

**К.В.Теребіленко, А.В.Теребіленко, М.С.Слободяник, О.В.Зубар****СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$** 

Досліджено особливості кристалізації фосфатів у розчинах-розплавах системи Na–Pr–P–Mo–O та встановлено області кристалізації  $\text{PrPO}_4$  і  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ . Новий подвійний фосфат кристалізується в орторомбічній сингонії пр.гр.  $Pca2$ ,  $a = 14.027(7)$ ,  $b = 16.001(6)$ ,  $c = 18.578(1)$  Å,  $Z = 24$ . Спектр фотолюмінесценції характеризується інтенсивною люмінесценцією в червоній області спектру.

*ВСТУП.* Інтенсивний пошук нових та удосконалення відомих люмінесцентних та електролюмінесцентних матеріалів постійно стимулює дослідження в області оксидних каркасних сполук з метою створення матриць, що випромінюють у видимій області спектра при їх збудженні ультрафіолетом або вакуумним ультрафіолетом. На практиці такі матеріали знайшли використання у плоских вакуумних люмінесцентних дисплеях, дисплеях з автоелектронною (польовою) емісією, безртутних флуоресцентних лампах та ін. [1–3]. Подальший прогрес у створенні нових матеріалів з необхідними властивостями пов'язують зі сполуками на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів та вольфраматів, що відкриває можливості заміни традиційних флуоресцентних джерел світла та ламп розжарювання [4]. Додатковими їх перевагами є термічна і хімічна стійкість та відсутність шкідливої дії на навколишнє середовище [1].

У цьому аспекті складні фосфати одно- та трьохвалентних лантанідів є одними з перспективних оксидних матриць, які досліджені епізодично, а раціональний підхід до їх синтезу ще не запропоновано.

Серед згаданих каркасних сполук відомі деякі калійвмісні аналоги  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), для яких співвідношення радіусів катіонів вважається ключовим фактором формування кристалічного каркасу. Так, для  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$  характерний структурний тип арканіту ( $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), а для лютецію (III) — глазериту [5–7]. Для похідних натрію, схильних до поліморфізму, структурні зміни, що пов'язані зі зміною розміру катіонів лантанідів і умов проведення синтезу, досліджені меншою мірою.

У загальному випадку для синтезу таких сполук використовують твердофазну взаємодію [6,

7], однак у такому випадку спостерігається поява домішок  $\text{LnPO}_4$ . Значно рідше використовують кристалізацію з фторидних або хлоридних розплавів, які також мають ряд недоліків, зумовлених в першу чергу явищем термогідролізу [8].

У даній роботі розглядаються особливості синтезу подвійного фосфату  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  в умовах розчин-розплавної кристалізації при використанні молібдату натрію як оптимального розплаву-розчинника.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Процеси кристалізації у розчинах-розплавах системи Na–Pr–P–Mo–O вивчали для розрізу, що відповідає вмісту  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  — 0.5 % мол. та співвідношенню Na/Mo, рівному 1 і 2. В якості вихідних компонентів використовували  $\text{MoO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (ч.д.а.),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х.ч.). Розраховані кількості реагентів нагрівали у платинових тиглях до  $1150^\circ\text{C}$ . Одержані гомогенні розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 2 год та охолоджували зі швидкістю  $30^\circ/\text{год}$  до  $670 - 620^\circ\text{C}$  залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні фази виділяли після промивання отриманого продукту від залишків плаву у гарячій дистильованій воді.

Інфрачервоні спектри записано на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  для зразків, що були запресовані в диски з KBr.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлено за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з  $\lambda = 1.54187$  Å, використовували графітовий монохроматор перед лічильником,  $\theta - 2\theta$  сканування  $0.3$  град/хв,  $2\theta = 5.0 - 70.0$ ).

Спектри люмінесценції записані на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon FluoroLog-3 при дов-

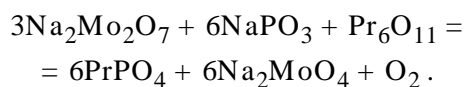
Умови синтезу, дані ІЧ-спектроскопії та параметри елементарної комірки сполук у системі Na–Pr–P–Mo–O

Сполука	Оптимальний склад вихідних розчинів-розплавів	Інтервал кристалізації, °С	Вихід продукту, % мас.	ІЧ-спектр, см <sup>-1</sup>	Параметри комірки
PrPO <sub>4</sub>	0.8Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 0.2NaPO <sub>3</sub>	770–650	62	1061с, 1012с, 612 с, 525с	Моноклін. синг., пр.гр., P2 <sub>1</sub> /n, a = 6.7596(1), b = 6.9812(1), c = 6.4344(1) Å, β = 103.53; Z = 4
Na <sub>3</sub> Pr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.7Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 0.3Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	960–920	84	1112с, 1043с, 1010пл, 991с, 954сл, 610с, 576с, 543с, 574сл, 544сл	Орторомб. синг., пр.гр. Pca2, a = 14.027(7), b = 16.001(6), c = 18.578(1) Å, Z = 24

жині хвилі збудження 330 нм, вхідній та вихідній щілинах 0.1 мм.

