообразование и структура сульфат-фосфатов $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$	33
3.2. Фазообразование и структура сульфат-фосфатов $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ и $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$	36
3.3. Фазообразование и структура сульфат-фосфатов $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$	43
3.4. Фазообразование фосфатов в системах $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Eu, Gd, Nd$).....	49
3.5. Тепловое расширение сульфат-фосфатов со структурой эвлитина.....	56
ВЫВОДЫ	61
ЛИТЕРАТУРА.....	62
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	66

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к сульфат-фосфатам различного строения, который объясняется расширяющейся перспективой их использования в качестве материалов, многие из которых обладают высокими температурами плавления и разложения, низким тепловым расширением, что позволяет применять их в качестве элементов высокотехнологичных устройств (лазеры, светодиодная техника, микроволновые установки), работающих в экстремальных условиях.

Существует обширная литература о методах получения и свойствах сложных фосфатов с переменным катионным составом, в том числе принадлежащих к структурному типу минерала эвлитина $\text{Vi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Количество же работ, посвященных изучению каркасных сульфат-фосфатов, ограничено. Трудности получения данных соединений не позволяют активно изучать их свойства. Известно, что направленное сочетание в составе соединений со структурой минерала коснарита разных тетраэдрических анионов, один из которых фосфор, а другой более мелкий – сера, приводит к уменьшению размеров каркаса структуры и ее полостей. Это позволяет использовать вместо крупных катионов в полостях структуры коснарита (Rb, Cs, Ba) более дешевые катионы меньшего размера (K, Pb) для получения сульфат-фосфатов с регулируемым, в том числе практически нулевым расширением. В случае эвлитиноподобных соединений, изоморфное замещение фосфора на серу, благоприятно влияет на оптические свойства, за счет искажения структурных фрагментов. Тепловое расширение соединений со структурой эвлитина не исследовалось.

Цель работы заключается в кристаллохимическом прогнозировании и получении термически устойчивых сульфат-фосфатов $\text{ASr}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$), $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ($0 \leq x \leq 4$), $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфатов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($R = \text{Eu, Gd, Nd}$; $0 \leq x \leq 4$), со структурой эвлитина, изучении их термических свойств.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структурный тип минерала эвлитина

Структурный тип минерала эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) был определен Мензером в 1931 году [1], а затем уточнен Сигалом и др. методом

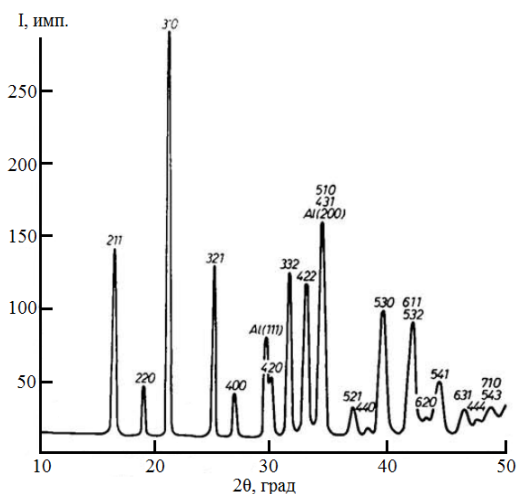


Рис. 1. Нейтронограмма $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$.

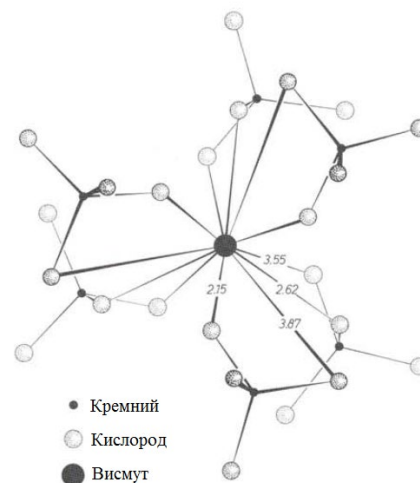


Рис. 2. Структура $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (вдоль плоскости 111).

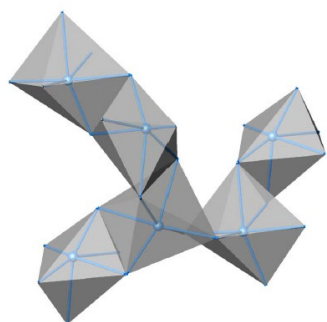


Рис. 3. Соединение MO_6 – октаэдров в идеальной структуре эвлитина.

нейтронографии (рис. 1) [2]. Прототип семейства обладает кубической сингонией (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a = 10.300 \text{ \AA}$, $Z = 4$). Структура эвлитина является каркасной. Ионы кремния тетраэдрически координированы кислородом, в то время как катионы висмута Bi^{3+} образуют искаженные октаэдры (3 ближайших соседа на расстоянии 2.15 \AA и три удаленных на расстоянии 2.62 \AA) (рис. 2). Следующие ближайшие атомы кислорода находятся на расстоянии в 3.55 \AA . Каждый атом кислорода окружен 8 другими атомами кислорода с расстоянием O-O от 2.62 до 3.15 \AA . Структура эвлитина состоит из сильно искаженных смешанных металл-кислородных октаэдров, образующих волнистые цепи (рис. 3) за счет соединения по ребрам между

собой. Октаэдры соединяются с тетраэдрическими группировками через вершины [3]. Главной особенностью данной структуры являются искажения в катионных и анионных многогранниках. Первая классификация неупорядоченных эвлитиноподобных веществ была предложена в работе [4]. Ее авторы предложили следующие типы эвлитиноподобных веществ:

- 1) полностью упорядоченные структуры с одной металлической 16с, одной анионной 12а и одной 48е позицией, занимаемой атомами кислорода ($\text{Bi}_4(\text{XO}_4)_3$, ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), [5, 6]);
- 2) одна позиция для металлов (16с), анионов (12а) и многочисленные (48е) для кислорода ($\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ [7], $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ [8], $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$ [9]);
- 3) многочисленные позиции, как для анионной части, так и для катионной части (единственный представитель $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ [4]);
- 4) структуры с одной катионной позицией и двумя анионными позициями ($\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ [10]).

Семейство соединений минерала эвлитина можно охарактеризовать кристаллохимической формулой: $\infty^3\text{M}_4^{\text{II}}[\text{TO}_4]_3$, где М – металл(ы) в степени окисления от +1 до +4, а Т – элементы, образующие тетраэдрические анионы (Si, P, S, Se, As, Cr, V, Ge). Большинство фосфатов данного структурного типа содержат катионы щелочноземельных [4, 7-8], редкоземельных и переходных металлов [11].

1.2. Изоморфизм фосфатов структурного типа эвлитина

Ниже приведены кристаллографические данные по известным фосфатам изоформульных рядов со структурой эвлитина.

Элементы в степени окисления +2 в фосфатах вида



Параметры элементарных ячеек соединений $M_3^{\text{II}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметр элементарной ячейки a фосфатов $M_3^{II}Bi(PO_4)_3$ со структурой эвлитина

Соединение	a , Å
$Cd_3Bi(PO_4)_3$	9.880
$Ca_3Bi(PO_4)_3$	9.984
$Sr_3Bi(PO_4)_3$	10.200
$Pb_3Bi(PO_4)_3$	10.382
$Ba_3Bi(PO_4)_3$	10.517

Изучены возможности замещения двухвалентного катиона другим катионом в степени окисления +2 с образованием твердых растворов типа $M_{3-x}^{II}M_x^{II}Bi(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3$), M^{II} и $M'^{II} = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb$). Такие твердые растворы получены во всей области замещения. Графические зависимости параметров элементарных ячеек от состава (x) твердого раствора показывают, что для одной и той же пары двухвалентных катионов $M^{II} - M'^{II}$ параметры элементарных ячеек изменяются аддитивно с составом x твердого раствора (рис. 4). Однако, следует отметить, что синтезы, приводящие к образованию однофазных эвлитиноподобных фосфатов, проходят без затруднений, когда два катиона в степени окисления +2 имеют одинаковый размер (например, пары Ba-Pb, Sr-Pb или Ca-Cd). С другой стороны, непосредственное получение чистых соединений со структурой эвлитина намного сложнее, когда два катиона в степени окисления +2 имеют значительные различия в размере катиона (например, Cd-Ba или Ca-Pb): полное введение катионов в структуру может быть достигнуто только после длительного отжига (до ста часов) при $850^\circ C$, чередующегося с систематическим диспергированием.

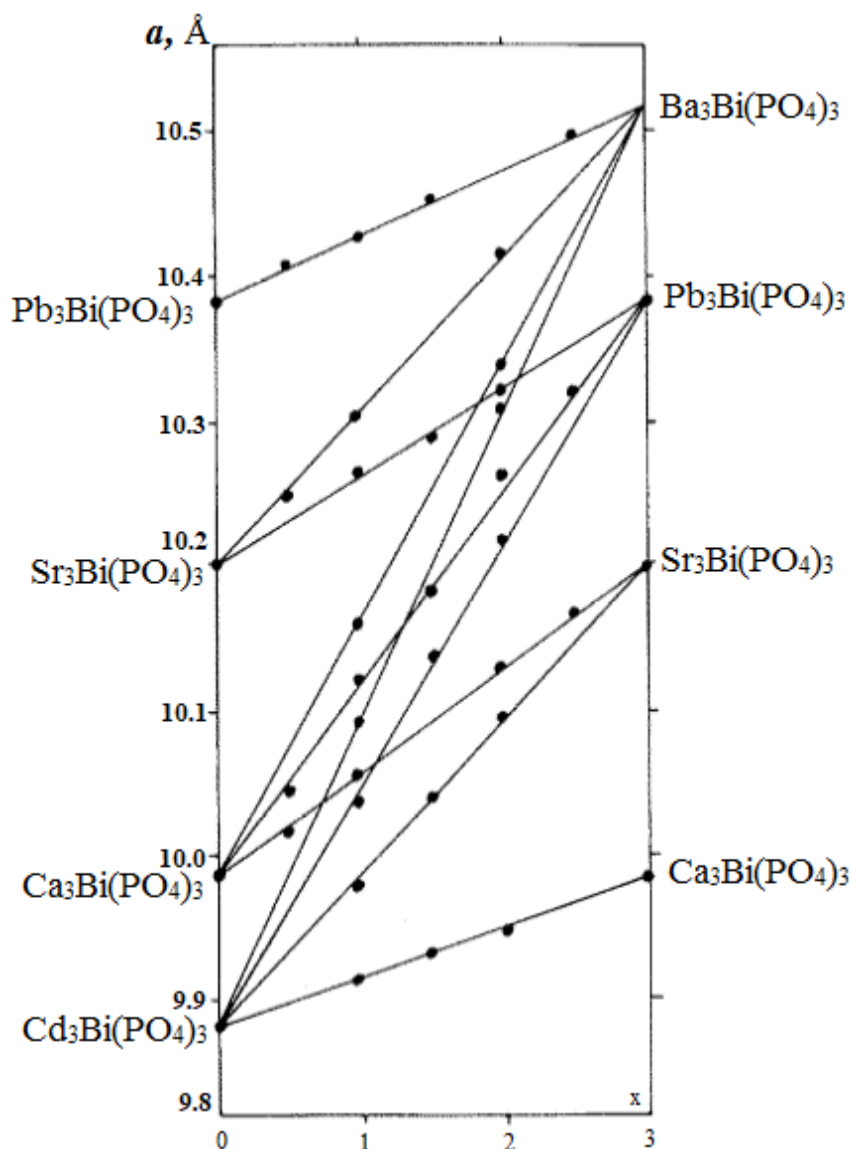
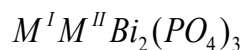


Рис. 4. Зависимости параметра a элементарной ячейки от состава x твердого раствора $M_{3-x}^{II}M_x^{III}Bi(PO_4)_3$.

Элементы в степенях окисления +1 и +2 в фосфатах вида



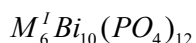
Синтезы соединений со структурой эвлитина с формулой $M^I M^{II} Bi_2(PO_4)_3$ были проведены с катионами типа: $M^I = Na^+, Ag^+, K^+, Rb^+$ и $M^{II} = Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}$. В табл. 2 представлены синтезированные соединения. Из таблицы видно, что присутствие крупных одновалентных катионов является неблагоприятным фактором, если они находятся в

присутствии катионов в степени окисления +2 значительно отличающихся по размеру.

Таблица 2. Параметр элементарной ячейки a фосфатов $M^I M^{II} Bi_2(PO_4)_3$ со структурой эвлитина

Соединение	$a, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$
NaBaBi ₂ (PO ₄) ₃	10.259	AgBaBi ₂ (PO ₄) ₃	10.296	KBaBi ₂ (PO ₄) ₃	10.420
NaPbBi ₂ (PO ₄) ₃	10.212	AgPbBi ₂ (PO ₄) ₃	10.247	KPbBi ₂ (PO ₄) ₃	10.342
NaSrBi ₂ (PO ₄) ₃	10.054	AgSrBi ₂ (PO ₄) ₃	10.175	KSrBi ₂ (PO ₄) ₃	10.256
NaCaBi ₂ (PO ₄) ₃	10.054	AgCaBi ₂ (PO ₄) ₃	10.066		
NaCdBi ₂ (PO ₄) ₃	10.012				

Элементы в степени окисления +1 в фосфатах вида



В эвлитиноподобных соединениях может осуществляться замещение одиночных одновалентных катионов $M^I = Na^+, K^+$ с Bi^{3+} (рис. 5). Состав фосфатов будет соответствовать формуле $M^I_3 Bi_5 (PO_4)_6$ ($Z = 2$): параметры элементарной ячейки составили 10.110 Å для $Na_3 Bi_5 (PO_4)_6$ и 10.287 Å для $K_3 Ba_5 (PO_4)_6$. Получен твердый раствор $Na_{6-x} K_x Bi_{10} (PO_4)_{12}$ (рис. 5).

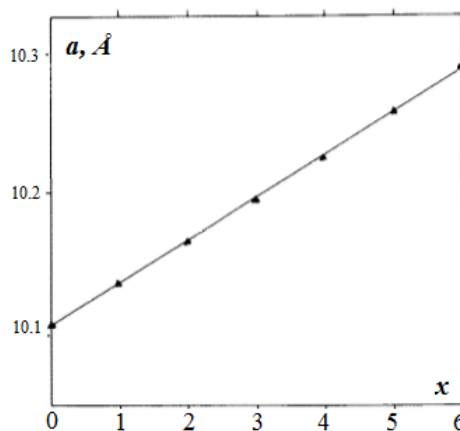


Рис. 5. Зависимость параметра ячейки a твердого раствора $Na_{6-x}K_xBi_{10}(PO_4)_{12}$ от состава x .

С учетом электроотрицательности, строения и количества катионов в фосфатах со структурой эвлитина, их общую химическую формулу можно представить как $M_x^I M_{12-2x}^{II} Bi_{4+x} (PO_4)_{12}$ ($0 \leq x \leq 6$). Для $x = 0$ получается семейство $M_3^{II} Bi (PO_4)_3$ и $M_{3-x}^{II} M_x^{III} Bi (PO_4)_3$, для $x = 4$ семейство $M^I M^{II} Bi_2 (PO_4)_3$, для $x = 6$ семейство $M_6^I Bi_{10} (PO_4)_3$ и $Na_{6-x} K_x Bi_{10} (PO_4)_{12}$.

Возможность использования широкого ряда элементов во всех кристаллографических позициях (M, T) и различные варианты реализации структуры эвлитина приводят к разнообразным вариантам соединений, что позволяет расширить области применения данного класса веществ. Единственным ограничением при дизайне данных веществ является соблюдение жесткого условия, $\infty M_4^6 [TO_4]_3$, где $x = 4$, $y = 3$. Единственным исключением из правила является соединение $Na_3 Bi_5 (PO_4)_3$, рассмотренное в работе [10]. Причиной являются две анионные позиции, занимаемые атомами фосфора. Тем не менее, полагая, что на каждую позицию фосфора приходится по одной условной единице $[Na_{1.5} Bi_{2.5}]$, данное вещество подчиняется условию, характерному для соединений со структурным типом минерала эвлитина. Проводя эксперименты с различными соединениями, содержащими и не содержащими катионы свинца [9, 12] было установлено, что атомы свинца стабилизируют структуру эвлитина. Более того, в соединениях со свинцом в степени окисления +2 (а также Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} и другими ионами металлов, имеющих валентные s -электроны) обнаруживается псевдоэффект Яна–Теллера (эффект Яна–Теллера 2-го порядка) [13]. Он заключается в сильном искажении лигандного окружения иона Pb^{2+} , движущей силой которого является снижение адиабатической потенциальной энергии (APES) разрыхляющей $6s$ орбитали свинца за счет ее смешения с вакантной $6p$ орбиталью (рис. 5). Однако такое смешение запрещено по симметрии в O_h и T_d окружении. Поэтому происходит искажение правильных октаэдров с понижением симметрии и образование так называемой стереоактивной неподеленной электронной пары. При этом

разрыхляющая $6s$ орбиталь приближается по энергии к $6p$ связывающей орбитали, стабилизируя соединение за счет дальнейшего смешения.

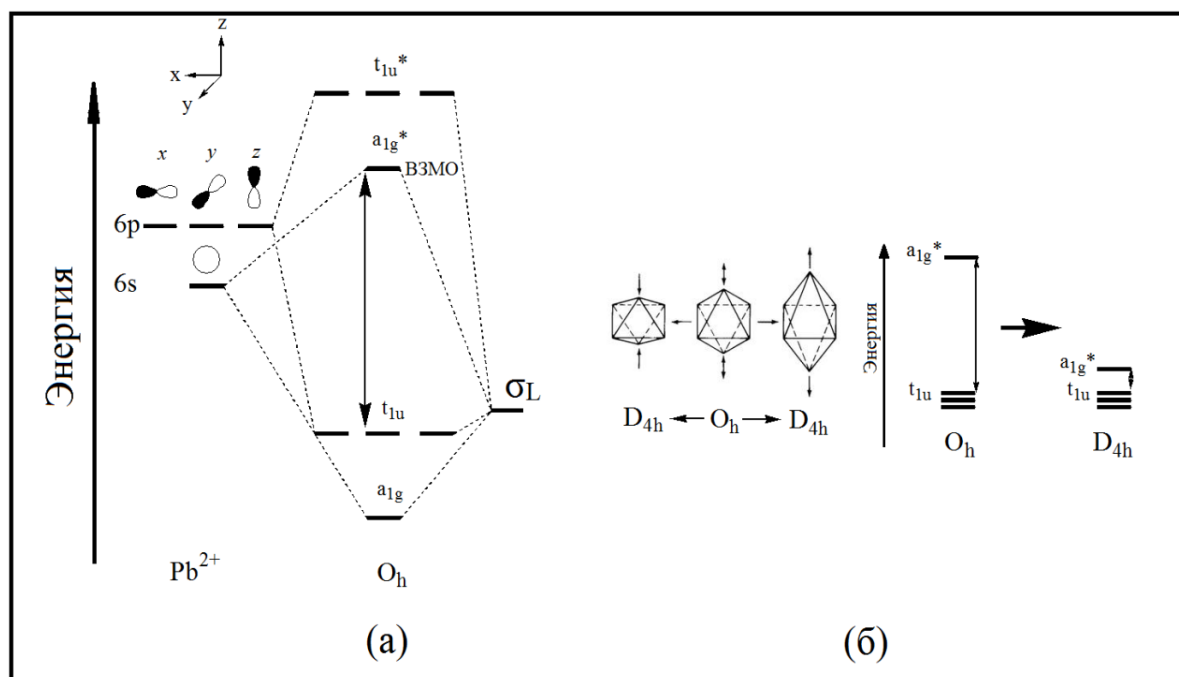


Рис. 6. (а) Диаграмма МО октаэдрического иона $[\text{PbO}_6]^{4-}$, (б) влияние псевдоэффекта Яна-Теллера на симметрию лигандного окружения и энергию молекулярных орбиталей.

