

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Климишиної Катерини Євгеніївни

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДАТІВ ТА ФОСФАТІВ
ЦЕРІЮ(III)**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Екологічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Теребіленко К. В., к.х.н, доц.
Науковий консультант:
Слободяник М. С., д.х.н., проф.

Допустити до захисту:
завідувач кафедри, член-кор. НАН України,
д.х.н., проф. Слободяник М.С.
“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст:

1. Вступ	2
2. Літературний огляд	3
2.1. Структурний тип шеєліт: ізо- тагетеровалентне заміщення	3
2.1.1. Ізовалентно-заміщені похідні шеєліту	3
2.1.2. Гетеровалентно-заміщені похідні шеєліту	6
2.2. Подвійні молібдати – матриці для люмінофорів	13
2.3. Методи впливу на спектральні характеристики подвійних молібдатів $M^I M^{III}(MoO_4)_2$, де $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$, а $M^{III} = La-Lu$	15
3. Експериментальна частина	22
3.1. Вихідні реагенти	22
3.2. Взаємодія у системах $M^I - Ce - Mo - O$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$)	22
3.3. Взаємодія у розплавах $M^I - Ce - P - O$ ($M^I = Na, K, Cs$)	24
3.4. Взаємодія у розплавах $NaF - Na_2O - P_2O_5$ та $NaF - Na_2O - P_2O_5 - MoO_3$	26
4. Результати та їх обговорення	29
4.1. Формування подвійних молібдатів церію(III) в розплавах систем $M^I - Ce - Mo - O$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$)	30
4.2. Кристалізація фосфатів церію у комбінованих розплавах $M^I - Ce - P - O$ ($M^I = Na, K, Cs$)	36
4.3. Кристалізація фосфатів церію у розчин-розплавах систем $NaF - Na_2O - P_2O_5$ та $NaF - Na_2O - P_2O_5 - MoO$	38
5. Висновки	44
6. Список літератури	45

1. Вступ

Постійна потреба у вдосконаленні існуючих функціональних матеріалів стимулює пошук нових сполук перехідних та рідкісноземельних елементів з рядом необхідних фізико – хімічних характеристик. Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфрамати, що кристалізуються з формуванням споріднених каркасних мотивів. На даний час сполуки, що відносяться до структурного типу шеєліт, лангбейніт та NASICON є перспективними для розробки скінтіляторів для детектування різного випромінювання, люмінесцентних біомаркерів, матеріалів для світлодіодів, селективних каталізаторів фотокаталітичного розкладу води та діелектричних матеріалів.

На жаль, широке впровадження таких матеріалів у сучасні технології уповільнюється відсутністю загальних підходів до модифікування структури, морфології, поверхні, розміру зерна, концентрації домішок та керованого впливу на функціональні властивості.

Представлена кваліфікаційна робота присвячена взаємодії йонів церію(III) – церію(IV) у бінарних розчинах-розплавах, що містять фосфати, молібдати та фториди. Встановлено концентраційні та температурні умови одержання ряду подвійних молібдатів $M^I\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) зі структурою шеєліт та фосфатів $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaCe}_2(\text{PO}_4)_3$ й $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ з каркасною будовою. На основі ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу, рентгеноструктурного аналізу монокристалу, люмінесцентної спектроскопії встановлено особливості їх будови та спектральні характеристики.

2. Літературний огляд

2.1. Структурний тип шеєліт: ізо- та гетеровалентне заміщення

Назва шеєліт відноситься до мінералу вольфрамату кальцію з хімічною формулою CaWO_4 . Структура ABO_4 шеєлітового типу побудована з регулярних структур типу $[\dots-\text{AO}_8-\text{BO}_4-\dots]$, як показано на рисунку 1. Поліедри AO_8 і тетраедри BO_4 мають спільні вершини і утворюють тривимірний каркас. Можливе часткове заміщення катіонів А і/або В, що приводить до складу $(\text{A}', \text{A}'')_n(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_4)_m$, де A', A'' – це лужний, лужно-земельний або рідкісноземельний елементи, а B', B'' – це Мо чи W [1]. Тобто, якщо в формулі основної речовини заміщати одні катіони на інші з однією ж валентністю, то це буде ізовалентна модифікація (наприклад, $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{WO}_4$, $\text{Ca}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{WO}_4$, $\text{Pb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{MoO}_4$), а якщо з різною валентністю – гетеровалентна (наприклад, $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\square_{1/7}\text{WO}_4$, де \square – катіонна вакансія).