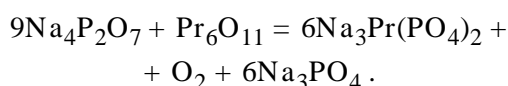
Кристалотворення у фосфатно-молібдатних розплавах лужних металів, які містили празеодим (III), досліджували для бінарних розрізів NaPO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Результати кристалізації порівнювалися з даними для системи Na–Pr–P–O [7]. У загальному випадку зафіксовано формування сполук двох типів — PrPO<sub>4</sub> та Na<sub>3</sub>Pr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, характеристики яких наведено у таблиці.

У розплавах бінарного розрізу NaPO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при вмісті 10—60 % мол. метафосфату виявлено кристалізацію ортофосфату PrPO<sub>4</sub> у вигляді прозорих призм з лінійними розмірами до 0.5×2.0×24.0 мм. Взаємодія передбачає безпосередню реакцію оксиду празеодиму з фосфатною компонентою, а димолібдат розглядається як інертний розчинник, що регулює співвідношення Na/P та Na/Mo:



З літератури відомо, що у таких умовах стабілізація празеодиму (IV) не реалізується, тому формування PrPO<sub>4</sub> супроводжується виділенням кисню [9].

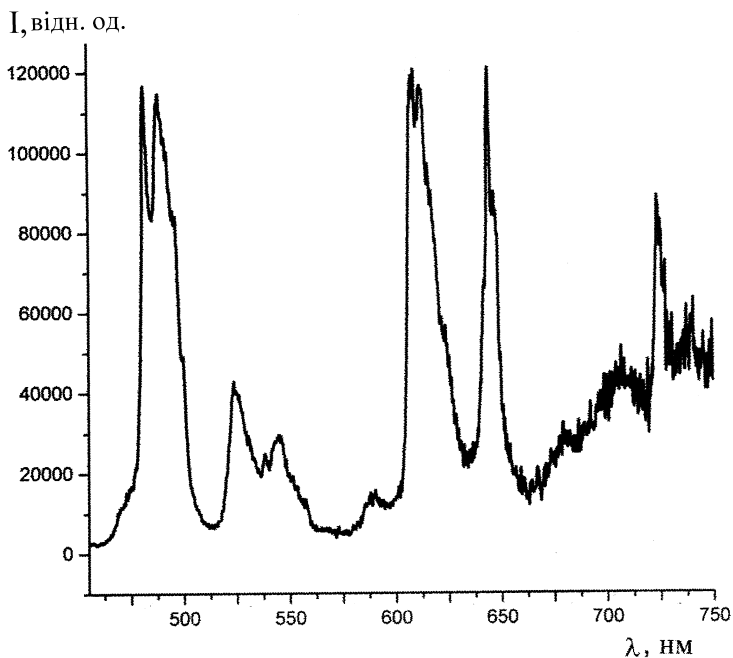
При переході до розрізу Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> спостерігається кристалізація нового подвійного ортофосфату Na<sub>3</sub>Pr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> у вигляді видовжених призм, утворення якого може бути описане схемою:



У наведеній системі молібдат натрію також виступає у ролі високотемпературного розчинника, однак, на відміну від попереднього випадку, співвідношення Na/Mo вже не може набувати значень, більших за Na/Mo = 2, а тому додавання Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> створює підвищену “лужність” відповідного розплаву. У рівнянні така зміна відповідає продукту — натрій ортофосфату. Як наслідок, зсув рівноваги у такій системі приводить до появи нового фосфату, формування якого у розплавах Na–Pr–P–O [7] не спостерігається. Цей факт підкреслює унікальну роль молібдату у синтезі подвійних фосфатів.

ІЧ-спектри отриманих фосфатів характеризуються складною композицією смуг поглинання, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови (таблиця): інтенсивні смуги в області 950—1150 см<sup>-1</sup> належать ν<sub>as</sub> та ν<sub>s</sub> (P–O) в тетраедрі PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, а у діапазоні 400—650 см<sup>-1</sup> — до відповідних деформаційних.

З літератури відомо, що йони Pr<sup>3+</sup> в оксидних матрицях можуть спричиняти домішкову люмінесценцію в чотирьох спектральних діапазонах, які лежать в межах 450—500, 520—550, 610—670 та 700—750 нм, за рахунок переходів електронів із збуджених рівнів <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, та <sup>3</sup>P<sub>1</sub> на штарківські підрівні нижчих за енергією мультиплетів <sup>3</sup>F<sub>J</sub> та <sup>3</sup>H<sub>J</sub>. Останніми роками особливо велику увагу надають дослідженню червоної люмінесценції (область свічення ~600—650 нм, випромінювальний перехід <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>) іонів празеодиму Pr<sup>3+</sup> у матрицях, що містять йони РЗЕ, наприклад, LuPO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Lu(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [10]; або лужно-земельні елементи Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F [11]. Інтенсивність люмінесценції таких сполук намагають-



Спектр люмінесценції  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$   
та  $\lambda_{36} = 443\text{ нм}$ .