В работе [3] приводится подробное описание особенностей структуры соединения $\text{Pb}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$. Авторами была обнаружена сверхструктура, которая приводит к значительно более сложному беспорядку, чем в классификации представленной ранее. Данная сверхструктура может быть выявлена лишь путем просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), в то время как методы рентгенографии не регистрируют никаких сигналов, которые можно было бы отнести к данному феномену. Упорядоченная структура, наблюдаемая методом ТЕМ, образована небольшими сдвоенными доменами, как показано на рис.6. Данные области настолько малы, что это не позволяет зафиксировать сверхструктуру методом рентгенографии, так как данный метод регистрирует только рефлексы подрешетки. Электронная микроскопия не выявила никаких отклонений от кубической симметрии. С другой

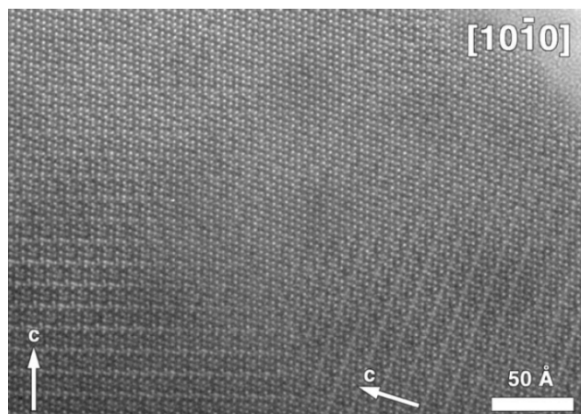


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения соединения $\text{Pb}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ (белые точки соответствуют проекциям колонн наиболее легких атомов, расположенных между катионами Pb и V, изображенных на рисунке, как темные области).

стороны, при рассмотрении первой координационной сферы атома ванадия методом монокристаллической рентгенографии, выявляется упорядочивание между Pb^{2+} и V^{3+} . Существование упорядочивания, однако, является предположительным и исходит из большой разницы ионных радиусов Pb^{2+} (1.32 Å) и V^{3+} (0.78 Å) ($r_{\text{Pb}} : r_{\text{V}} = 1.69$), которая значительно больше, чем для остальных эвлитиноподобных соединений ($\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3 - r_{\text{Sr}} : r_{\text{Bi}} = 1.12$; $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3 - r_{\text{Ba}} : r_{\text{Y}} = 1.50$).

1.3. Свойства соединений со структурой эвлитина

Большая часть исследований соединений со структурой эвлитина выполнена на сложных силикатах, фосфатах и ванадатах переменного катионного состава (табл. 3).

Таблица 3. Рентгенографические характеристики некоторых разноанионных соединений со структурой эвлитина

Соединение	Пр. гр.	Z	a , Å	α , град	Ссылки
$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	4	10.3000	90	[21]
$\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	4	10.5036	90	[24]
$\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	$I \bar{4} 3d$	4	10.4450	90	[29]
$\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{CrO}_4$	$I \bar{4} 3d$	4	10.5390	90	[32]
$\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	4	10.7490	90	[34]

Модификации элементного состава минерала эвпитина приводят к появлению свойств, позволяющих использовать полученные вещества в различных отраслях науки и производства.

В настоящее время огромное значение играют материалы LTCC на основе силикатов висмута (Low Temperature Co-fired Ceramic – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика). Среди основных преимуществ и особенностей LTCC технологии выделяют отличные электрические характеристики, превосходную механическую стабильность и сохранение линейных размеров, низкий КТЛР, хорошую теплопроводность, возможность 3D интеграции (встраивание дополнительных компонентов в полости, отверстия и ограничители). Технология LTCC доказала свою надежность и экономическую эффективность в широком спектре СВЧ электроники.

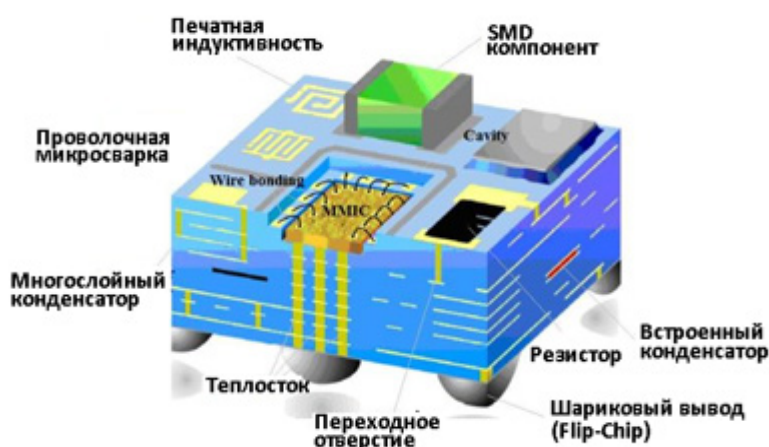


Рис. 8. Плата, изготовленная по технологии LTCC.

Благодаря особенностям, перечисленным выше, LTCC технология нашла широкое применение в создании многослойных плат для высокочастотных электронных приборов, корпусов микросхем, фотокатализаторах и оптических блоках, а также выступает в качестве альтернативы многослойным печатным платам из высокотемпературной керамики. Таким образом, в настоящее время различные устройства на основе LTCC успешно применяются в автомобильной, потребительской

электронике, телекоммуникациях, спутниковых системах и в военных изделиях.

В работе [15] приготовлены твердофазным синтезом и изучены термические и диэлектрические свойства силикатов висмута и редкоземельных металлов $\text{Bi}_{3.9}\text{RE}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$ (BRESO), где RE = Yb, Tm, Er, Gd, Sm, Nd, Pr. Образцы получены путем смешения стехиометрических количеств оксидов РЗЭ (Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11}), висмута (Bi_2O_3) и кремния (SiO_2) и последующим отжигом при температуре 850°C в течении 4 часов. Для получения керамических материалов порошки веществ перемешивали в шаровых мельницах в течение 48 часов с использованием этилового спирта в качестве среды для измельчения. В дальнейшем добавляли 5% (масс.) поливинилового спирта в качестве связки и прессовали вещества в цилиндрические диски различных размеров для измерения микроволновых диэлектрических свойств, коэффициентов линейного теплового расширения и теплопроводности. Диски отжигали при температуре 900°C в течении 8–12 часов в воздушной атмосфере. Полученные вещества были охарактеризованы методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Методом полнопрофильного анализа Ритвельда уточнены кристаллические структуры всех соединений. Структура соединения $\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$ состоит из SiO_4 -тетраэдров и BiO_6 -октаэдров с общими ребрами. Длина связи Si–O составила 1.612 \AA , что соответствует средней длине связи в ортосиликатах. Для связей Bi/Nd–O характерны два типа длин связей, три коротких (2.180 \AA) и три длинных (2.589 \AA), образующих искаженные октаэдры. Авторы полагают, что искажение октаэдров возникает вследствие наличия $6s^2$ электрона на внешней орбитали иона висмута. Параметры ячейки соединений BRESO представлены в таблице 4.

Таблица 4. Параметр ячейки a соединений группы BRESO

Соединение	a , Å
$\text{Bi}_{3.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2776(2)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Tm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2788(2)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Er}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2790(2)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2833(1)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2837(1)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2843(1)
$\text{Bi}_{3.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	10.2851(1)

Результаты исследования микроволновых диэлектрических свойств соединений группы BRESO представлены вместе с условиями спекания образцов в табл. 5. Все образцы, замещенные РЗЭ, имеют одинаковые температуры спекания, равные температуре спекания исходного незамещенного силиката висмута (900°C в течении 8 часов). Все материалы обладают достаточно высокой плотностью. Значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r изменяются в интервале от 15.5 до 16.3. Величины добротности $Q_u \times f$ соединений $\text{Bi}_{3.9}\text{Tm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{3.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$ оказываются лучше по сравнению с $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. Значения температурного коэффициента резонансной частоты τ_f для силикатов, содержащих РЗЭ, изменяются от -84 до -74 ppm/ $^\circ\text{C}$, температурного коэффициента диэлектрической проницаемости τ_ϵ от 147 до 167 ppm/ $^\circ\text{C}$. Исследования теплопроводности показали уменьшение величины теплопроводности при переходе от соединений с меньшим ионным радиусом лантаноида к большему. Исключением является соединение с Nd. Изменения являются практически линейными. Более высокая теплопроводность соединения $\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$ является результатом большего размера зерен, что приводит к уменьшению граничной области зерен. Средние значения коэффициентов теплового расширения для всех веществ ряда BRESO колеблются в интервале от $6.35 \cdot 10^{-6}$ до $6.84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 5. Микроволновые диэлектрические свойства соединений $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{3.9}\text{RE}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$

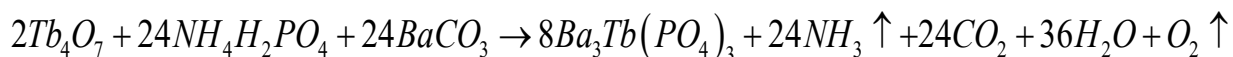
Соединение	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, % (± 1)	ϵ_r (измеренные, $\pm 1\%$)	ϵ_r (с учетом пористости)	$Q_u \times f$, ГГц ($\pm 2\%$)	τ_f , ppm/ $^\circ\text{C}$ ($\pm 2\%$)	τ_ϵ , ppm/ $^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	900	94	14.5	15.8	20500	-73	131
$\text{Bi}_{3.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	95	14.9	16.0	19000	-84	167
$\text{Bi}_{3.9}\text{Tm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	93	14.0	15.5	22600	-84	156
$\text{Bi}_{3.9}\text{Er}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	95	14.9	16	19500	-74	147
$\text{Bi}_{3.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	91	14.3	16.3	18200	-74	149
$\text{Bi}_{3.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	93	14.4	15.9	24100	-83	164
$\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	92	14.2	15.9	20000	-82	166
$\text{Bi}_{3.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{SiO}_4)_3$	900	92	14.0	15.7	19900	-77	154

ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость; Q_u – ненагруженная (собственная) добротность; f – резонансная частота; τ – температурный коэффициент (индекс f – для частоты, ϵ – для диэлектрической проницаемости).

КТЛР для силикатов висмута замещенных РЗЭ оказывается ниже, чем для незамещенного силиката висмута ($7.09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Широкое применение в лазерной и светодиодной технологии нашли лантаноидные фосфаты структурного типа эвлитина, за счет их особенных магнитных и магнито-оптических свойств. Данные фосфаты находят применение в виде оптических изоляторов Фарадея (FIS), являющихся необходимыми компонентами в современных лазерах, предотвращающими обратные отражения в направлении компонентов лазерной установки и способствующие устранению паразитических осцилляций в усилительной системе лазеров или нестабильностей частот в лазерных диодах [16]. В качестве основного рабочего элемента FIS выступает 45° ротатор Фарадея, магнито-оптические свойства которого определяют эффективность FIS [17]. Гранат следующего состава $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) характеризуется высокой прозрачностью в ИК диапазоне ($1.2\text{--}1.5 \mu\text{m}$) [18], низкой намагниченностью насыщения и большим углом фарадеевского вращения и является стандартным материалом при производстве FIS. Однако использование YIG-граната в современных оптических телекоммуникациях, работающих в видимом диапазоне длин волн [19-21] нецелесообразно, в силу его слабой прозрачности в данном диапазоне длин волн. В работе [22] был выращен монокристалл $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ методом медленного охлаждения из расплава и методом Чохральского с целью изучения магнито-оптических свойств данного вещества. Авторы полагают, что за счет наличия $4f \rightarrow 4f5d$ перехода у Tb^{3+} данное вещество обладает парамагнитным поведением Кюри-Вейсса [23] и наибольшим фарадеевским вращением [24], а матрица на основе эвлитина является удобной при работе с лазерными технологиями [25-27]. Таким образом, данный материал может служить отличным изолятором Фарадея. Методом РСА была установлена структура полученного кристалла (куб. синг., пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a = 10.4484(12) \text{ \AA}$, $V = 1140.6(2) \text{ \AA}^3$). Твердость кристалла составила 5.5 по шкале Мооса. Для выращивания монокристалла на первом этапе исходные реагенты (BaCO_3 ,

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Tb_4O_7) смешивали в стехиометрических соотношениях исходя из предложенного уравнения химической реакции:



Также в реакционную смесь добавляли 1.5% (мол.) избыток P_2O_5 для компенсации его при испарении в процессе роста кристалла. Затем смесь диспергировали в алюминиевой ступке в присутствии этилового спирта, после чего измельченный порошок прессовали в цилиндрические диски, которые затем отжигали в воздушной атмосфере при 900°C в течении 12 часов. На следующей стадии, отожжённые диски диспергировали в ступке и вновь после операции прессования отжигали при температуре 980°C в течении 23 часов. Чистота образцов подтверждалась методом РФА. Монокристаллы выращивали путем охлаждения расплава (температура плавления 1650°C) в иридиевом тигле в атмосфере азота. Контролируемое охлаждение начинали при температуре 1390°C со скоростью $2\text{--}10^\circ\text{C}/\text{ч}$ ($2^\circ\text{C}/\text{ч}$ в течении 20 часов, $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ в течении 20 часов, $10^\circ\text{C}/\text{час}$ в течении 12 часов). Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры производилось со скоростью $60^\circ\text{C}/\text{час}$. Результаты РФА подтвердили наличие единственной эвлитиновой фазы. Для выращивания монокристалла по методу Чохральского исходные реагенты расплавляли в иридиевом тигле в радиочастотной печи в защитной атмосфере азота. Затравочный кристалл, с ориентацией $\langle 001 \rangle$, полученный из кристалла, выращенного предыдущим методом, был погружен в расплав и затем медленно вытягивался из него. Скорость вытягивания кристалла составляла $1.0\text{--}2.0$ мм/ч, скорость вращения $12\text{--}16$ об/мин. Размер выращенного кристалла составил $\text{Ø}20 \times 25$ мм. Структура полученных соединений представляет собой трехмерную упаковку анионных тетраэдров PO_4 и (Tb/Ba)-октаэдров. Примечательно, что все PO_4 -тетраэдры независимы друг от друга, в то время как (Tb/Ba)-октаэдры соединены по ребрам и образуют трехмерный каркас (рис. 9).

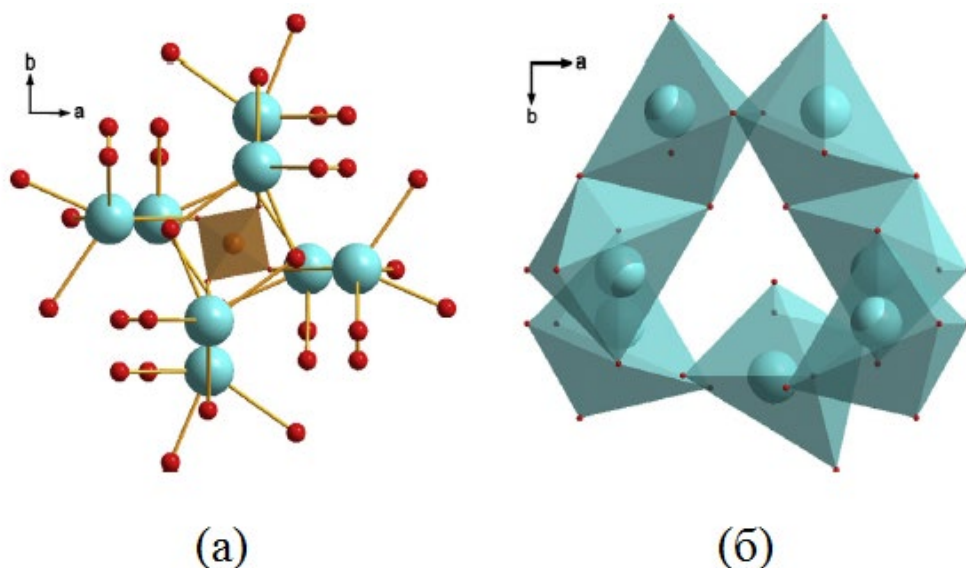


Рис. 9. Фрагмент структуры $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$. (а) – изолированные $[\text{PO}_4]^{3-}$ -тетраэдры, (б) – Tb/Ba-октаэдры, соединенные общими ребрами.

Исходя из полученных авторами спектров пропускания для кристаллов, полученных методами охлаждения из расплава и методом Чохральского, оба монокристалла прозрачны в широкой области от 400 до 1400 нм, за исключением острого пика абсорбции, наблюдаемого при 486 нм. Поглощение излучения данной длины волны объясняется переходом ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ иона Tb^{3+} для структурного типа эвлитина [28]. Исходя из температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в температурном интервале 2–200 К $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ демонстрирует парамагнитное поведение вплоть до 2 К. Магнито-оптические исследования показали обратную зависимость между длиной волны и углом Фарадея. Таким образом, чем короче длина волны, тем больше угол вращения Фарадея. Значения постоянной Верде составили -65 рад/Тс·м (при 532 нм), -47 рад/Тс·м (при 633 нм), -16 рад/Тс·м (при 1064 нм).