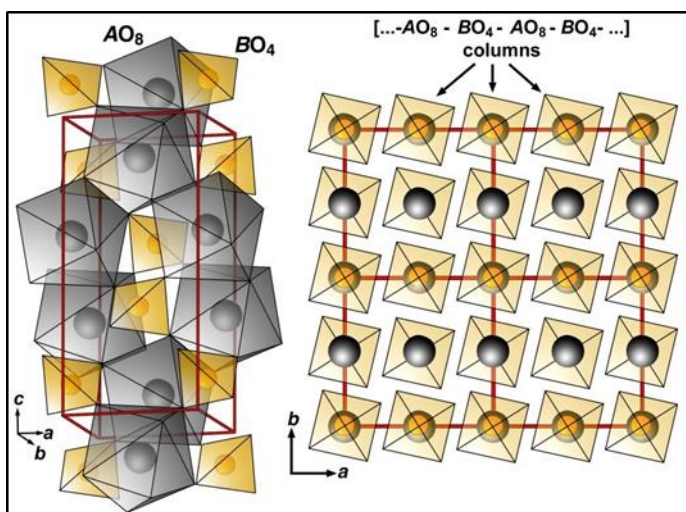


Рисунок 1. Кристалічний мотив шеєлітового каркасу (зліва) і проекція ab структури шеєлітового типу (праворуч). Сірі сфери – це катіони кальцію, а жовті сфери – це катіони вольфраму. Для наочності на правому зображенні не показані поліедри CaO_8 .

2.1.1. Ізовалентно-заміщені похідні шеєліту

Молібдати та вольфрамати складу MTO_4 , де $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ або Cd ; $\text{T} = \text{Mo}$ або W зі структурою шеєліту широко вивчаються в якості фотолюмінофорних матеріалів, матеріалів для рентгенівських приладів, детекторів низькотемпературного випромінювання, твердотільних лазерів, каталізаторів і т.д. [2-10]. Корисні властивості таких матеріалів можна варіювати, використовуючи бінарні тверді розчини $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{TO}_4$, де $\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ або

Cd; T = Mo або W у вигляді матриці [11-13]. Наприклад, було виявлено, що інтенсивність фотолюмінесценції змішаного вольфрамату $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{WO}_4$ вище, ніж для індивідуальних вольфраматів [11].

При вирощуванні і використанні монокристалів оксидних твердих розчинів слід враховувати не тільки дані про їх областях гомогенності, а й інформацію про їх стійкості при охолодженні. Можливо, це може бути причиною невдалої спроби виростити монокристали $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ при $0,1 < x < 0,5$ [13].

Дослідження бінарних систем молібдатів двовалентних металів зі структурою шееліту нечисленні і суперечливі [2, 11, 13-17]. За даними [2] первинні тверді розчини існують в системі SrMoO_4 - CdMoO_4 при 1000 °C при концентраціях 0-55% і 60-100 мол.% CdMoO_4 ; при зниженні температури до 400 °C області їх існування звужуються до 0-23 і 96-100 мол.% CdMoO_4 . Однак в роботі [14] повідомляють про повне ізоморфне змішування молібдатів стронцію і кадмію при $T = 900$ °C. В системі PbMoO_4 - CdMoO_4 при 1000 °C межі розчинності відповідають складам $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{MoO}_4$ і $\text{Cd}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MoO}_4$. Молібдати барію і кадмію мають ще меншу взаємну розчинність: 5-7 мол.% при 1100 °C [2]. Можливо, через меншу різниці іонних радіусів катіонів в системі CaMoO_4 - SrMoO_4 існує безперервний ряд твердих розчинів заміщення (ТРЗ) при 1100 °C [2] або 800-820 °C [14], а також в системі CaMoO_4 - CdMoO_4 при 1000 °C [2]. Заміна індивідуальних молібдатів нестабільним карбонатом двовалентного металу дозволяє отримувати безперервні тверді розчини при більш низьких температурах: між молібдатом барію і свинцю при 650 °C, барієм і стронцієм - при 750 °C, молібдат кальцію і свинцю, стронцію та свинцю - при 900 °C [14-15].