ся підвищити шляхом додавання певних спів-активаторів — іонів  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  та інш. [11, 12].

Аналіз спектру збудження празеодиму з  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  дає можливість стверджувати про існування поглинання в стан з переносом заряду, співвіднесений в літературі зі смугою в околі 380 нм (в значній кількості пов'язана з впливом фактору міжзонного або ж міжконфігураційного  $4f \rightarrow 4f5d$  збудження). Зі стану з переносом заряду центр люмінесценції в залежності від матриці релаксує або до стану  ${}^3P_0$ , що дає синю смугу люмінесценції, або до стану  ${}^1D_2$  — червона смуга. При цьому можлива конкуренція між переходами на 608 та 644 нм. Лінії при 443, 470 та 481 нм відносять до переходів всередині  $4f$ -оболонки.

У спектрі люмінесценції  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  відмічається складність червоної смуги та її виразне розділення на компоненти — 608, 612 та 644 нм. На відміну від раніше досліджених подвійних фосфатів [11] у даному випадку досить інтенсивною є синя компонента спектру (рисунок). Так, співвідношення інтегральної інтенсивності  $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$  спектра люмінесценції дорівнює 1.48. Отримані результати дозволяють розглядати даний фосфат, а також тверді розчини на його

основі як перспективний люмінофор і в червоній області світіння.

Таким чином, у даній роботі вперше оптимізовано умови синтезу ортофосфату  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  в умовах розчин-розплавної кристалізації, з використанням натрій молібдату як високотемпературного розчинника; досліджено люмінесцентні властивості (спектри фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції), зумовлені випромінювальними переходами в іонах  $\text{Pr}^{3+}$ . Проаналізовано співвідношення інтенсивності основних смуг люмінесценції — синьої та червоної. Показано, що даний фосфат можна розглядати як перспективний люмінофор червоного світіння.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы особенности кристаллизации фосфатов в растворах-расплавах системы  $\text{Na}-\text{Pr}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$  и установлены области кристаллизации  $\text{PrPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ . Новый двойной фосфат кристаллизуется в орторомбической сингонии пр.гр.  $Pca2$ ,  $a = 14.027(7)$ ,  $b = 16.001(6)$ ,  $c = 18.578(1)\text{ \AA}$ ,  $Z=24$ . Спектр фотолюминесценции характеризуется интенсивной люминесценцией в красной области спектра.

**SUMMARY.** The crystallization trends of phosphates crystallization in the molten system  $\text{Na}-\text{Pr}-\text{P}-\text{Mo}-\text{O}$  system have been studied. The fields of  $\text{PrPO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$  have been established. The novel double phosphate crystallizes in orthorhombic system, space group  $Pca2$ ,  $a = 14.027(7)$ ,  $b = 16.001(6)$ ,  $c = 18.578(1)\text{ \AA}$ ,  $Z=24$ . The photoluminescence spectrum shows intense emission in the red diapason.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Buddhudu S., Kam C.H., Nga S.L. et al.* // Mat. Sci. Engineering. -2000. -**В72**. -P. 27—30.
2. *Moine B., Bizarri G.* // Opt. Mater. -2006. -**28**. -P. 58—63.
3. *Shinde K.N., Dhoble S.J., Kumar A.* // J. Luminescence. -2011. -**131**. -P. 931—937.
4. *Ngee H.L., Hatsumori T., Uematsu K. et al.* // Phys. Proced. -2009. -**2**, № 2. -P. 171—183.
5. *Комиссарова Л.Н., Жижин М.Г., Филаретов А.А.* // Успехи химии. -2002. -**71**, № 8. -С. 707—737.
6. *Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т.* // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 5. -С. 809—839.
7. *Сливко Т.А., Смирнова И.Н., Спиридонов Ф.Н. и др.*

- // Там же. -2002. -**47**, № 2. -С. 202—206.
8. *Toumi M., Smiri-Doggy L., Bulou A.* // Eur. J. Inorg. Chem. -1999. -**99**. -P. 1545—1550.
9. *Bregiroux D., Audubert F., Charpentier T. et al.* // Solid State Sci. -2007. -**9**, № 5. -P. 432—439.
10. *Srivastava A.M., Jennings M., Collins J.* // Optical Materials. -2012. -**34**. -P. 1347—1352.
11. *Dhiraj K.S., Castano F.J.* // Appl. Phys. -2002. -**91**. -P. 911—916.
12. *Shalapska T., Stryganyuka G., Trots D. et al.* // J. Luminescence. -2010. -**130**. -P. 1941—1945.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН  
України, Одеса

Надійшла 26.06.2013