Работы по исследованию соединений со структурой эвлитина показали, что они являются весьма перспективными матрицами для твердотельных люминофоров, так как особенности в структуре этих веществ, а именно экранирование катионов крупными анионными группировками, позволяют ослабить эффект концентрационного тушения люминесценции [29-31]. В

последнее время активно ведутся разработки фосфор-конверсионных светодиодов, в том числе белого света (pc-WLED), в основу которых положено использование неорганических твердотельных люминофоров. К данным веществам, как правило, предъявляются различные требования, обусловленные условиями эксплуатации материалов, полученных на основе люминесцирующих веществ. Такими требованиями являются: подходящие координаты хроматичности CIE (Commission Internationale de l'Éclairage color coordinates), высокая интенсивность излучения, химическая и термическая устойчивость вещества-люминофора и другие. В работе [32] приводится описание методики синтеза соединений ряда $\text{Sr}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ и характеристика их оптических свойств. Синтез проведен путем твердофазной реакции, для которой в стехиометрических количествах были взяты следующие исходные реагенты: SrCO_3 , La_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Eu_2O_3 . Окончательная температура синтеза составила 1300°C , при которой образцы выдерживались в течении 3 часов. Чистота фазового состава подтверждена методом РФА. Рентгенограммы полученных образцов соответствовали структурному типу минерала эвлитина (куб. синг., пр. гр. $I\bar{4}3d$). В качестве аналога для определения эвлитиновой фазы был выбран $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. При увеличении содержания ионов европия наблюдалось уменьшение параметра элементарной ячейки a , что может свидетельствовать о замещении ионов La^{3+} ($r = 1.19 \text{ \AA}$, КЧ = 6) ионами Eu^{3+} ($r = 0.947 \text{ \AA}$, КЧ = 6). Эмиссионные спектры соединений ряда $\text{Sr}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ содержали пики эмиссии, которые могут быть отнесены к переходам между 5D_0 и 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в ионе Eu^{3+} . Пик, соответствующий оранжевой эмиссии (579–591 нм) относится к $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходам. Превалирующая красная эмиссия (613 нм) вызывается переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. В работе [33] сообщается, что электрон-дипольный переход (ED transition) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ является суперчувствительным к симметрии кристаллографической позиции, занимаемой атомом, в то время, как магнитно-дипольный переход (MD

transition) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ не является таковым. Исходя из этих данных, авторами [32] был предложен метод по определению симметрии координационного окружения Eu^{3+} . Для этого авторы ввели характеристику R , являющуюся отношением интенсивности ED перехода к таковой MD перехода. Очевидно, что низкая симметрия приводит к значениям R больше единицы. В случае высокой симметрии значение R должно быть в пределах от 0 до 1. Интенсивности были рассчитаны путем нахождения площадей под пиками 606–640 нм и 580–605 нм соответственно. Для состава $\text{Sr}_3\text{La}_{0.2}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ значение R составило 2.445. Следовательно, Eu^{3+} занимает позиции с отсутствием инверсионной симметрии. Все магнитно-дипольные и электрон-дипольные переходы в случае $4f$ конфигурации являются слабыми, так как они запрещены по спину и четности. Однако запреты, продиктованные правилами отбора, частично снимаются за счет спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Следовательно, красные люминофоры, активированные ионами Eu^{3+} , для светодиодных технологий должны быть значительно допированы для усиления поглощения и эмиссии [34]. Эмиссионные спектры ($\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм) для ряда соединений $\text{Sr}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ представлены на рис. 10. Критическая концентрация ионов Eu^{3+} , при превышении которой возникает тушение люминесценции, $x = 0.8$. Особенности структуры эвлитина позволяют достигать высоких критических концентрации тушения. Дело в том, что ионы Eu^{3+} , допированные в позиции ионов La^{3+} , разделены крупными анионными группировками PO_4 , что уменьшает вероятность затухания люминесценции. В данной работе также приводятся результаты тестирования светодиодных элементов, в основу которых был взят фосфат $\text{Sr}_3\text{La}_{0.2}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$. На рис. 10 представлены спектры красного фосфор-конверсионного светодиода и оригинального около-ультрафиолетового светодиода (NUV LED) без люминофора. Сравнивая два спектра, авторы приходят к выводу, что InGaN чип дает излучение с длиной волны 395 нм, которое поглощается

люминофором состава $\text{Sr}_3\text{La}_{0.2}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ и преобразуется в красный свет, с координатами хроматичности CIE (0.5764, 0.2962) (рис. 12).

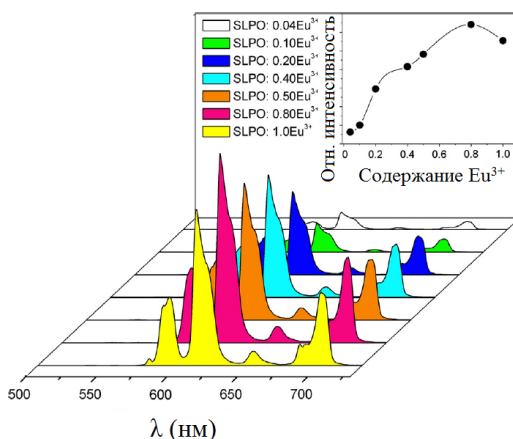


Рис. 10. Фотолюминесцентные спектры соединений ряда $\text{Sr}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ (внутренний рисунок – отношение между содержанием Eu^{3+} и интегрированной эмиссионной интенсивности).

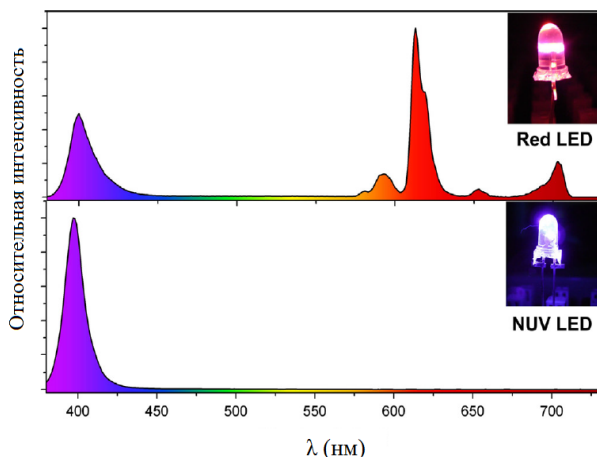


Рис. 11. Электролюминесцентные спектры красного светодиода с конверсионным люминофором $\text{Sr}_3\text{La}_{0.2}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ и оригинальный около-ультрафиолетовый светодиод с чипом на основе InGaN.

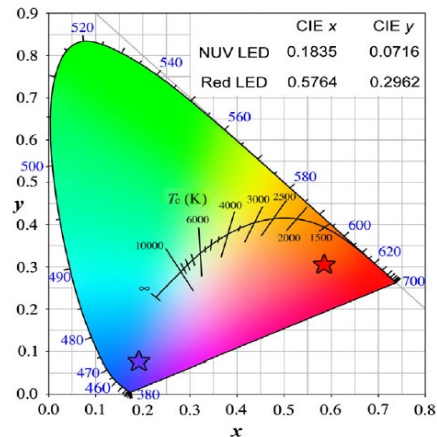


Рис. 12. Координаты хроматичности CIE (фиолетовая звезда соответствует координатам NUV LED, красная – RED LED)

В работе [35] описывается синтез и изучение системы $\text{Ba}_3\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.20$), как потенциального люминофора для светодиодов белого цвета. Образцы были синтезированы твердофазной реакцией. В качестве исходных реагентов выступали оксиды иттрия и диспрозия в степени окисления +3, дигидрофосфат аммония и карбонат бария. Все вещества были взяты в соответствии со стехиометрией химической реакции. Смесь исходных реагентов, предварительно

измельченная в агатовой ступке, была подвергнута термообработке при 1100°C в течении 2 часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры и диспергирования в ступке, образцы подвергались термообработке при температуре 1400°C в течении 6 часов. Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА. Соединение $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ имеет структуру эвлитина с параметрами ячейки $a = 10.4655 \text{ \AA}$ и $V = 1146.25 \text{ \AA}^3$. Ионы Y^{3+} занимают неинверсионные centrosymmetric позиции. Исходя из размерного фактора катионов и степени окисления, авторы полагают, что ионы Dy^{3+} (0.91 Å) замещают ионы Y^{3+} , так как они обладают одинаковой степенью окисления и схожими ионными радиусами [26-37]. На рисунке 13 приведены спектры возбуждения и эмиссии соединения $\text{Ba}_3\text{Y}_{0.92}(\text{PO}_4)_3:0.08\text{Dy}^{3+}$.

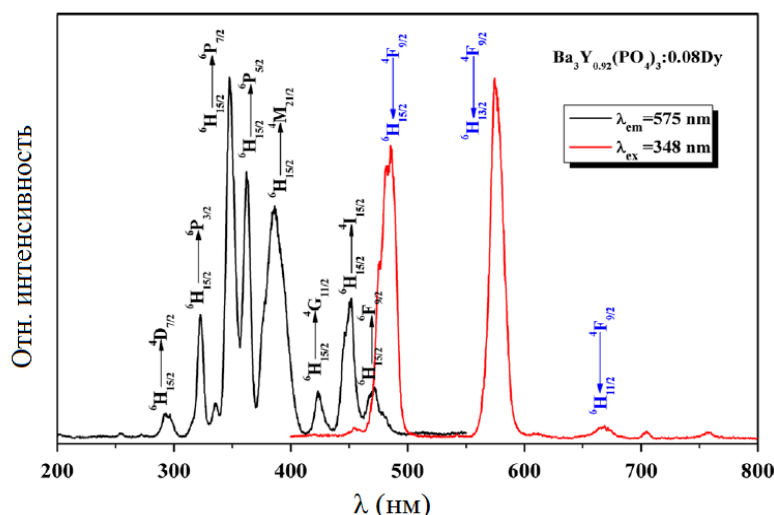


Рис. 13. Спектры возбуждения и эмиссии соединения $\text{Ba}_3\text{Y}_{0.92}(\text{PO}_4)_3:0.08\text{Dy}^{3+}$.

Эмиссионный спектр содержит два ярко выраженных пика с длинами волн 486 и 575 нм и слабый пик при 668 нм, наблюдаемые при возбуждении излучением с длиной волны 348 нм. Данные пики соответствуют магнитно-дипольному переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и электрон-дипольным переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Спектр возбуждения характеризуется переходами ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4M_{21/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^6F_{9/2}$ при 293, 323, 347, 362, 386, 423, 452 и 472 нм, соответственно, наблюдаемыми под

воздействием $\lambda_{em} = 575$ нм. Исходя из работ [38, 39], магнитно-дипольный переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ сильнее, чем электрон-дипольный переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, в случае, когда ионы Dy^{3+} , расположены в высокосимметричном окружении. В данной работе желтая эмиссия (575 нм) немного интенсивнее, чем голубая эмиссия (486 нм), что свидетельствует о нахождении ионов Dy^{3+} в несимметричном окружении лигандов, что подтверждается структурным анализом. Критическая концентрация тушения для ионов диспрозия составила 8% (мол.). При превышении данного значения происходит заметное снижение интенсивности люминесценции. Координаты хроматичности были определены для соединения $Ba_3Y(PO_4)_3:Dy^{3+}$, используя откалиброванный спектр эмиссии соединения и стандарт хроматичности CIE 1931. Диаграмма хроматичности для данного соединения представлена на рисунке 14 (возбуждение излучением с $\lambda_{ex} = 348$ нм). Координаты хроматичности составили (0.3475, 0.3815). Данные координаты очень близки к энергетически эквивалентной точке (0.33, 0.33), что соответствует идеальному белому цвету. Таким образом, соединение $Ba_3Y(PO_4)_3:Dy^{3+}$ может использоваться в качестве люминофора в однокомпонентных светодиодах белого света.

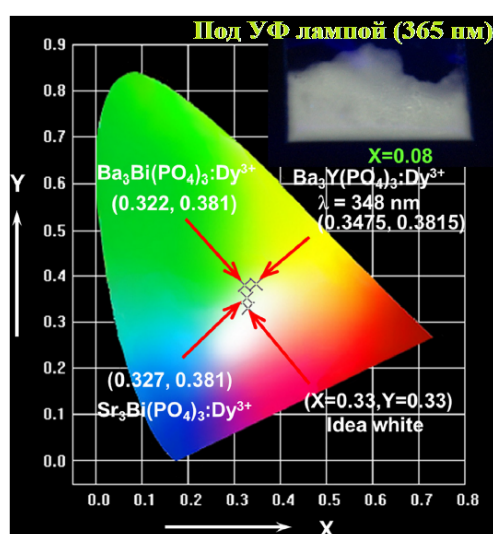


Рис. 14. Координаты хроматичности CIE.

Таким образом, становится понятно, что точкой интереса химиков, а также физиков является изучение особенностей структуры и свойств соединений со структурой эвлитина с варьируемым катионным составом. Работ по изучению соединений с замещением анионной части значительно меньше. Последние работы по изучению смешанных эвлитиноподобных сульфат-фосфатов датируются 1996 годом [40]. Однако следует отметить, что изучение свойств смешанных соединений данной структуры является важной задачей, решая которую возможно добиться лучших показателей оптических и термических свойств. Более того, изучение смешанных соединений позволяет выявить полезные корреляции между составом, структурой и свойствами всего семейства соединений типа эвлитина.

Среди керамических материалов с заданными свойствами можно выделить кристаллические материалы со структурами природных минералов, устойчивость которых к действию разрушающих факторов (физические поля, химические системы) подтверждена «природным опытом», в частности, ортофосфатов со структурой минерала эвлитина.

Превращение токсичных отходов ядерных технологий в экологически устойчивые формы с включением их в кристаллические однофазные продукты является наиболее перспективным подходом, обеспечивающим высокий барьер безопасности при изоляции их от биосферы.

Радиоактивные отходы, как правило, имеют сложные составы, поэтому структуры, в которых возможной является реализация широкого изоморфизма катионов и анионов, являются особенно благоприятными для таких целей. При этом образующиеся соединения и твердые растворы должны сохранять стабильность под воздействием разрушающих факторов природного и техногенного характера.

Фосфаты со структурой эвлитина перспективны в качестве матриц для иммобилизации катионов редкоземельных элементов. Из литературных данных [41] известно, что Ln^{3+} в структуре эвлитина обладают низкими скоростями выщелачивания от 10^{-5} до 10^{-6} г/(м²*сут) (рис. 15).

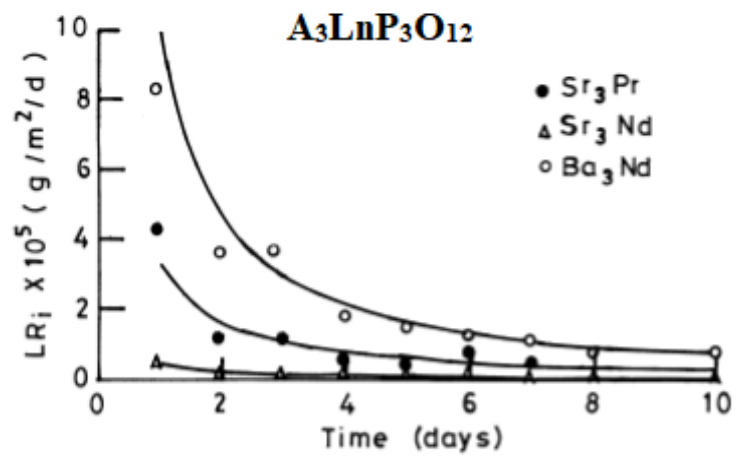
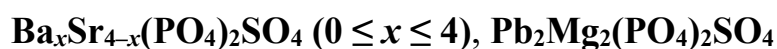


Рис. 15. Скорость выщелачивания $A_3LnP_3O_{12}$

2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Объекты исследования

В работе впервые синтезированы и изучены с применением рентгенографии, ИК-спектроскопического, микрозондового и дифференциально-термического анализов смешанные сульфат-фосфаты и фосфаты:



2.2. Синтез соединений

2.2.1. Сульфат-фосфаты со структурой эвлитина

Синтез соединений $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ (A = K, Rb, Cs), $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$, $Ba_xSr_{4-x}(PO_4)_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 4$), $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$ со структурой эвлитина проводился комбинированным методом. Исходными реагентами для синтеза служили реактивы марки “х.ч.”: $NaNO_3$, KCl , $RbCl$, $CsCl$, $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $SrCl_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, H_3PO_4 и H_2SO_4 .

Для получения $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ (A = K, Rb, Cs), на первом этапе навески оксида европия (III) растворяли в азотной кислоте при нагревании до полного растворения. Затем сливали стехиометрические количества солей при постоянном перемешивании. В последнюю очередь добавляли раствор серной и фосфорной кислоты (рис. 16).

Образцы высушивались и в дальнейшем подвергались термообработке. Синтез остальных соединений со структурой эвлитина аналогичен описанному выше методу, за исключением первого шага (растворения оксида в азотной кислоте). Окончательные температуры синтеза для соединений $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ (A = K, Rb, Cs), $Ba_4(PO_4)_2SO_4$, $Ba_3Sr(PO_4)_2SO_4$, $Sr_4(PO_4)_2SO_4$, составили $1150^\circ C$, для $Ba_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$ и $BaSr_3(PO_4)_2SO_4$ – $1100^\circ C$, $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ – $850^\circ C$, $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$ – $700^\circ C$.

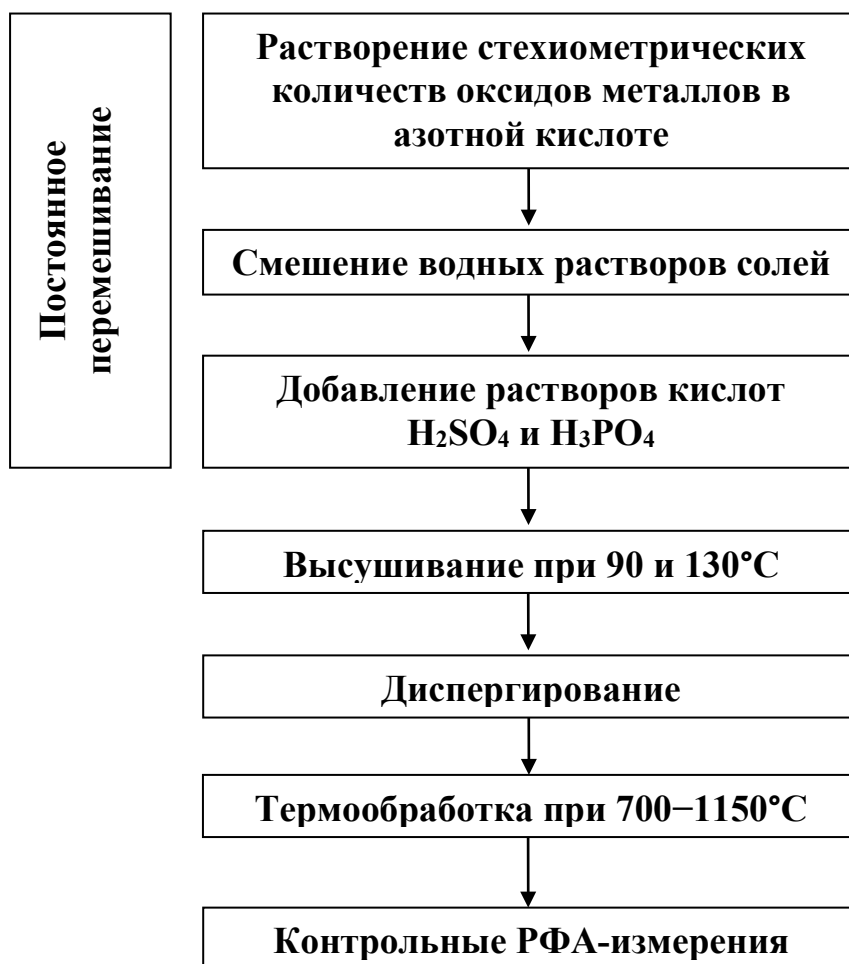


Рис. 16. Схема синтеза сульфат-фосфатов со структурой эвлитина.