Взаємодія вольфраматів двовалентних металів вивчено в [2,11-12,14,16-17]. Тільки система CaWO_4 - BaWO_4 демонструє обмежену розчинність, 5-7 мол.% При 1100 °C, тоді як інші вольфрамати зі структурою шеелітового типу необмежено змішуються при температурах синтезу 815-970 °C. Змішуваність вольфраматів двовалентних металів при більш низьких температурах не досліджувалася. Відомо лише, що в системі SrWO_4 - BaWO_4 при охолодженні до 400 °C утворюється безперервний ряд твердих розчинів [2]. Згідно роботи [17], в

системах CaWO_4 - Sr(Pb)WO_4 двофазна область починає формуватися нижче 815-825 °C, що призводить до звуження інтервалів концентрацій первинного твердого розчину до 5-10 мол.% при 600 °C.

У роботі [11] було проведено дослідження структурних і фотолюмінесцентних властивостей при кімнатній температурі порошкових зразків структури $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ ($x=0 - 1.0$), синтезованих м'якимхімічним методом (метод Печіні) і які пройшли термообробку при температурі від 400 до 700 °C. Матеріал охарактеризований за допомогою інфрачервоної, УФ-видимої і раманівської спектроскопії і XRD. Найбільш інтенсивна фотолюмінесценція була отримана для зразка, прожареного при 600 °C, який не є ні сильно неупорядкованим (400-500 °C), ні повністю впорядкованим (700 °C). Найбільш інтенсивна фотолюмінесценція спостерігалась для $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{WO}_4$ (CSW).

Цей тип CSW-матеріалу, синтезованого шляхом м'якої недорогої обробки, є багатообіцяючим кандидатом для широкого спектра застосувань в області фотокаталізу, фотохроміки (зміна кольору при дії світла різного діапазону довжин хвиль, наприклад фотохромні лінзи) і фотоелектричного перетворення завдяки широкому діапазону оптичного відгуку у видимому світлі [12].

Для синтезу змішаних кристалів $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4$, $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4$, $\text{Pb}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x$ і $\text{Cd}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x$ використовувався метод Чохральського, але для $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4$ доводилося застосовувати метод Бріджмена в певному діапазоні складів (для $0,1 < x < 0,8$) [13]. Заміщення оксокомплексів в вольфраматах і молібдатах шеєлітового типу одним і тим же катіоном сильно залежить від концентрації молібдену при заміщенні оксокомплексів, причому молібдатні комплекси діють як центри поглинання. Щось подібне спостерігається при заміщенні катіонів свинцем. Найвищі зайняті стани свинцю енергетично вище найвищих складних станів, тому стани свинцю беруть участь в процесі поглинання. При взаємному заміщенні будь-яких інших катіонів очікується лінійний зсув короткохвильового відсічення, як це було виявлено в $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4$.

В роботі [18] було показано закономірності зміни властивостей нанокристалів шеєліту CaWO_4 без легування та з легуванням йонами Zn^{2+} .

Виявлено, що зі збільшенням вмісту Zn^{2+} спостерігається перехід від високої до низької нестехіометрії, хоча структура шеєлітового типу зберігається. Така нестехіометрія була в першу чергу представлена надлишковими катіонами, такими як Zn^{2+} і/або Ca^{2+} , в поверхневих шарах, що, в свою чергу, має великий вплив на структуру і властивості такі, як стиснення решітки, звуження забороненої зони, гасіння люмінесценції, а також як поліпшення провідності. Детальне вивчення таких змін може допомогти кращому розумінню взаємозв'язку структура-властивість для дизайну матеріалів і оптимізації робочих характеристик в різних галузях науки і техніки.

2.1.2. Гетеровалентно-заміщені похідні шеєліту

Лужноземельні вольфрамати MWO_4 ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) леговані Eu^{3+} були отримані золь-гель методом (метод Печіні)[19]. Всі приготовані зразки показали монофазність зі структурою типу шеєліту, що було підтверджено методом РФА. Також було виявлено, що $SrWO_4$, легований Eu^{3+} , демонструє кращі межі світіння і кращу інтенсивність люмінесценції, ніж інші зразки.

Серія катіонодефіцитних шеєлітів $Ca_{0,85-1,5x}Gd_xEu_{0,1}\square_{0,05+0,5x}WO_4$ ($0 \leq x \leq 0,567$) досліджена для виявлення впливу катіонних вакансій у кристалічній структурі і люмінесцентних властивостей. Зразки $Ca_{0,85-1,5x}Gd_xEu_{0,1}\square_{0,05+0,5x}WO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ і 0.567) були синтезовані твердофазною реакцією із відповідних стехіометричних сумішей $CaCO_3$, Gd_2O_3 , Eu_2O_3 і WO_3 (99,99%) при 823 К протягом 10 год з наступним відпалом при 1273 К протягом 96 год. Концентрація катіонних вакансій варіюється шляхом гетеровалентного заміщення Ca^{2+} на Gd^{3+} , зберігаючи постійну концентрацію люмінесцентних центрів Eu^{3+} у всіх сполуках ряду. Кристалічна структура матеріалів вивчалася за допомогою комбінації просвічуючої електронної мікроскопії та синхротронної порошкової дифракції рентгенівських променів.