2.2.2 Фосфаты со структурой эвлитина

Поликристаллические фосфаты $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Nd, Eu, Gd$) с $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ получены методом совместного осаждения солей из водного раствора с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации «х. ч.»: KCl , $Sr(NO_3)_2$, Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 и $NH_4H_2PO_4$. Оксиды предварительно растворяли в азотной кислоте, соли – в дистиллированной воде. Затем смешивали в стехиометрических количествах водные растворы реагентов. Далее реакционные смеси сушили при $90–130^\circ C$ и подвергали ступенчатой термообработке на воздухе при $600–1200^\circ C$ не менее 20 часов на каждой стадии. После каждого этапа изотермического обжига образцы диспергировали для обеспечения гомогенизации смесей, и проводили

рентгенофазовый анализ. Синтезированные образцы $K_xSr_{12-2x}Nd_{4+x}(PO_4)_{12}$ представляли собой порошки фиолетового цвета, $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$ и $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$ – белого цвета. Окончательные температуры синтеза для фосфатов $Sr_3Eu(PO_4)_3$, $Sr_3Gd(PO_4)_3$, $Sr_3Gd(PO_4)_3$ составили $900^\circ C$, для остальных соединений – $1200^\circ C$.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ основан на дифракции рентгеновских лучей от плоских атомных сеток в кристалле. Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. Ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями в кристалле, при прохождении рентгеновских лучей через вещество возникает дифракционная картина.

Рентгенографическую съемку образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$), оснащенный температурной приставкой Anton Paar ТТК 450.

Из значений 2θ , отвечающих положению дифракционных максимумов на рентгенограммах, в соответствии с формулой Вульфа – Брегга $\lambda = 2d\sin\theta$ были определены межплоскостные расстояния d . Ошибки в вычислении межплоскостных расстояний рассчитывали по формуле $\Delta d/d = \Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta$. Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по 100-бальной шкале.

Индицирование дифрактограмм проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Параметры элементарных ячеек полученных соединений уточняли методом наименьших квадратов.

При обработке рентгенограмм использовали базы данных порошковой дифрактометрии PDF и Retrieve.

2.3.2 Метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда)

Данный метод позволяет проводить уточнение структуры соединения по данным порошковой дифрактометрии. В основе метода лежит расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий с учетом их асимметрии и фонового рассеивания рентгеновского излучения.

Параметры модели уточняли путем сближения рассчитанного профиля (теоретическая дифрактограмма) с экспериментальным во всех i -тых точках 2θ -пространства с помощью метода наименьших квадратов. Качество уточнения структуры оценивали визуально по рисунку, где изображены экспериментальные точки профиля и непрерывная кривая профиля, рассчитанная по модели, и количественно, по факторам достоверности.

Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ записывали в интервале углов 2θ 15° – 105° и экспозицией в точке 18 с. Обработку дифрактограмм и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [42] с использованием программы RIETAN-97 [43]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [44]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры соединений $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ соответственно.

2.3.3 Метод терморентгенографии

В этом методе измеряют зависимость изменения параметров решетки от температуры. Для его реализации нужно сравнительно малое количество вещества, и с его помощью можно проследить изменение структуры вещества при нагревании. Исследование теплового расширения осуществляли на том же дифрактометре с использованием температурной

приставки с дискретным режимом изменения температуры в интервале от -120 до 200°C с шагом 50°C с использованием температурной приставки Anton Paar ТТК 450. Охлаждение образцов проводили контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции $2\Theta = 10^{\circ}-60^{\circ}$, в качестве внешнего стандарта использовали Si.

2.3.4 ИК-спектроскопический анализ

При прохождении ИК излучения через вещество происходит поглощение излучения на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными частотами молекул или ионов. В результате интенсивность ИК-излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения. Обычно ИК спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν (волнового числа $\bar{\nu} = 1/\lambda$) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициент пропускания, коэффициент поглощения, оптическая плотность.

Спектры поглощения были записаны на спектрофотометре FTIR – 8400. Запись производилась в диапазоне волновых чисел $400-1400\text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре. Образцы были спрессованы в диски с использованием KBr в качестве матрицы.

Число полос поглощения в ИК спектре, их положение, ширина и форма, величина поглощения определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества и зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и др. Поэтому ИК спектры можно использовать с целью идентификации, качественного анализа химических соединений на наличие отдельных атомных группировок и выявления искажений в их кристаллической структуре.

2.3.5 Электронно-зондовый микроанализ

Для контроля химического состава и однородности образцов применяли электронно–зондовый микроанализ. В этом методе используется регистрация и анализ рентгеновского излучения, возникающего при облучении образца пучком электронов.

Существует два метода анализа спектров рентгеновского излучения: спектрометрия с дисперсией по длине волны и энергии. В основе обоих методов лежит зависимость энергии характеристического излучения от атомного номера элемента (закон Мозли).

Количественный анализ основан на сравнении интенсивности характеристического излучения содержащегося в образце элемента с интенсивностью излучения того же элемента в стандарте. При этом используются различные поправки, учитывающие эффективность выхода, условия регистрации, абсорбцию рентгеновского излучения и рентгеновскую флуоресценцию.

Контроль химического состава и однородности образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JSM-7600F с термополевой пушкой (катод Шоттки), оснащенным энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением, на ускоряющем напряжении 15 и 20 кВ. Результаты микронзондового анализа однофазных образцов показали однородность состава зерен и соответствие теоретическим значениям с учетом погрешности метода (не более 2 ат. %).

2.3.6 Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ

Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного (в представляющем интервале температур) материала, принятого в качестве эталона. Метод

позволяет регистрировать разность температур исследуемого вещества и эталона в функции времени или температуры. Метод термогравиметрии (ТГ) позволяет регистрировать массу вещества в зависимости от температуры при нагревании или охлаждении в заданной среде с регулируемой скоростью. Совмещенный метод ТГ–ДТА позволяет точно сопоставить кривые изменения массы образца при нагревании с определенными тепловыми эффектами.

Совмещенный анализ ТГ–ДТА образцов-прекурсоров, соответствующих стехиометрии сульфат-фосфатов, высушенных при 130°C, и однофазных сульфат-фосфатов проводили в атмосфере аргона с использованием термоанализатора Labsys TG–DTA/DSC в интервале температур 25–1000°C при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Фазообразование и строение сульфат-фосфатов $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$

Результаты предварительного теоретического прогноза максимально допустимой температуры синтеза для сульфат-фосфатов данного ряда выявили достаточно обширный температурный интервал, внутри которого можно проводить синтез без потери серы. Наименее устойчивым сульфатом, который может образоваться во время реакции синтеза является сульфат европия, температура разложения которого составляет 1600°C.

Температура синтеза определена методом изостатического нагревания с последующим рентгенофазовым анализом. Достижение температуры отжига, указанной на диаграмме (рис. 17), приводило к появлению на рентгенограммах рефлексов отражения, соответствующего однофазного кубического сульфат-фосфата со структурой эвлитина. Рентгенограммы образцов, отожжённых при температурах ниже 1050°C, содержали рефлексы, характерные для интермедиатов реакции (простые сульфаты и фосфаты).

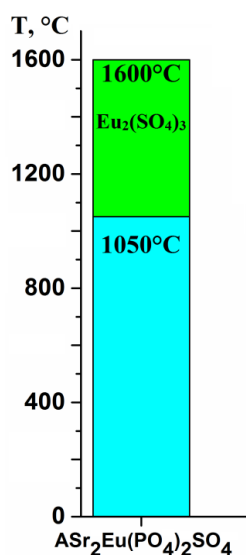


Рис. 17. Температурная область синтеза $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ (A = K, Rb, Cs).

На рис. 18 приведены рентгенограммы синтезированных образцов ряда $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$. Все образцы кристаллизуются в структуре эвлитина (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $Z = 4$).

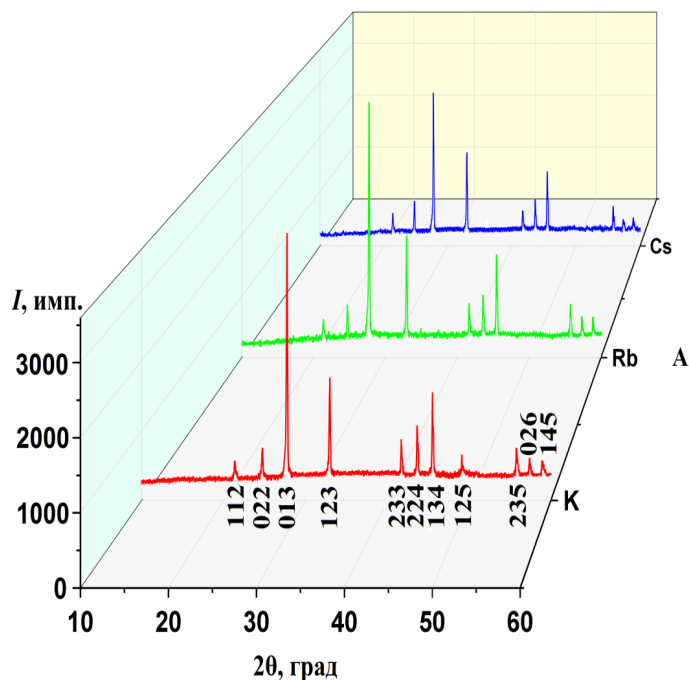


Рис. 18. Рентгенограммы сульфат-фосфатов $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ (A = K, Rb, Cs).

ИК-спектры полученных образцов представлены на рис. 19. В кубической элементарной ячейке (пр. гр. $I\bar{4}3d$, T_d^6) анионы $(\text{PO}_4)^{3-}/(\text{SO}_4)^{2-}$ занимают позиции с симметрией S_4 . Корреляция молекулярной симметрии иона (точечная группа T_d), позиционной симметрии S_4 и фактор группы T_d представлена в таблице 6.

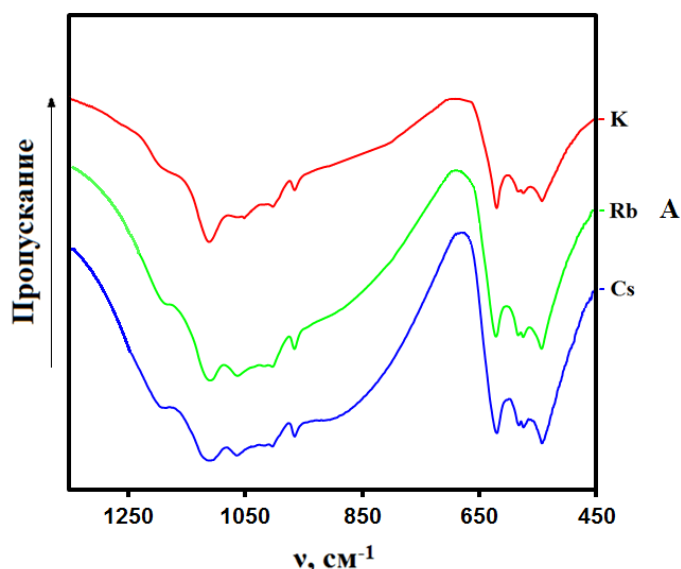


Рис. 19. ИК-спектры сульфат-фосфатов $\text{ASr}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Таблица 6. Корреляция между молекулярной симметрией тетраэдрического аниона $(\text{PO}_4)^{3-}/(\text{SO}_4)^{2-}$ и возможной симметрией позиции, занимаемой фосфором, серой.

Симметрия изолированного иона T_d	Позиционная симметрия S_4	Фактор группа T_d
$\nu_1 (A_1)$	$\rightarrow A$	$\rightarrow A_1(\text{RS}) + E(\text{RS}) + F_1(\text{ia})$
$\nu_2 (E)$	$\rightarrow A+B$ (R)	$\rightarrow A_1(\text{RS}) + A_2(\text{ia}) + 2E(\text{RS}) + F_1(\text{ia}) + F_2(\text{IR,RS})$
$\nu_3 (F_2)$	$\rightarrow B+E$ $(R) (T)$	$\rightarrow A_2(\text{ia}) + E(\text{RS}) + F_1(\text{ia}) + 2F_2(\text{IR,RS})$
$\nu_4 (F_2)$	$\rightarrow B+E$ $(T) (T,R)$ $(T) (T,R)$	$\rightarrow A_2(\text{ia}) + E(\text{RS}) + F_1(\text{ia}) + 2F_2(\text{IR,RS})$

Фактор-групповой анализ колебаний предсказывает два валентных колебания ($\nu_3 - 2F_2$) и три деформационных колебания ($\nu_2 - F_2$, $\nu_4 - 2F_2$), активных в ИК-спектре. Колебания в области волновых чисел от 880 до 1250 см^{-1} соответствуют валентным асимметричным колебаниям ν_3 , от 500 до 650 см^{-1} деформационным асимметричным колебаниям (рис. 19). Количество полос увеличивается за счет снятия вырождения колебаний.

3.2. Фазообразование и строение сульфат-фосфатов $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Исходя из рис. 20, наименее устойчивым промежуточным сульфатом при синтезе $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ является $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, что устанавливает температурный лимит по синтезу соединения около 700°C . Однако преднамеренный выбор стехиометрии вещества $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ с целью более сильного связывания серы в соединении за счет избытка катионов бария в устойчивый BaSO_4 позволяет повысить максимальную температуру синтеза. Однофазный образец сульфат-фосфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ со структурой эвлитина был получен при температуре 850°C .

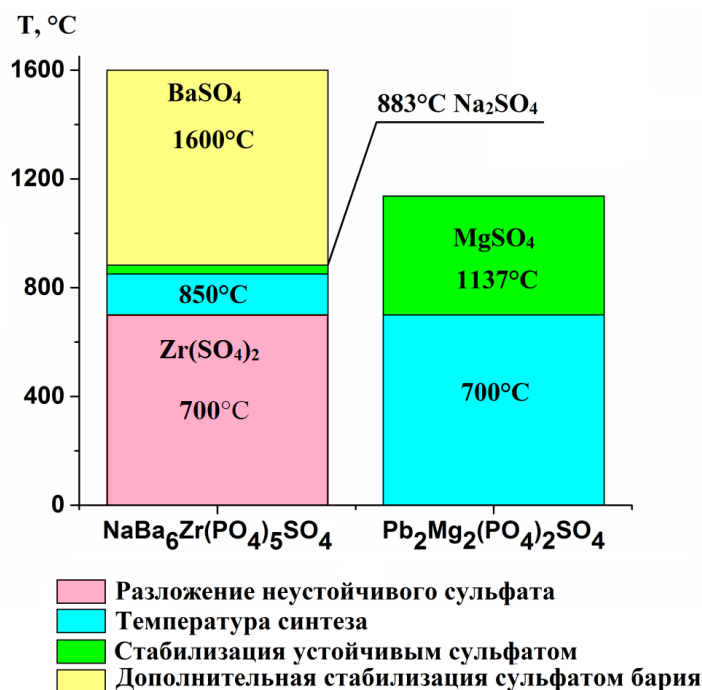
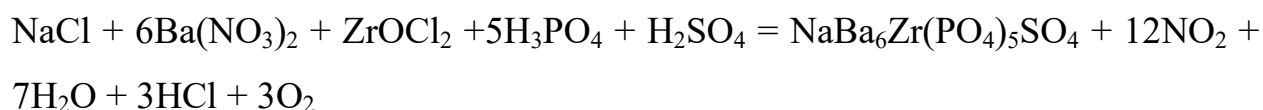


Рис. 20. Температурные области синтеза сульфат-фосфатов $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$.

Процессы, предшествующие образованию целевой фазы $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$, изучали методом совмещенного анализа ТГ–ДТА (рис. 21). На кривой ТГ можно выделить несколько ступеней потери массы. В интервале температур от 200 до 350°C наблюдается потеря массы, которой соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 310°C. Эта температурная область отвечает разложению исходных реагентов и образованию гидрофосфата циркония. В интервале 550–630°C потеря массы связана с твердофазной реакцией образования целевого продукта, ей соответствует эндотермический эффект с минимумом при 598°C. Целевая реакция:



сопровождается выделением диоксида азота, хлороводорода и воды. Эти данные согласуются с данными РФА по температурам образования и разложения химических соединений в твердой фазе.

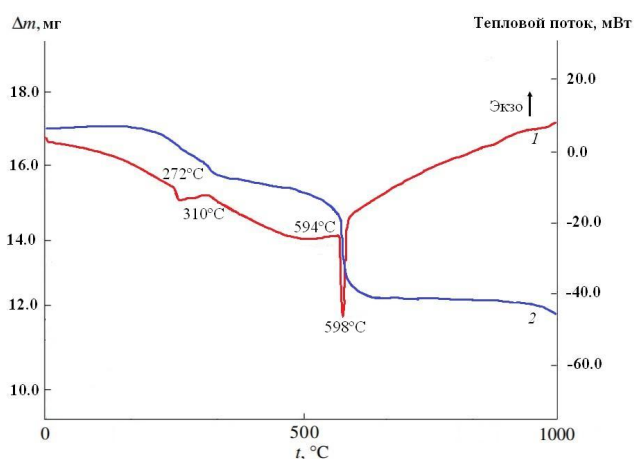


Рис. 21. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) реакционной смеси состава $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

Результаты электронной микроскопии и микронзондового анализа показали, что образец был гомогенным и представлял собой зерна различной формы. Изображение структуры образца позволяет сделать вывод, что размеры зерен колеблются от 1 до 6 мкм (рис. 22). Его состав отвечает

формуле $\text{Na}_{0.98(2)}\text{Ba}_{5.80(6)}\text{Zr}_{0.98(2)}\text{P}_{5.12(10)}\text{S}_{0.98(2)}\text{O}_{12}$ и соответствует теоретическому в пределах погрешности метода.