У роботі [20] розкривався вплив катіонних вакансій на кристалічну структуру червоних люмінофорів на основі шеєліту $Ca_{0,85-1,5x}Gd_xEu_{0,1}\square_{0,05+0,5x}WO_4$ ($0 \leq x \leq 0,567$) і показано, що зміна локального координаційного оточення частинок Eu^{3+}

корелює зі зміною люмінесцентних властивостей матеріалів. У сполуці при $x = 0,1$ з симетрією каркасу $I4_1/a$ катіонні вакансії розподілені статистично. Дані рентгенівської дифракції для структури $x = 0,2$ також демонструють статистичний розподіл вакансій, але дані ПЕМ виявляють локальне катіон-вакансійне впорядкування. У міру збільшення x упорядкування стає більш явним. При $x = 0,3$ і $0,4$ це призводить до непропорційно модульованої структури. Відповідно до уточнення структури, катіон-вакансійні впорядкування в цих матеріалах також викликають часткове впорядкування між катіонами Ca^{2+} і рідкоземельними елементами. Подальше збільшення вмісту Gd^{3+} до $x = 0,567$ призводить до моноклінної фази (просторова група $C2/c$) зі структурою типу $\text{Eu}_{2/3}\text{WO}_4$. Збільшення концентрації катіонних вакансій не впливає ні на час загасання люмінесценції, ні на квантовий вихід матеріалів, однак він змінює положення і ширину ліній у спектрі випромінювання, деформуючи координаційні поліедри AO_8 . Отримані результати показують, що при низькій концентрації люмінесцентних центрів Eu^{3+} в структурах на основі шеєліту катіон-вакансійні впорядкування і локальна координація частинок мають незначний вплив на люмінесцентні властивості. Це ще більше поглиблює розуміння кореляцій структура-властивості, що може поліпшити дизайн і промислове застосування таких світловипромінюючих матеріалів.

У роботі [21] сполука $(\text{Sr,Ce})\text{WO}_4$ синтезована модифікованим EDTA-цитратним методом. Структура була ідентифікована як тетрагональний шеєліт, і дифрактограми показали добре кристалізовані поодинокі фази з вмістом церію до 35%. Електронна дифракція і електронна мікроскопія високої роздільної здатності показали несумірні модуляції, пов'язані з частковим упорядкуванням Sr^{2+} і Ce^{3+} , а також втратою симетрії від просторової групи $I4_1/a$ до групи $\bar{I}4$. Результати уточнення Рітвельда з просторовою групою $\bar{I}4$ виявили спотворення поліедрів AO_8 , тобто локального оточення Ce^{3+} . Ширина забороненої зони потрійної сполуки значно нижче, ніж ширина забороненої зони SrWO_4 , і це пов'язано з 4f-атомними орбіталями Ce і індукованими кристалографічними спотвореннями, пов'язаними з невідповідними модуляціями. Значення ширини

забороненої зони 3,2 eV робить $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14}\square_{1/7}\text{WO}_4$ багатообіцяючим кандидатом для фіолетової люмінесценції.

Люмінофори $\text{Ho}^{3+}:\text{CaMoO}_4$, співлеговані іонами Yb^{3+} і/або Mg^{2+} , були синтезовані методом хімічного співосадження [22] та були охарактеризовані за допомогою досліджень рентгенівською дифракцією, просвічуючою електронною мікроскопією високої роздільної здатності і FESEM. Включення іона Mg^{2+} демонструє дефекти в структурі кристалічної решітки, внаслідок чого характеристики люмінесценції також поліпшуються. Отримані спектри випромінювання з підвищенням частоти ближнього ІЧ до видимої області для зразків надають можливість зміни кольору від зеленувато-жовтого до червонувато-жовтого, тим самим показуючи, що люмінофор CaMoO_4 , що містить домішки $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Mg}^{2+}$, можна використовувати в якості перетворювача з підвищенням частоти і з метою висвітлення. Було вивчено поведінку оптичного розпізнавання температури люмінофора CaMoO_4 , що містить $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Mg}^{2+}$, щодо зовнішньої температури і щільності потужності накачування, і максимальна чутливість датчиків матеріалів склала $0,0066 \text{ K}^{-1}$ при 353 K, що підтверджує його надійність для можливого використання в якості оптичного датчика температури.