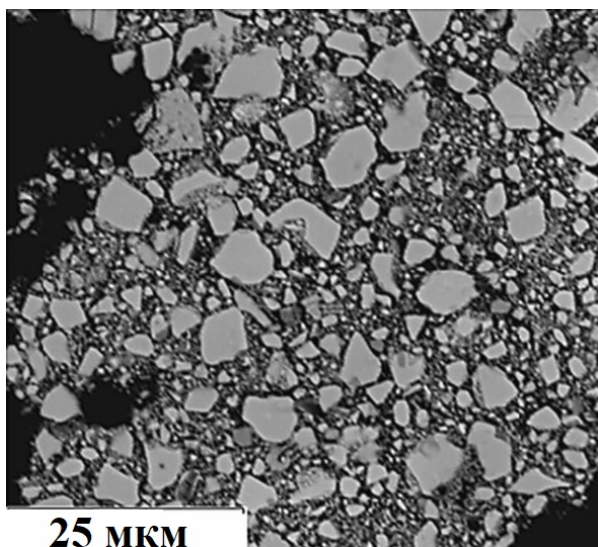


Рис. 22. Электронно-микроскопический снимок сульфат-фосфата $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

Температурная граница синтеза $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ устанавливалась по наименее устойчивому сульфату магния. Однако синтез соединения завершался при температуре значительно ниже лимитирующей. Данные ДТА (рис. 23) показывают, что образец начинает кристаллизоваться в структурном типе эвлитина уже при 650°C , а однофазный продукт получается при температуре 700°C .

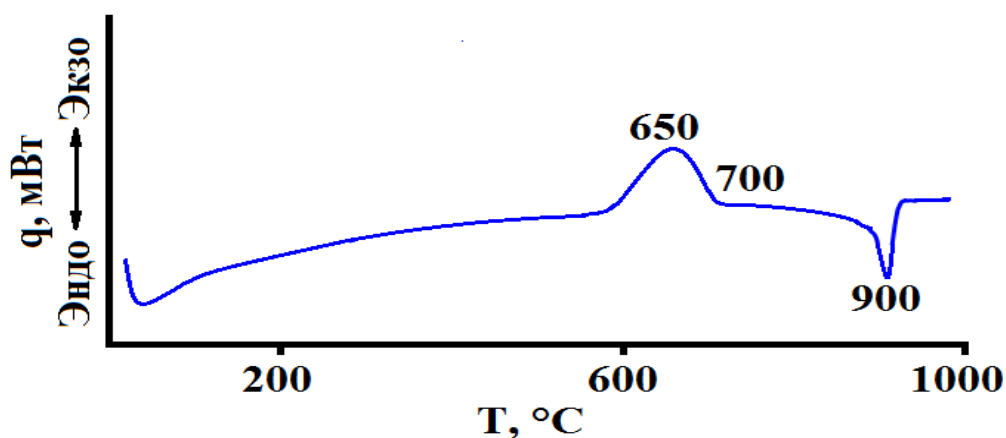


Рис. 23. Кривая ДТА реакционной смеси $\text{Pb}_2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{SO}_{12}$.

ИК-спектр синтезированных соединений (рис. 24) по положению и форме полос поглощения типичен для ортофосфатов, кристаллизующихся в

структурном типе эвлитина с пр. гр. $I\bar{4}3d$. Так как разница в степенях окисления и атомных массах фосфора и серы небольшая, а величины межатомных расстояний P–O и S–O при одинаковом КЧ близки, то значения частот колебаний этих связей и положение полос в спектре сульфат-фосфата совпадают. Полосы поглощения в области волновых чисел от 850 до 1200 см^{-1} отнесены к валентным асимметричным ν_{as} колебаниям тетраэдрических (фосфатного и сульфатного) ионов. Полосы в области 500–660 см^{-1} соответствуют деформационным асимметричным δ_{as} колебаниям иона (P,S)O₄.

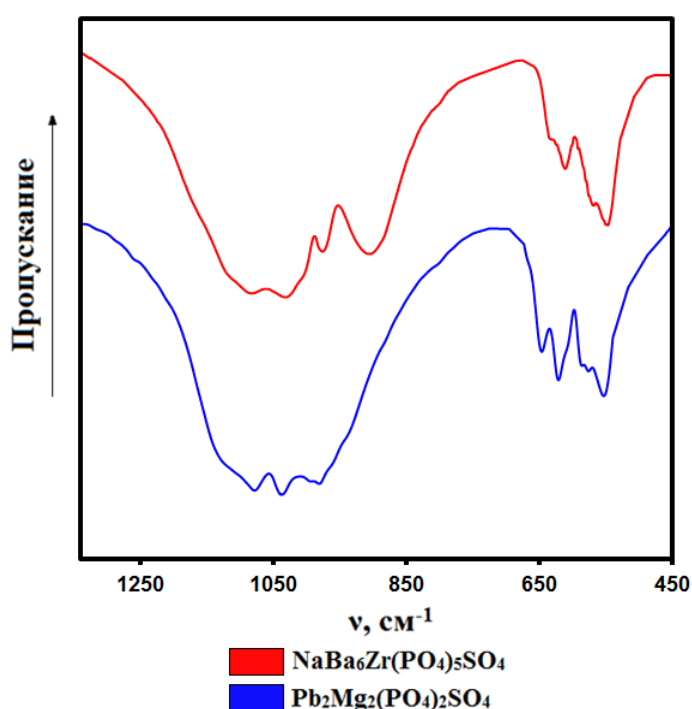


Рис. 24. ИК-спектры соединений $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$.

Кристаллическая структура $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ уточнена методом Ритвельда. На рис. 25 представлены их экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная дифрактограммы. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной дифрактограмм фосфат-сульфата. В качестве исходной модели для уточнения структуры использованы координаты атомов $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ [15]. Уточнение кристаллической структуры проводилось путем постепенного

добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 7. При уточнении полагали, что катионы Pb^{2+} и Mg^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Zr^{4+} заселяют октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16с. Атомы фосфора и серы заселяют тетраэдрически координированную позицию 12а.

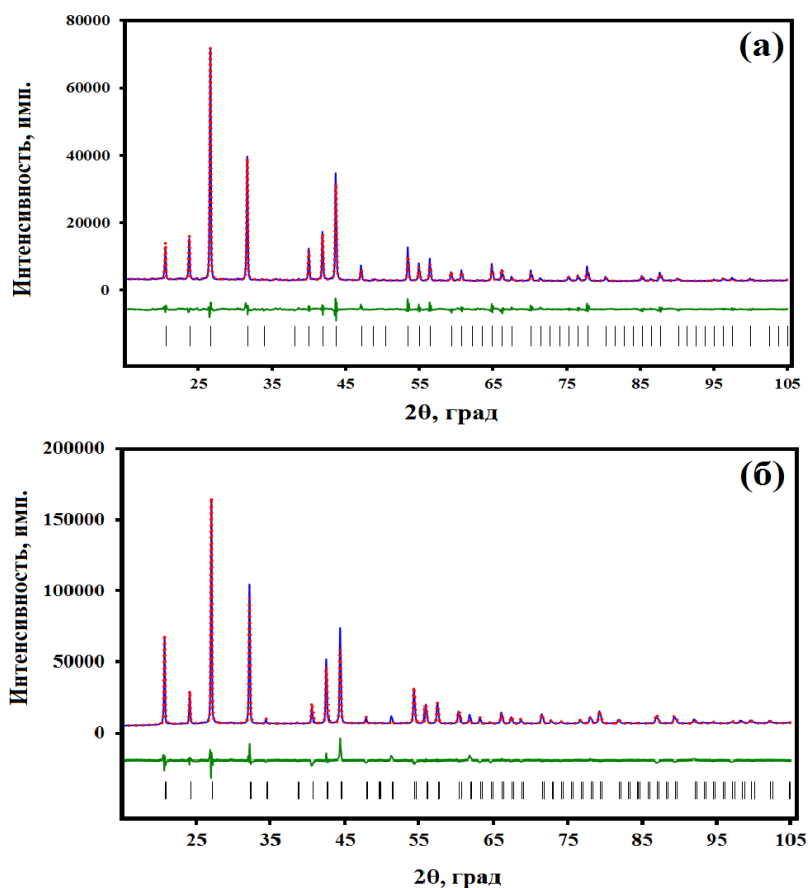


Рис. 25. Экспериментальный (синяя линия) рентгendifракционный спектр синтезированного образца и рассчитанный (красные звездочки) рентгendifракционный спектр сульфат-фосфата: **(а)** $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ и **(б)** $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$. Вертикальные штрихи – местоположение рефлексов теоретических рентгенограмм, кривая (зеленого цвета) в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров.

Таблица 7. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ и $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$

Характеристика	NaBa ₆ Zr(PO ₄) ₅ SO ₄	Pb ₂ Mg ₂ (PO ₄) ₂ SO ₄
Пространственная группа, Z	$I\bar{4}3d, 4$	$I\bar{4}3d, 4$
$a, \text{Å}$	10.5449(3)	10.3755(5)
$V, \text{Å}^3$	1172.54(5)	1116.94(9)
$\rho_{\text{рентг.}}, \text{г/см}^3$	4.274(4)	4.975(3)
Интервал углов 2θ , град	15.00 – 115.00	15.00 – 115.00
Шаг сканирования	0.02	0.02
Число рефлексов отражение	85	152
Число уточняемых параметров	25	28
Факторы достоверности:		
$R_{\text{wp}}, \%$	4.92	5.56
$R_{\text{p}}, \%$	3.21	3.41
S	2.9591	5.1904

Расчитанные длины связей характерны для фосфатов и сульфатов со структурой эвлитина и приведены в таблице 8.

Таблица 8. Длины связей в сульфат-фосфатах NaBa₆Zr(PO₄)₅SO₄ и Pb₂Mg₂(PO₄)₂SO₄

NaBa ₆ Zr(PO ₄) ₅ SO ₄		Pb ₂ Mg ₂ (PO ₄) ₂ SO ₄	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
(Na,Ba,Zr)–O (×3)	2.6135(7)	(Pb,Mg)–O (×3)	2.3375(5)
(Na,Ba,Zr)–O (×3)	2.6922(7)	(Pb,Mg)–O (×3)	2.8972(5)
(P,S)–O (×4)	1.4529(6)	(P,S)–O (×4)	1.6316(5)

Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов представлены в таблице 9.

Таблица 9. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре сульфат-фосфатов NaBa₆Zr(PO₄)₅SO₄ и Pb₂Mg₂(PO₄)₂SO₄

NaBa ₆ Zr(PO ₄) ₅ SO ₄

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{изо}	<i>q</i>
Na	16с	0.0624(1)	0.0624(1)	0.0624(1)	1.92(6)	0.125
Ba	16с	0.0624(1)	0.0624(1)	0.0624(1)	1.92(6)	0.750
Zr	16с	0.0624(1)	0.0624(1)	0.0624(1)	1.92(6)	0.125
P	12а	0.375	0	0.25	1.92(6)	0.8333
S	12а	0.375	0	0.25	1.92(6)	0.1667
O	48е	0.1407(6)	0.2918(7)	0.0107(6)	1.92(6)	1.0
Pb₂Mg₂(PO₄)₂SO₄						
Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{изо}	<i>q</i>
Pb	16с	0.07278(8)	0.07278(8)	0.07278(8)	1.22(4)	0.5
Mg	16с	0.07278(8)	0.07278(8)	0.07278(8)	1.22(4)	0.5
P	12а	0.375	0	0.25	1.22(4)	0.6667
S	12а	0.375	0	0.25	1.22(4)	0.3333
O	48е	0.1730(5)	0.2736(5)	0.0923(5)	1.22(4)	1.0

Фрагмент структуры NaBa₆Zr(PO₄)₅SO₄ приведен на рис. 26. Его смешанный каркас формируют искаженные (Na,Ba,Zr)O₆-октаэдры, образующие волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой, и (P,S)O₄-тетраэдры, соединяющиеся с октаэдрами через вершины. Рассчитанные длины связей в координационных многогранниках сульфат-фосфата согласуются с соответствующими значениями, полученными для других соединений аналогичного строения [5, 11, 17]. Межатомные расстояния в октаэдрах (Na,Ba,Zr)O₆ составляют: три связи (Na,Ba,Zr)-O по 2.613 Å, другие три равноценные связи по 2.692 Å. Расстояния (P,S)-O в тетраэдрах (P,S)O₄ составляют 1.453 Å.

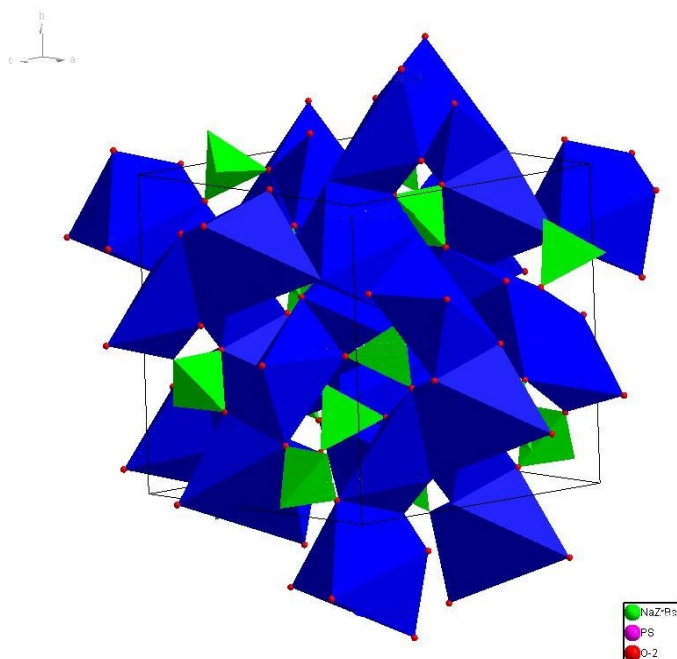


Рис. 26. Структурный фрагмент $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$.

3.3. Фазообразование и строение сульфат-фосфатов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Сульфат-фосфаты ряда $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ с ожидаемой структурой минерала эвлитина были спрогнозированы и синтезированы в соответствии с принципом, предложенным в данной работе. Предварительный теоретический прогноз предельно допустимой температуры синтеза соединений выявил достаточно широкую температурную область, внутри которой сульфат-фосфаты могут быть синтезированы без потерь серы (рис. 27). Температуру синтеза определяли методом изостатического нагревания с последующим рентгенофазовым анализом. Данные РФА свидетельствуют, что синтез соединений происходит в узком температурном диапазоне (1100–1150°C). При температурах ниже указанного интервала на рентгенограммах наблюдалась смесь фаз интермедиатов (простых сульфатов и фосфатов бария и стронция). При температурах достижения температуры 1200°C наблюдали разложение эвлитиноподобной фазы. Достижение температур отжига, указанных на диаграмме (рис. 27), приводило к появлению на рентгенограммах рефлексов отражения, соответствующего однофазного кубического сульфат-фосфата со структурой эвлитина. На рис.

28 изображены рентгенограммы синтезированных образцов $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$. Все образцы кристаллизуются в структуре эвлитина (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $Z = 4$).

ИК-спектры полученных образцов представлены на рисунке 29. Колебания в области волновых чисел от 880 до 1150 cm^{-1} соответствуют валентным асимметричным колебаниям ν_3 , от 500 до 650 cm^{-1} деформационным асимметричным колебаниям (рис. 29). Количество полос увеличивается за счет снятия вырождения колебаний.

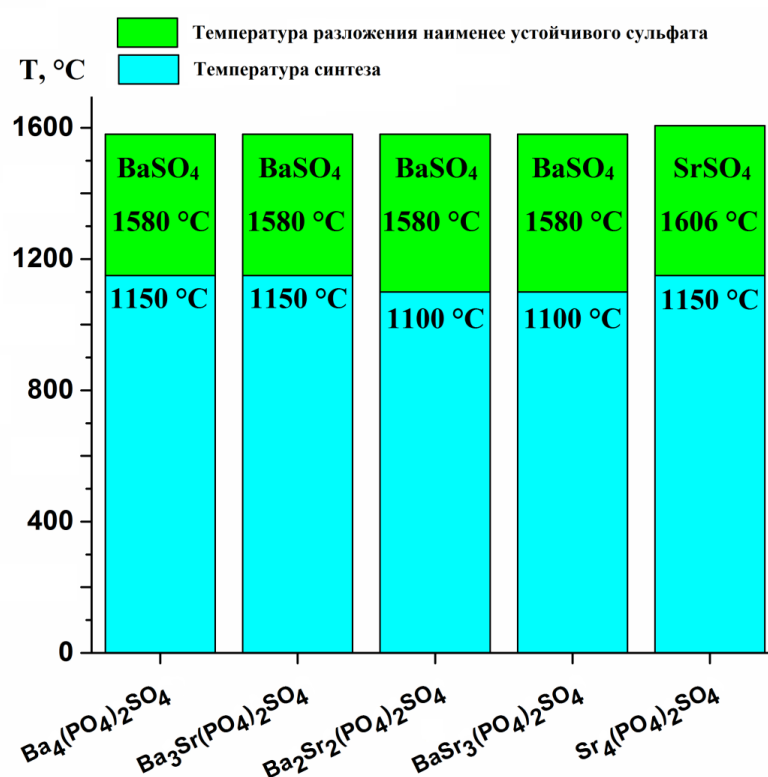


Рис. 27. Температурные области синтеза сульфат-фосфатов ряда $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 4$) без потерь серы.

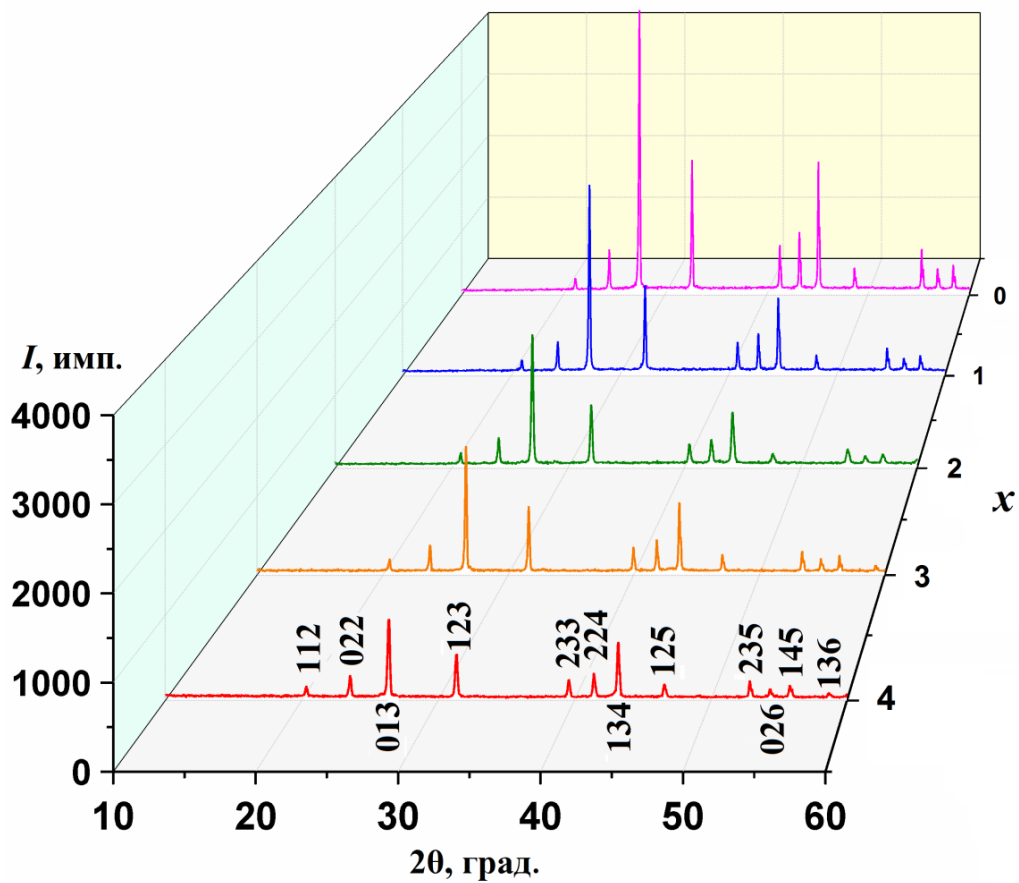


Рис. 28. Рентгенограммы сульфат-фосфатов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ($0 \leq x \leq 4$).

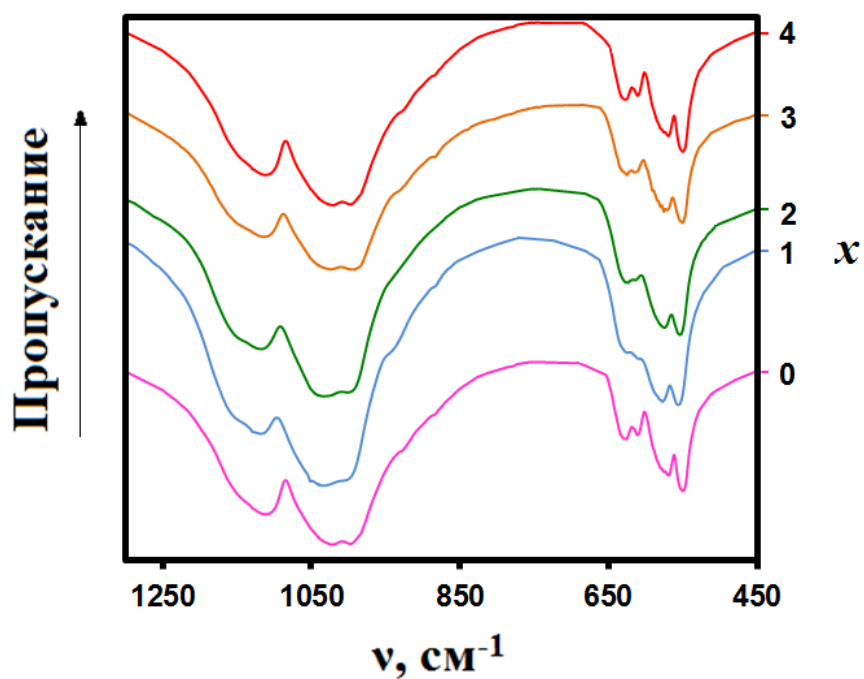


Рис. 29. ИК-спектры сульфат-фосфатов ряда $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ ($0 \leq x \leq 4$).

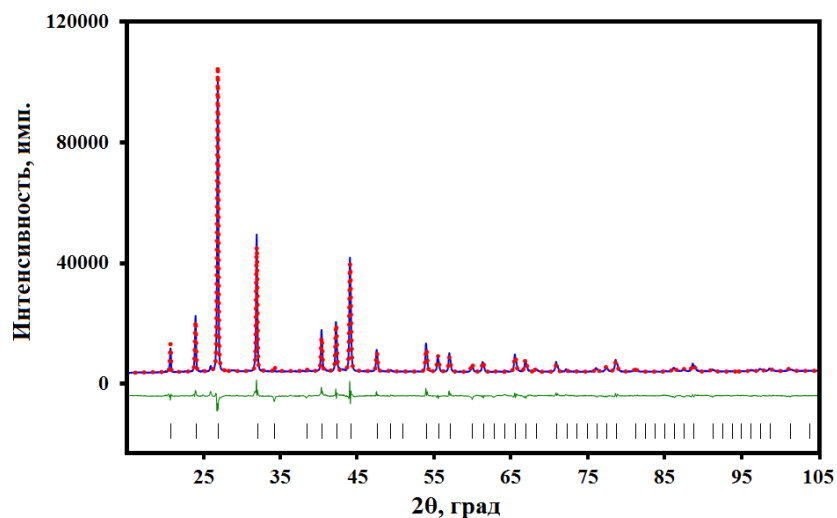


Рис. 30. Экспериментальный (синия линия) рентгendifракционный спектр синтезированного образца и рассчитанный рентгendifракционный спектр сульфат-фосфата $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$. Вертикальные штрихи – местоположение рефлексов теоретических рентгенограмм $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$, кривая (зеленого цвета) в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров.

Структуру соединения $\text{Ba}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ уточняли при комнатной температуре методом Ритвельда. На рис. 30 представлены его экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностные дифрактограммы. Уточнение структуры выполнено исходя из данных аналога $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ (пр. гр. $I\bar{4}3d$). Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в таблице 10. При уточнении полагали, что катионы Ba^{2+} и Sr^{2+} заселяют октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16с. Атомы фосфора и серы заселяют тетраэдрически координированную позицию 12а. Атомы кислорода занимают единственную позицию 48е. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов и сульфатов со структурой эвлитина (таблица 10).

Таблица 10. Основные межатомные расстояния в структуре Ba₂Sr(PO₄)₂SO₄

Характеристика	Ba ₂ Sr ₂ (PO ₄) ₂ SO ₄
Пространственная группа, Z	$I\bar{4}3d$, 4
a , Å	10.4459(3)
V , Å ³	1139.82(5)
$\rho_{\text{рентг.}}$, Г/см ³	4.288(5)
Интервал углов 2θ , град	15.00 – 115.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражение	88
Число уточняемых параметров	25
Факторы достоверности:	
R_{wp} , %	5.39
R_{p} , %	3.60
S	3.8247

Таблица 11. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры Ba₂Sr₂(PO₄)₂SO₄

Связь	d , Å
(Ba,Sr)–O (×3)	2.6069(2)
(Ba,Sr)–O (×3)	2.6993(3)
(P,S)–O (×4)	1.4559(4)

Основу структуры соединения Ba₂Sr₂(PO₄)₂SO₄ формирует трехмерный каркас, образованный сочленением сильно искаженных (Ba,Sr)O₆–октаэдров, образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой, и (P,S)O₄–тетраэдров, соединяющихся с октаэдрами через вершины. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности базисных атомов представлены в таблице 12.

Таблица 12. Координаты, параметры атомных смещений и заселенности (q) базисных атомов в структуре сульфат-фосфата $\text{Ba}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	q
Ba	16c	0.0589(1)	0.0589(1)	0.0589(1)	1.54(5)	0.5
Sr	16c	0.0589(1)	0.0589(1)	0.0589(1)	1.54(5)	0.5
P	12a	0.375	0	0.25	2.6(2)	0.6667
S	12a	0.375	0	0.25	2.6(2)	0.3333
O	48e	0.1414(5)	0.2877(6)	0.0030(5)	1.54(5)	1.0

Фрагмент структуры сульфат-фосфата $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ представлен на рис. 31.

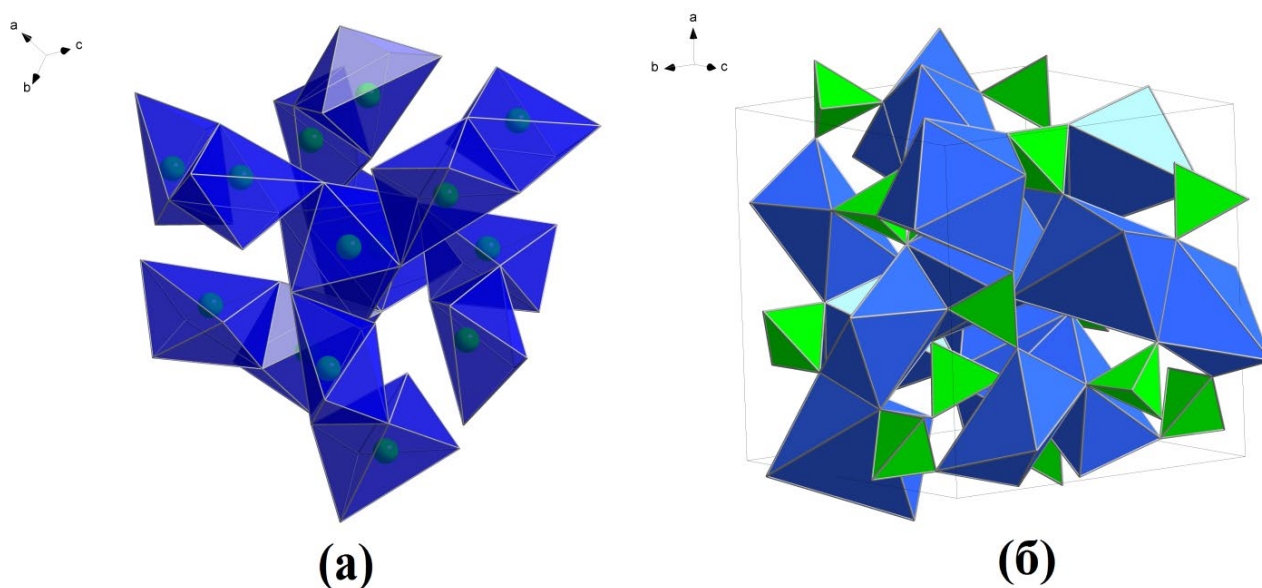


Рис. 31. Структурные фрагменты $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ (синие полиэдры – $(\text{Ba},\text{Sr})\text{O}_6$ -октаэдры, зеленые – $(\text{P},\text{S})\text{O}_4$ -тетраэдры: (а) сочленение октаэдров (тетраэдры не изображены), (б) полный вид структуры.

3.4. Фазообразование фосфатов $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$, $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$ и $K_xSr_{12-2x}Nd_{4+x}(PO_4)_{12}$

При изучении процессов фазообразования в системах $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Eu, Gd, Nd$) образцы в процессе синтеза подвергали изотермическому обжигу при 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1150 и 1200°C. Время выдержки при каждой заданной температуре составляло 24 ч.

Детальное изучение фазообразования в системе $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$ показало, что двойной фосфат стронция-европия ($x = 0$) по данным РФА образуется при 900°C, кристаллизуется в кубической системе и принадлежит к соединениям со структурой эвлитина. Рентгенограммы образцов твердых растворов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$, кристаллизующихся в структурном типе эвлитина, обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов с ростом x (рис. 32–34). Параметры элементарных ячеек, синтезированных фосфатов, рассчитанные по результатам индирования порошковых рентгенограмм, приведены в таблицах 13–15.

Таблица 13. Кристаллографические характеристики фосфатов $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$

Фосфат	Пр. гр.	a , Å	V , Å ³
$Sr_3Eu(PO_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	10.1351(2)	1041.07(2)
$K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.25}(PO_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	10.1080(2)	1032.75(2)
$K_{0.5}Sr_2Eu_{1.5}(PO_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	10.0988(1)	1029.92(3)
$K_{0.75}Sr_{1.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	10.1237(1)	1037.56(3)
$KSrEu_2(PO_4)_3$	$I \bar{4} 3d$	10.1361(2)	1041.38(2)

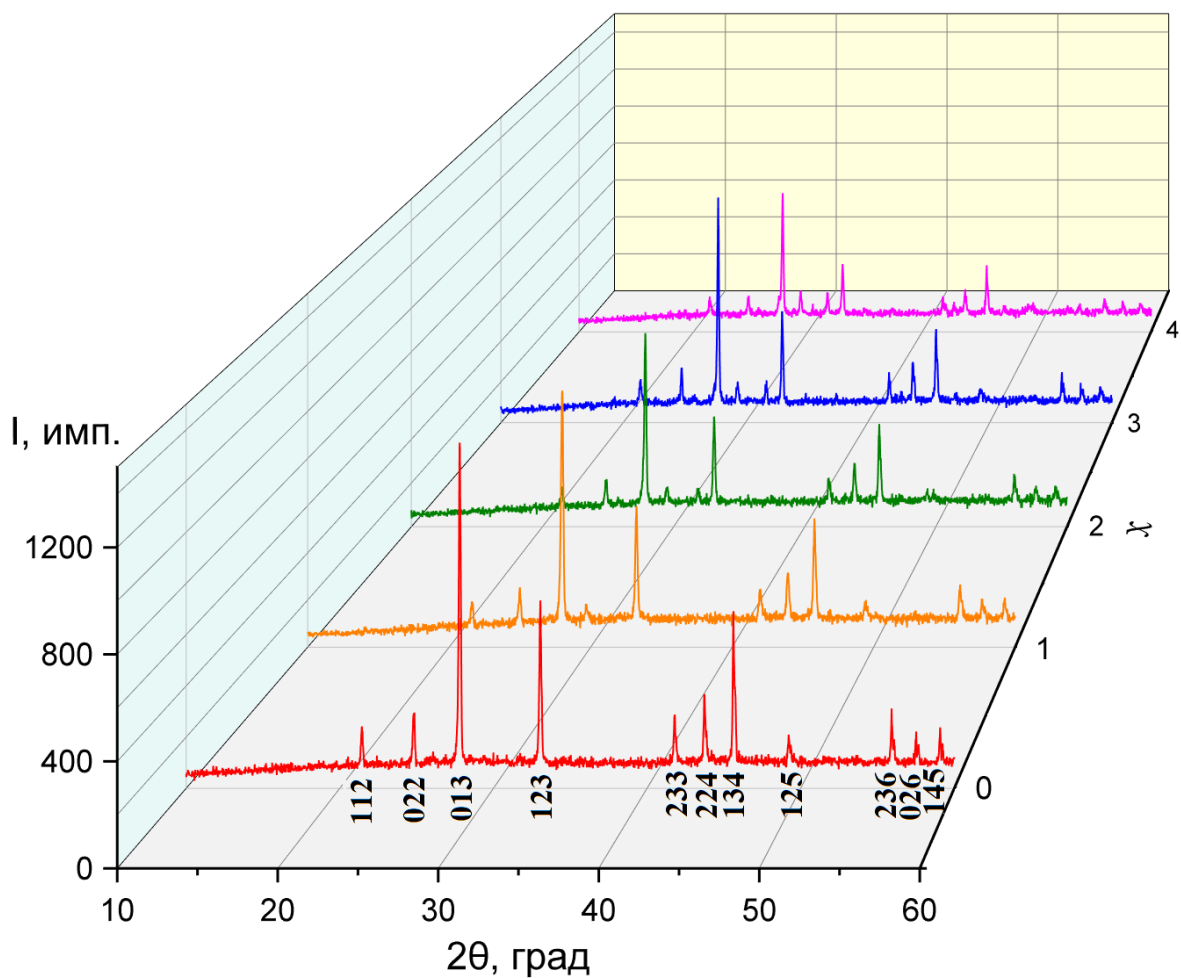


Рис. 32. Рентгенограммы фосфатов $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$.

Таблица 14. Кристаллографические характеристики фосфатов $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$

Фосфат	Пр. гр.	a , Å	V , Å ³
$Sr_3Gd(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.0883(2)	1026.74(2)
$K_{0.25}Sr_{2.5}Gd_{1.25}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1257(2)	1038.19(3)
$K_{0.5}Sr_2Gd_{1.5}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.0997(3)	1030.22(4)
$K_{0.75}Sr_{1.5}Gd_{1.75}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1103(2)	1033.47(4)
$KSrGd_2(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1264(4)	1038.40(5)

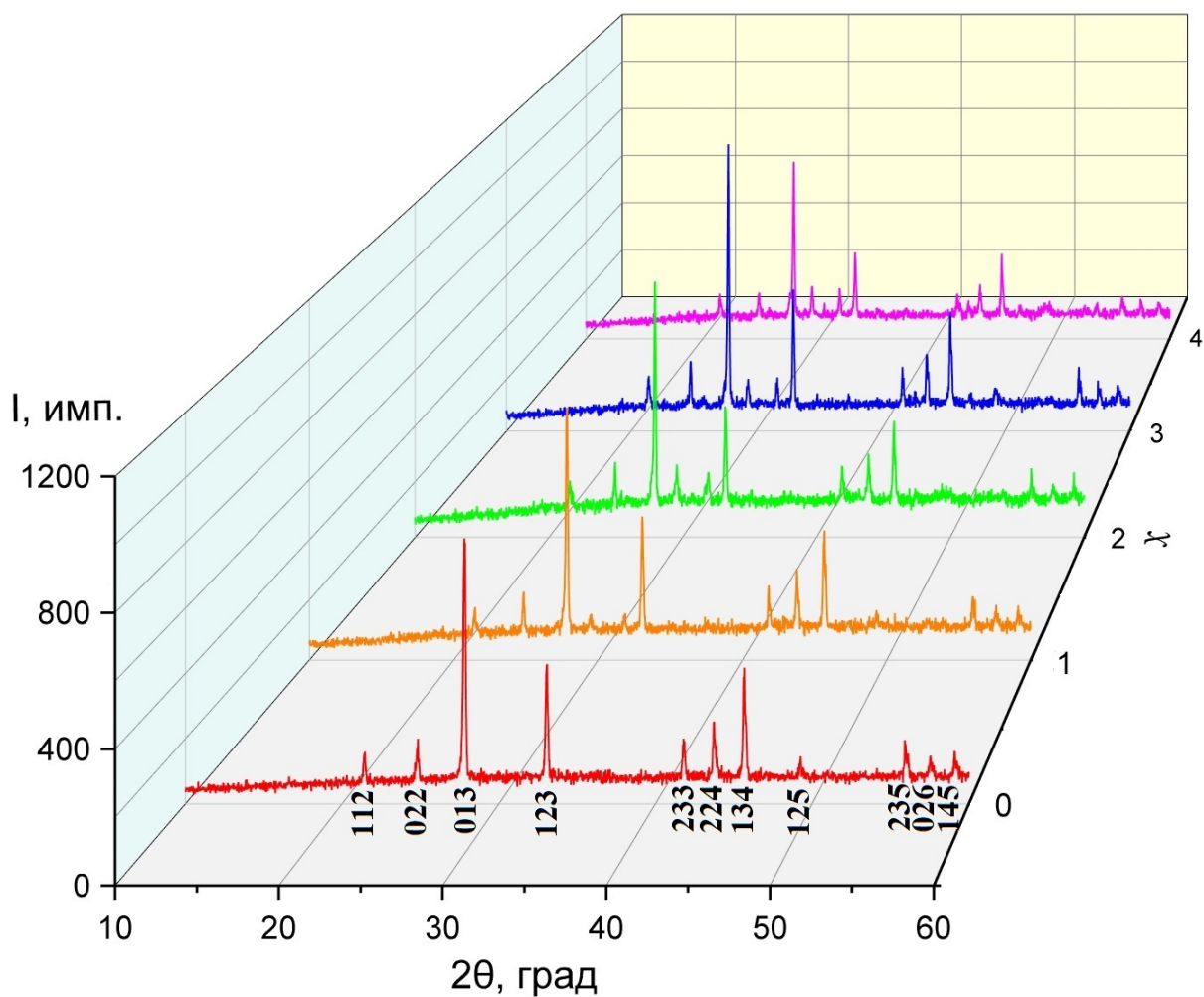


Рис. 33. Рентгенограммы фосфатов $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$.