У роботі [23] повідомляється про вирощення кристалів, оптичної спектроскопії і 2-мкм лазера спільно легованих кристалів шееліту $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{SrMoO}_4$. Кристали високої оптичної якості, співлеговані Tm^{3+} ($7,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) і Ho^{3+} ($8,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), були вирощені з розплаву на повітрі методом Чохральського. Було охарактеризовано спектроскопію іонів Tm^{3+} і Ho^{3+} в SrMoO_4 точки зору поляризованого оптичного поглинання, фотолюмінесценції і часу життя. Дані лазерні експерименти показали, що лазер $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ накачуванням лазерним діодом (790 нм) випромінює 2-мкм випромінювання потужністю 1,62 мВт при поглиненій потужності накачування 92 мВт з диференціальної ефективністю 3%. Використання оптимального джерела накачування і оптимізація конфігурації резонатора дозволяють поліпшити параметри лазера. Таким чином, кристал $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ є перспективним

матеріалом для створення лазерів середнього ПЧ-діапазону з раманівським перетворенням випромінювання в активному середовищі.

У цій роботі [24] був виготовлений люмінофор з підвищуючим перетворенням $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{CaMoO}_4$ за допомогою золь-гель методу, і досліджені його температурно-залежні люмінесцентні характеристики. Використовуючи співвідношення інтенсивностей флуоресценції $\text{Er}^{3+}{}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ і ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в CaMoO_4 як термометричного показника, температурна чутливість виявляється вище $0,0095 \text{ K}^{-1}$ у всьому діапазоні температур 303-873 K, а максимальне значення досягає $0,0143 \text{ K}^{-1}$ при 573 K, показавши, що цей люмінофор є дуже багатообіцяючим оптичним термочутливим матеріалом.

Люмінофори $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) були успішно синтезовані гідротермальним методом [25]. Тонке налаштування кольору випромінювання з підвищенням конверсії (UC) була досягнута шляхом легування декількох іонів RE^{3+} в одній матриці CaMoO_4 . Блакитне, зелене і помаранчеве перетворення з підвищенням частоти випромінювання спостерігали при легуванні Tm^{3+} , Er^{3+} і Ho^{3+} в CaMoO_4 відповідно. Крім того, кольори випромінювання були добре налаштовані за рахунок комбінації іонів Tm, Er і Ho і їх концентрацій. $\text{CaMoO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ демонстрували ідеальне біле випромінювання з хорошою перебудовою від холодного білого до теплого білого кольору. Заміна частини іонів Ca^{2+} на іони M^+ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) вплинула на симетрію кристалічного поля навколо іонів RE^{3+} і, отже, змінила ймовірності переходів між їх рівнями переходу f-f, що призвело до збільшення інтенсивності UC. Інтенсивність підвищує перетворення синього (Tm^{3+}), зеленого (Er^{3+}) і оранжевого (Ho^{3+}) люмінофорів $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, 0,10 \text{ K}^+$ в 60, 50 і 40 разів відповідно у порівнянні з незаміщеними аналогами. Люмінофори, що містять йони калію ($\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{K}^+$) демонструють інтенсивне випромінювання з підвищенням конверсії, видиме неозброєним оком навіть при накачуванні лазером потужністю менше 1 мВт, і можуть мати потенційне застосування в дисплеях, сонячних батареях і каталізі.

Синтез твердих розчинів $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{WO}_4)_4$ проводився твердофазною реакцією вольфраматів $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ і $\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4$. У даній роботі [26] досліджувалася люмінесценція твердих розчинів $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{WO}_4)_4$ на основі шеєліту в залежності від вмісту Eu^{3+} і температури. Всі люмінофори демонстрували інтенсивну червону люмінесценцію через перехід ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ в Eu^{3+} . Для високих концентрацій Eu^{3+} відношення інтенсивностей випромінювання, що виходить від рівнів ${}^5\text{D}_1$ і ${}^5\text{D}_0$, має нетрадиційну температурну залежність, яку можна пояснити процесом крос-релаксації за участю фононів. Показано, що це відношення інтенсивностей може використовуватися в якості запобіжної температури з високою просторовою роздільною здатністю, що дозволяє використовувати ці шеєліти як термографічні люмінофори.