Таблица 15. Кристаллографические характеристики фосфатов $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$

Фосфат	Пр. гр.	a , Å	V , Å ³
$Sr_3Nd(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1144(5)	1034.72(5)
$K_{0.25}Sr_{2.5}Nd_{1.25}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1454(4)	1044.26(4)
$K_{0.5}Sr_2Nd_{1.5}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.0941(2)	1028.51(3)
$K_{0.75}Sr_{1.5}Nd_{1.75}(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1022(3)	1030.97(5)
$KSrNd_2(PO_4)_3$	$I\bar{4}3d$	10.1356(4)	1041.23(5)

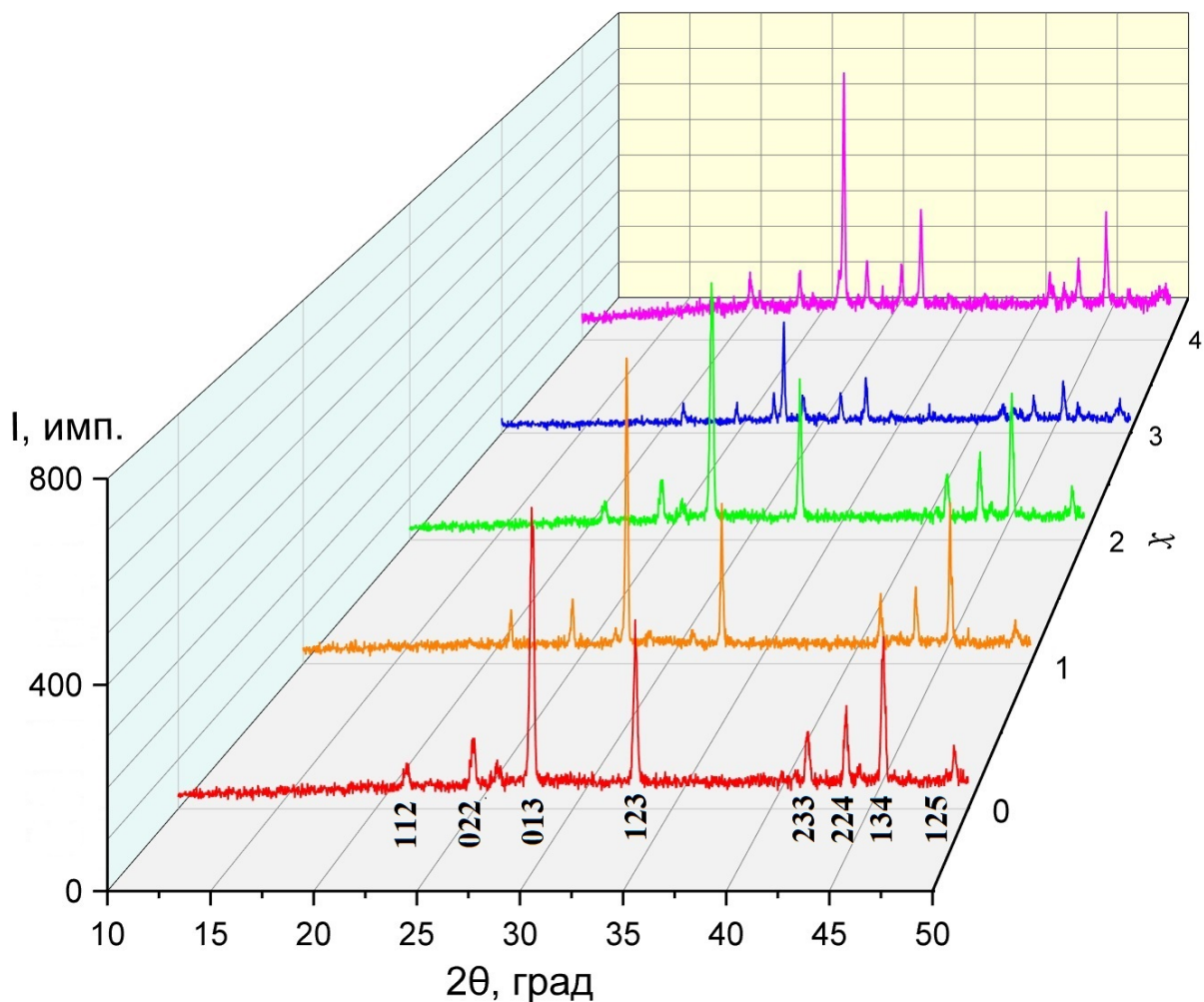


Рис. 34. Рентгенограммы фосфатов $K_xSr_{12-2x}Nd_{4+x}(PO_4)_{12}$.

ИК-спектры полученных фосфатов подобны по форме и положению полос поглощения и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей (рис. 35). Правилами отбора в спектрах фосфатов со структурой эвлитина с пр. гр. $I\bar{4}3d$ разрешено шесть полос валентных асимметричных колебаний, две полосы симметричных и четыре полосы асимметричных деформационных колебаний для тетраэдрического иона PO_4 .

На рис. 35 полосы поглощения в области волновых чисел от 850 до 1200 см^{-1} отнесены к валентным асимметричным (ν_{as}) колебаниям фосфатных ионов. Полосы поглощения в области от 500 до 660 см^{-1} соответствуют деформационным асимметричным (δ_{as}) колебаниям иона PO_4 . Количество полос увеличивается за счет снятия вырождения колебаний. Изменение

спектральной картины при плавном изменении состава твердого раствора носит постепенный характер.

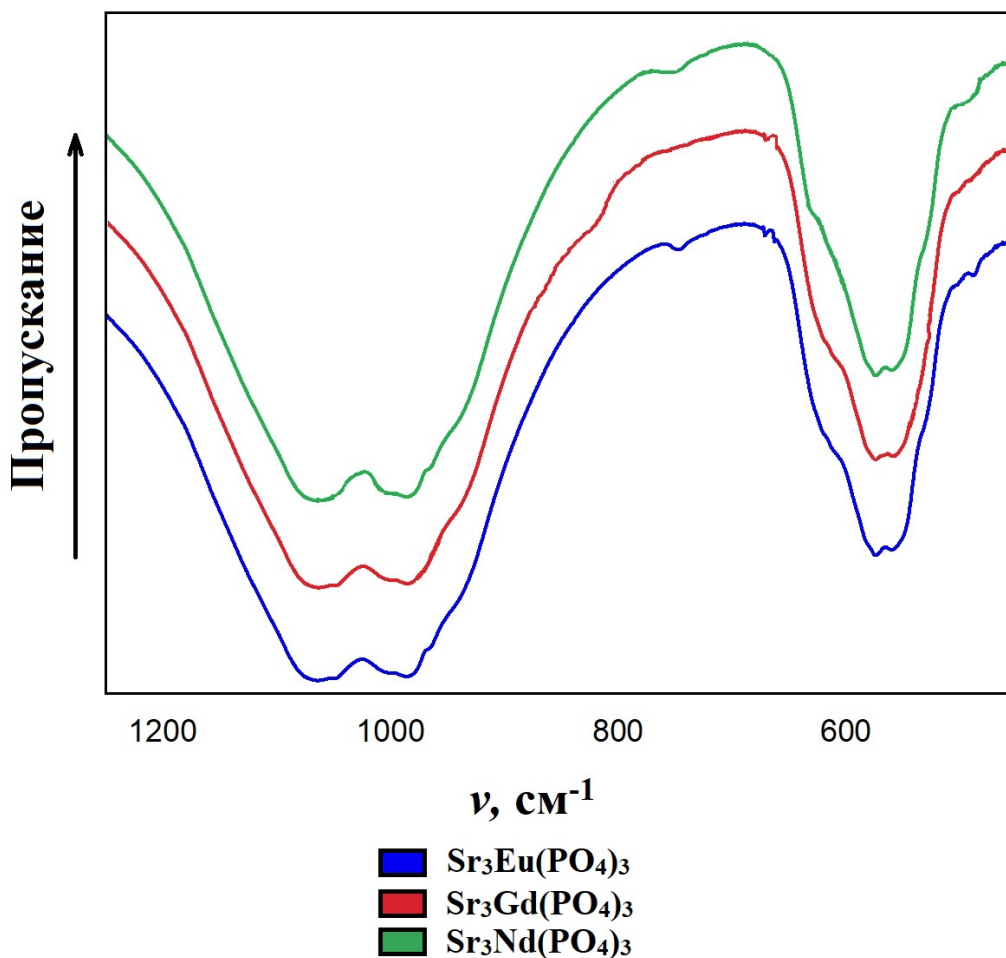


Рис. 35. ИК-спектры соединений $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_3$.

Структуру образца $\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) уточнили при комнатной температуре методом Ритвельда. Из рис. 36 видна согласованность экспериментальной и вычисленной дифрактограмм фосфата. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в таблице 16, координаты и изотропные тепловые параметры (B) атомов – в таблице 17.

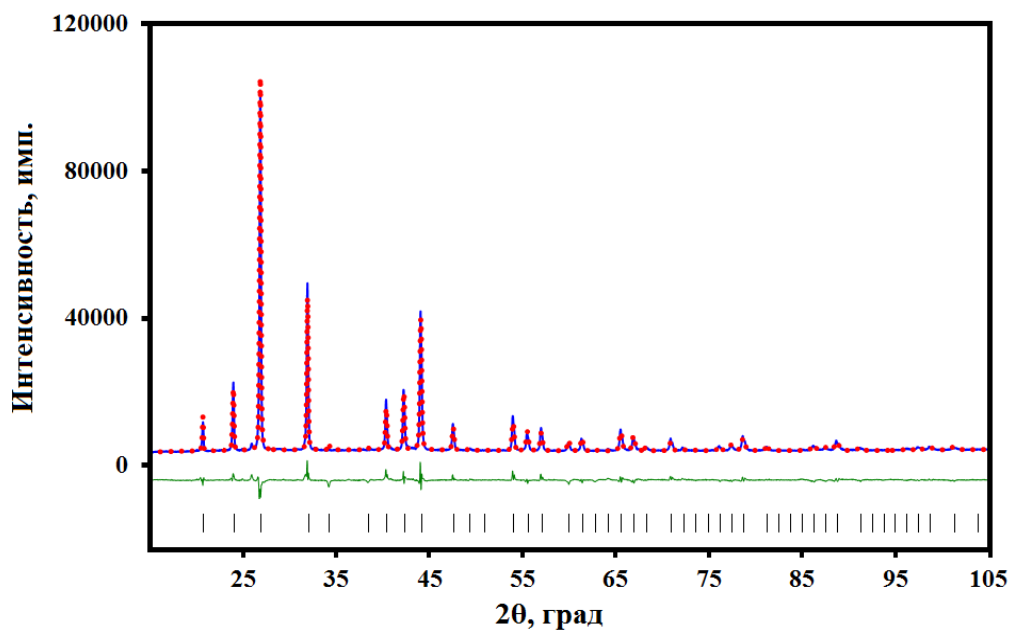


Рис. 36. Экспериментальный (синия линия) рентгendifракционный спектр синтезированного образца и рассчитанный рентгendifракционный спектр фосфата $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$. Вертикальные штрихи – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$, кривая (зеленого цвета) в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров.

Таблица 16. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$

Характеристика	$K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$
Пространственная группа, Z	$I \bar{4} 3d, 4$
$a, \text{Å}; V, \text{Å}^3$	10.1080(3); 1032.7511(5)
Интервал углов 2θ , град	15.00 – 115.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражение	85
Число уточняемых параметров	25
Факторы достоверности: $R_{wp}, R_p, \%$	2.70, 3.21

Таблица 17. Координаты базисных атомов в структуре $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$

Атом	Позиция	x	y	z
K	16c	0.0599(1)	0.0599(1)	0.0599(1)
Sr	16c	0.0599(1)	0.0599(1)	0.0599(1)
Eu	15c	0.0599(1)	0.0599(1)	0.0599(1)
P	12a	0.3750	0.0000	0.2500
O	48e	0.1406(7)	0.2732(5)	0.0137(7)

При уточнении полагали, что катионы K^+ , Sr^{2+} и Eu^{3+} заселяют совместно октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16c. Атомы фосфора заселяют тетраэдрически координированную позицию 12a. Атомы кислорода занимают единственную позицию 48e. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов со структурой эвлитина (таблица 18).

Таблица 18. Длины связей в структуре $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$

Связь	d, Å
(K,Sr, Eu)–O (×3)	2.3524(7)
(K,Sr, Eu)–O (×3)	2.6778(6)
(K,Sr, Eu)–O (×3)	3.3293(7)
(K,Sr, Eu)–O (×3)	3.4678(5)
(P,S)–O (×4)	1.5168(7)

Нейтральный каркас структуры $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$ (рис. 37) образован сочленением сильно искаженных $(K,Sr, Eu)O_6$ -октаэдров, образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой. Октаэдры обрамлены PO_4 -тетраэдрами, которые присоединены к октаэдрам вершинами, при этом каждый тетраэдр принадлежит четырем октаэдрам.

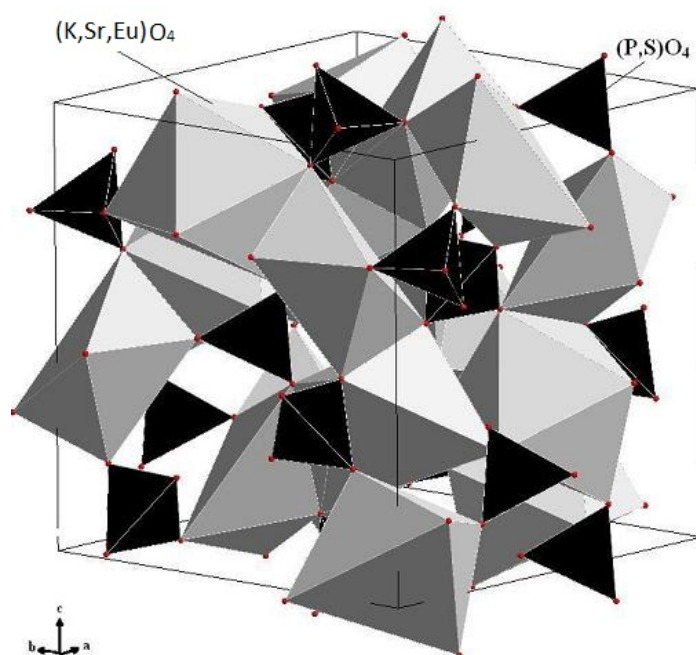


Рис. 37. Структурные фрагменты $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$ (серые полиэдры – $(K,Sr,Eu)O_6$ -октаэдры, черные – $(P,S)O_4$ -тетраэдры).

3.5. Тепловое расширение сульфат-фосфатов со структурой эвлитина

Методом терморентгенографии в интервале температур 173–473 К изучено тепловое расширение образцов в системах $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ($A = K, Rb, Cs$), $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ и $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$, $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 4$). Увеличение температуры приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки сульфат-фосфатов со структурой эвлитина, что является следствием разворота октаэдров и тетраэдров.

В ряду $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ($A = K, Rb, Cs$) прослеживается закономерное увеличение параметра ячейки a с увеличением размера катиона A (рис. 38). Изменение среднего коэффициента теплового линейного расширения (КТЛР) для системы $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ($A = K, Rb, Cs$) представлено на рис. 39. При переходе от менее крупного катиона калия к более крупному катиону цезия наблюдается уменьшение КТЛР соответствующего сульфат-фосфата. Такая тенденция объясняется усилением прочности связи $A-O$ ($\Delta H_{f, 298}(K-O) = 239$ кДж/моль, $\Delta H_{f, 298}(Rb-O) = 255$ кДж/моль, $\Delta H_{f, 298}(Cs-O) = 297$ кДж/моль [45-

47]), что приводит к усилению связности каркаса. Более того, крупные катионы металлов, содержащиеся в небольшом количестве во внутреннем каркасе, приводят к уменьшению теплового расширения за счет уменьшения внекаркасного пространства.

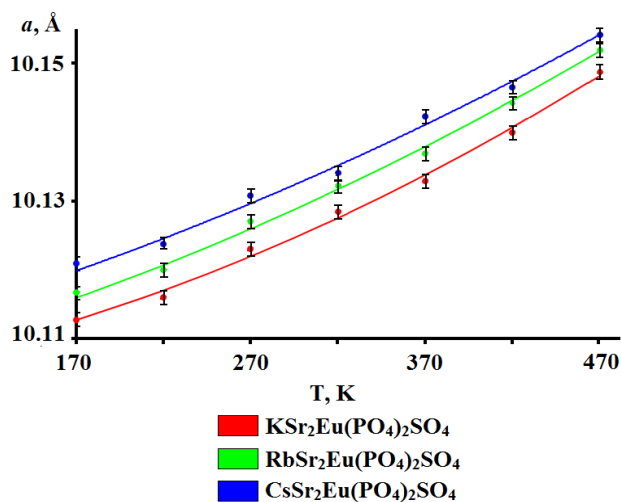


Рис. 38. Зависимость параметров ячейки a в системе $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ от температуры.

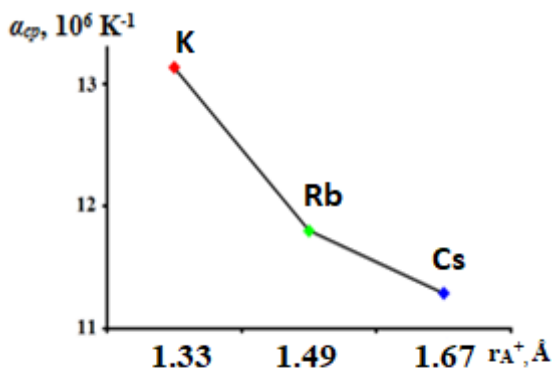


Рис. 39. КТЛР α_{cp} в системе $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$.

Температурные зависимости параметра a кубической ячейки соединений $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ и $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$ представлены на рис. 40. С увеличением температуры наблюдается монотонное увеличение параметра a .

В ряду $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ прослеживается закономерное увеличение параметра ячейки a с увеличением x (рис. 41), что объясняется повышением содержания более крупных катионов бария, по отношению к стронцию.

Повышение содержания более крупного катиона бария в твердом растворе $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ приводит к увеличению среднего коэффициента КТЛР (рис. 42), это может быть объяснено сильным разупорядочиванием структуры, которое возникает при появлении разных по размеру катионов стронция и бария. Что в свою очередь, приводит к искажению внутреннего каркаса, составленного из октаэдров.

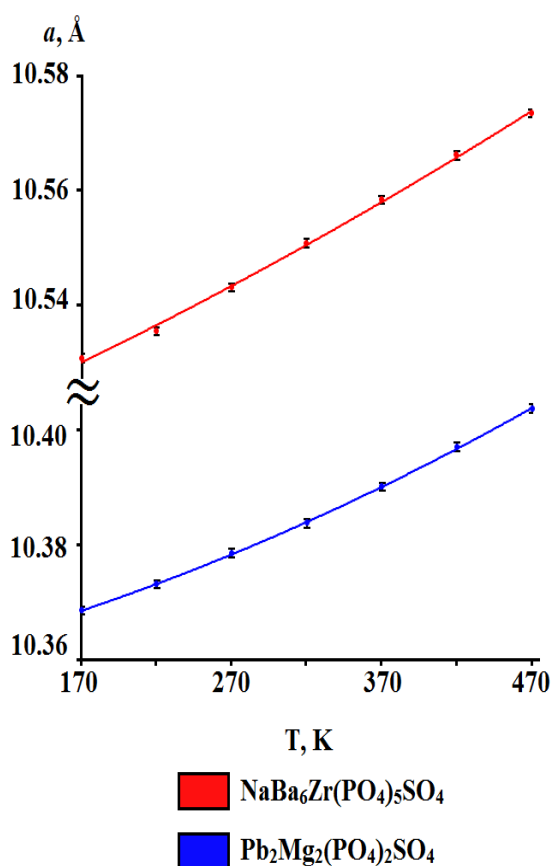


Рис. 40. Зависимости параметров ячейки a от температуры для соединений $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$.

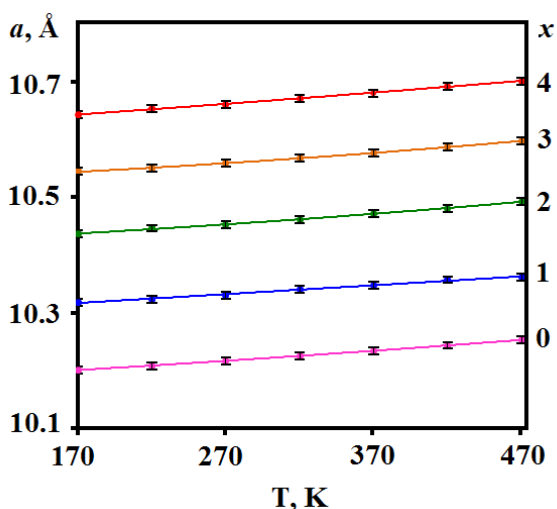


Рис. 41. Зависимость параметров ячейки $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ от температуры.

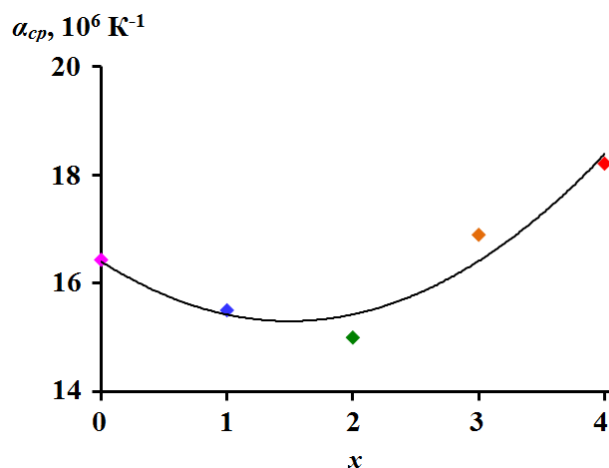


Рис. 42. КТЛР α_{cp} в системе $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ от состава (x).

В рядах фосфатов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Nd, Eu, Gd$) с $x = 0$ и 1 определены параметры элементарной ячейки a и V и коэффициенты теплового расширения. Температурные зависимости параметров кубической ячейки a фосфатов с ростом температуры T линейно увеличиваются (рис. 43). Увеличение параметра a с ростом температуры является следствием разворота октаэдров и тетраэдров в структуре. Имея кубическую симметрию, материалы при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям (рис. 44) и имеют положительные коэффициенты теплового расширения (таблица 19).

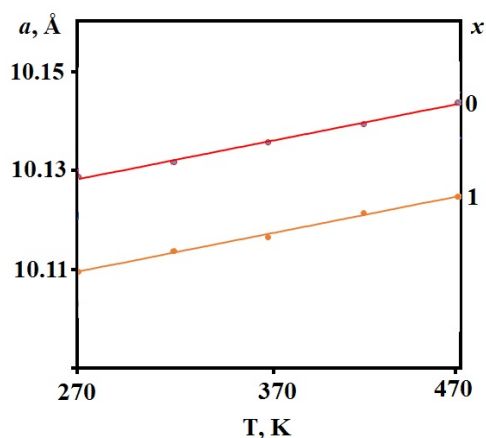


Рис. 43 Зависимость параметров ячейки $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($x = 0$ и 1) от температуры

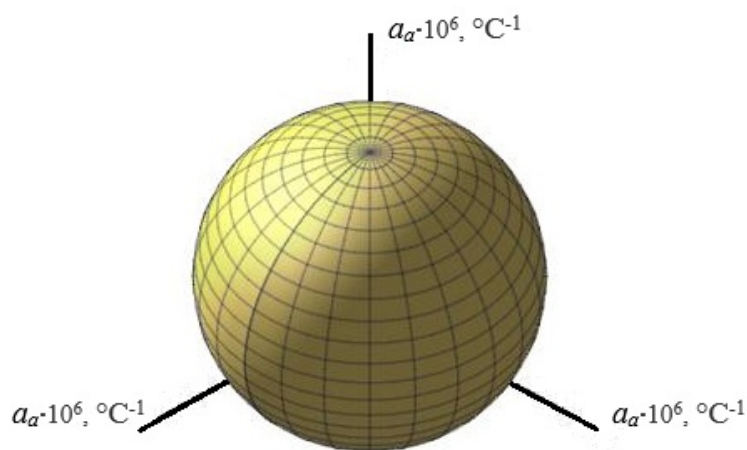


Рис. 44. Фигура теплового расширения соединения $K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.75}(PO_4)_3$.

Таблица 19. Средние КТЛР сульфат-фосфатов и фосфатов со структурой эвлитина

Соединение	КТЛР $\alpha_a, 10^6 K^{-1}$
$Sr_4(PO_4)_2SO_4$	16.4
$BaSr_3(PO_4)_2SO_4$	15.5
$Ba_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$	14.6
$Ba_3Sr(PO_4)_2SO_4$	16.9
$Ba_4Sr(PO_4)_2SO_4$	18.2
$KSr_2Eu(PO_4)_2SO_4$	13.1
$RbSr_2Eu(PO_4)_2SO_4$	11.8
$CsSr_2Eu(PO_4)_2SO_4$	11.3
$NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$	13.3
$Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$	11.3
$Sr_3Eu(PO_4)_3$	9.8
$K_{0.25}Sr_{2.5}Eu_{1.25}(PO_4)_3$	9.1
$K_{0.5}Sr_2Eu_{1.5}(PO_4)_3$	8.9

Коэффициенты теплового линейного расширения фосфатов ($\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$) позволяют отнести их к классу высоко расширяющихся соединений. Поскольку фосфаты расширяется изотропно, коэффициенты объемного теплового расширения их (α_v) равны утроенному коэффициенту линейного теплового расширения. Соединения со структурой эвлитина имеют коэффициенты теплового линейного расширения $\alpha_a = (11 \div 18) \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [16-18], т.е. являются высоко расширяющимися материалами.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы термически устойчивые сульфат-фосфаты и фосфаты со структурой минерала эвлитина: $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ($A = K, Rb, Cs$), $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$, $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$, $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$ ($0 \leq x \leq 4$), $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($0 \leq x \leq 7$), $K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($0 \leq x \leq 4$).
2. С использованием методов рентгенографии, ИК-спектроскопии, ДТА–ТГ и микрозондового анализа изучено фазообразование, определены функциональный состав, тип структуры, кристаллографические характеристики синтезированных веществ.
3. Структуры сульфат-фосфатов $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$, $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$, $Ba_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$, $K_{0.25}Sr_{2.50}Eu_{1.75}(PO_4)_3$ уточнены методом Ритвельда.
4. Изучено тепловое расширение сульфат-фосфатов $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$, $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$, $Pb_2Mg_2(PO_4)_2SO_4$, $Ba_xSr_{1-x}(PO_4)_2SO_4$. Сульфат-фосфаты со структурой эвлитина расширяются изотропно и являются высоко расширяющимися веществами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G. Menzer. Die Kristallstruktur von Eulytin // Z. Kristallogr. 1931. V. 78. S. 136.
- [2] D.J. Segal, R.P. Santoro, R.E. Newham. Neutron-diffraction study of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ // Z. Kristallogr. 1966. V. 123. S. 73.
- [3] R.V. Shpanchenko, R.V. Panin, J. Hadermann, C. Bougerol, E. Takayama-Muromachi, E. Antipov. Synthesis and structure investigation of the $\text{Pb}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ eulytite // Solid State Chem. 2008. V. 178. P. 3715.
- [4] E.H. Arbib, B. Eloudi, J.-P. Chaminade, J. Darriet. The crystal structure of the phosphate eulytite $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 761.
- [5] H. Liu, C. Kuo // J. Mater. Sci. Tech., 1997. V. 13. P. 145.
- [6] S.F. Radaev, L.A. Muradyan, Yu. F. Kargin, V.A. Sarin, V.N. Kanepit, V.I. Simonov, Kristallografiya. 35 (1990) 361-364.
- [7] J. Barbier, J.E. Greedan, T. Asaro, G.J. McCarthy. Structural features: variant of $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ with the PO_4 tetrahedra in orientational disorder // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. P.855.
- [8] J. Barbier. Structural refinements of eulytite-type $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. P. 249.
- [9] J. Barbier. Refinement of the eulytite-type $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ structure // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994. V. 31. P. 163.
- [10] E.H. Arbib, J. Chaminade, J. Darriet, B. Elouadi. The crystal structure of eulytite $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ // Solid State Sci. 2000. V. 2. P. 243.
- [11] V.G. Engel, W. Kirchberger. Neue Phosphate mit Eulytinstruktur, insbesondere Europium (II)-Verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 417. P. 81.
- [12] J. Barbier, D. Maxin. Phase Transformation in $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{CrO}_4$ // J. Solid State Chem. 1995. V. 116. P. 179.
- [13] G. Blasse, B.C. Grabmaier. Energy transfer, Luminescent materials (Springer, Berlin, 1994).

- [14] P.P. Sahoo, E. Gaudin, J. Darriet, T.N. Guru Row. The crystal structure of eulytite $\text{Pb}_3\text{BiV}_3\text{O}_{12}$ // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 812.
- [15] P. Abhilash, M.T. Sebastian, K.P. Surendran. Structural, thermal and dielectric properties of rare earth substituted eulytite for LTCC applications // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.019>.
- [16] K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, K. Hirao, N. Soga. The Faraday effect and magneto-optical figure of merit and visible region for lithium borate glasses containing Pr^{3+} // J. Phys. D Appl. Phys. 1998. V. 31 P. 2622.
- [17] M. Huang, S.Y. Zhang, H.X. Wu. Faraday rotation of $(\text{HoYbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ single crystal and its application to wideband and temperature-stabilized optical isolators // Phys. Status Solidi A. 1997. V. 163. V. 255.
- [18] J.F. Dillom Jr. Observation of Domains in the Ferrimagnetic Garnets by Transmitted Light // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 1286.
- [19] L. Daechun, C. Kyungmook, K. Ki-Doo, P. Youngil. Visible light wireless communications based on predistorted OFDM // Opt. Commun. 2012. V. 285 P. 1767.
- [20] C. Kaiyun, Q. Jinguo, X. Zhengyuan. Performance of indoor optical femtocell by visible light communication // Opt. Commun. 2013. V. 298. P. 59.
- [21] D. Pankaz, P. Youngil, K. Ki-Doo. Performance of color-independent OFDM visible light communication based on color space // Opt. Commun. 2014. V. 324. P. 264.
- [22] X. Chen, Z. Gong, Q. Wan, S. Wu, F. Guo, N. Zhuang. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$: Crystal growth, structure, magnetic and magneto-optical properties // J. Opt. Mater. 2015. V. 44. P. 48.
- [23] K.M. Mukimov, B.Y. Sokolov, U.V. Valiev. The Faraday effect of rare-earth ions in Garnets // Phys. Status Solidi A. 1990. V. 119. P. 307.
- [24] W.A. Crossley, R.W. Cooper. Faraday rotation in rare-earth iron garnets // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 896.

- [25] M. Ishii, K. Harada, Y. Hirose, N. Senguttuvan, M. Kobayashi, I. Yamaga, H. Ueno, K. Miwa, F. Shiji, F. Yiting, M. Nikl, X.Q. Feng. Development of BSO ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) crystal for radiation detector // *Opt. Mater.* 2002. V. 19 (1). P. 201.
- [26] T. Znamierowska, W. Szuskiewicz, J. Hanuza, L. Macalik, D. Hreniak, W. Stręk. Ternary orthophosphates of the $\text{Ba}_3\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_3$ family as possible powder laser materials // *J. Alloy. Compd.* 2002. V. 341 (1-2). P. 371.
- [27] N. Senguttuvan, N. Kidokoro, K. Ootsuka, M. Ishii, M. Kobayashi, T. Taira, S. Kurimura. Crystal growth and optical properties of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$ // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 229. P. 188.
- [28] V.S. Zapasskii, in: A.A. Kaplyanskii, R.M. McFarlane (Eds.). *Spectroscopy of Crystals Containing Rare Earth Ions.* Elsevier Science, Amsterdam. 2012. P. 691.
- [29] R.J. Yu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, K. Jang, S.S. Yi, J.K. Jang, J. Synthesis and luminescence properties of a novel red-emitting phosphor $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ for solid-state lighting // *Alloys Compd.* 2013. V. 576. P. 236.
- [30] N. Guo, W. Lü, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, H. You. Eu^{2+} & Mn^{2+} -Coactivated $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ Orange-Yellow-Emitting Phosphor with Tunable Color Tone for UV-Excited White LEDs // *Chemphyschem.* 2013. V. 14 (1). P. 192.
- [31] N. Guo, Y. Huang, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, W. Lü, Z. Xia, H. You. A novel orange-yellow-emitting $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor with energy transfer for UV-excited white LEDs // *Dalton Trans.* 2013. V. 42 (4). P. 941.
- [32] X. Zhang, C. Zhou, J. Song, L. Zhou, M. Gong. High-brightness and thermal stable $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for NUV light-emitting diodes // *J. Alloy. Compd.* 2014. V. 592. P. 283.
- [33] B. Yang, Z. Yang, Y. Liu, F. Lu, P. Li, Y. Yang, X. Li. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ red phosphors // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 4895.
- [34] Z. Zhang, L. Chen, J. Da, D. Guo, K. Cai, R. Chi, Z. Huang. Charge compensation and its influences on luminescent properties of red-emitting $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor // *Phys. Status Solidi A.* 2012. V. 209. P. 2574.

- [35] Q. Liu, Y. Liu, Y. Ding, Z. Peng, X. Tian, Q. Yu, G. Dong. A White light emitting luminescent material $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 10125.
- [36] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A. Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751.
- [37] T. Tsuboi, H.J. Seo, B.K. Moon, J. H. Kim. Optical studies of Eu^{3+} ions in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals // *Physica B.* 1999. V. 270. P. 45.
- [38] J.Y. Sun, X.Y. Zhang, Z.G. Xia, H.Y. Du. Synthesis and luminescence properties of novel $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. P. 2179.
- [39] H. Lai, A. Bao, Y.M. Yang, W.W. Xu, Y.C. Tao, H. Yang. Preparation and luminescence property of Dy^{3+} -doped YPO_4 phosphors // *J. Lumin.* 2008. V. 128. P. 521.
- [40] H.F. Folkerts, J. Zuidema, G. Blasse. Different types ion luminescence in compounds with eulytite structure // *Chem. Phys. Letters.* 1996. V. 249. P. 59.
- [41] M. Sugantha, N.R.S. Kumar, U.V. Varadaraju. Synthesis and leachability studies of NZP and eulytine phases // *Waste Managemen.* 1998. P. 275.
- [42] Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. № 1. P. 151.
- [43] Kim Y.I., Izumi F. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. V. 102. № 1184. P. 401.
- [44] Izumi F. // *The Rietveld Method* / Ed. Young R.A. Ch. 13. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993.
- [45] T.L. Cottrell. *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworth, London, 1958.
- [46] B.deB. Darwent. *National Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards, no. 31, Washington, 1970.
- [47] S.W. Benson. III – Bond energies // *J. Chem. Educ.* 1965. V. 42. P. 502.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Все работы в лаборатории проводятся при наличии исправленного оборудования.
2. Работать только с заземленными печами.
3. Поддерживать порядок на рабочем месте. Нельзя загромождать рабочее место реактивами, посудой, приборами, не имеющими отношение к данной работе.
4. Все работы с нагреванием веществ следует проводить под тягой.
5. Работы с едкими веществами (концентрированные кислоты, растворы щелочей) проводить только в тяге и в перчатках.
6. По окончании работы с твердыми ядовитыми веществами посуду должны вымыть сами работающие, используя стиральные порошки. Тщательно вымыть руки и почистить зубы.
7. Нельзя прикасаться руками к открытым токоведущим частям электроустановок.
8. Уходя из помещения нельзя оставлять включенными установки без присмотра.
9. В случае загорания электрических проводов или электроустановок под током нужно немедленно отключить ток любым способом. Загоревшиеся провода следует тушить не водой, а углекислым огнетушителем (ОУ) или сухим песком.