У цій статті [27] червоний люмінофор $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ зі структурою, подібною до шеєліту, був синтезований методом твердофазної реакції при високій температурі. Цей матеріал демонструє більш ефективну люмінесценцію при збудженні ближнім УФ або синім світлом в порівнянні з комерційно використовуваними сульфідними чи оксосульфідними люмінофорами. Легування певної кількості Sm^{3+} може розширити смугу поглинання $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ і, отже, може збільшити інтенсивність його випромінювання при поглинанні світлодіодів в ближньому УФ або синього світла. Дані термічного гасіння показують, що яскравість люмінофора $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ демонструє чудову термічну стабільність в діапазоні температур від 30 до 150 °C. Всі результати показують, що матеріал $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ є потенційним червоним люмінофором для виготовлення твердотільних освітлювальних пристроїв на основі мікросхем ближнього УФ або синіх світлодіодів.

Люмінофори $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0, 1, 3 і 5 мол.%) отримували простим методом спалювання нітрат-цитратного гелю [28]. Структурні параметри підтверджені методом Рітвельда за даними порошкової рентгенівської дифракції. Було виявлено, що розмір кристалітів зменшується, а деформація решітки збільшується зі збільшенням концентрації Eu^{3+} . Значення забороненої зони збільшуються у міру збільшення концентрації Eu^{3+} через вплив кластерів $[\text{EuO}_8]$ на електронну

структуру основного матеріалу. Основний люмінофор SrMoO_4 показав блакитне світіння через перекручування груп тетрадрів $[\text{MoO}_4]_2$, ступеня кристалічності і поверхневих дефектів. Спектри люмінесценції SrMoO_4 , активованого Eu^{3+} , складаються з домінуючого червоного піку випромінювання при 615 нм, що відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ іона Eu^{3+} . Параметри інтенсивності Джадда-Офельта ($\Omega_2 > \Omega_4$) підтверджують ковалентність між металом і лігандами, а також асиметрію навколо іона Eu^{3+} . Високевідношення асиметрії підтвердило, що іони Eu^{3+} розташовуються у вузлах з низькою симетрією і без центру інверсії. Діаграма кольоровості CIE показала, що синій і оранжево-червоний випромінюють люмінофори корисні для виробництва штучного білого світла для дисплеїв.

Кристалічна структура люмінофорів BaMoO_4 , що містять разом Er^{3+} - Yb^{3+} , синтезованих методом співосадження [29], була вивчена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Спільне легування іонами Yb^{3+} в люмінофорі $\text{BaMoO}_4:\text{Er}^{3+}$ збільшувало інтенсивність зеленого випромінювання приблизно в 236 разів. Дослідження залежності потужності накачування і температури показує можливість використання розробленого люмінофора в пристроях відображення і вимірювання температури.

Вплив легування Y^{3+} при різній концентрації на люмінесцентні властивості кристалів PbWO_4 було досліджено за допомогою інфрачервоного спектра з перетворенням Фур'є (FT-IR), оптичного пропускання, термолюмінесценції (TL), люмінесценції з збудженням рентгенівських променів (XEL), фотолюмінесценції (PL) при збудженні УФ-світлом і вимірювання виходу світла [30]. Зразки кристалів серії $\text{PbWO}_4:\text{Y}$ вирощувалися модифікованим методом Бріджмена, концентрація Y^{3+} в розплаві перебувала в діапазоні 0-1.0 мол.%. Невеликий гіпсохромний зсув і виразний батохромний зсув краю смуги поглинання в спектрах поглинання кристалів PbWO_4 спостерігалися при низькій і високій концентрації легування відповідно. Піки термолюмінесценції в діапазоні від кімнатної температури до 250 °C зникли після легування Y^{3+} . Було виявлено, що зі збільшенням концентрації легування інтенсивність люмінесценції в спектрах XEL і PL відповідно зменшується. Результати вимірювань показують, що

концентрація легування Y^{3+} нижче 100 м.ч. в кристалі здається найкращою для оптимізації оптичних і сцинтиляційних властивостей матеріалу.

Для перевірки механізму легування тривалентними іонами в $PbWO_4$ (PWO) і підтвердження утворення диполів $[2M_{Pb}^{3+} - V_{Pb}]$ були проведені дослідження по вивченню PWO, легованого чотирьох валентними іонами (Th^{4+} , Zr^{4+}), методами спектроскопії діелектричних втрат, термолюмінесценції і оптичної абсорбційної спектроскопії[31]. Механізм легування чотирьохвалентними іонами аналогічний механізму легування тривалентними іонами, в той час як дипольні дефекти повинні формуватися легше через те, що два дефекти V_{Pb} і $2M_{Pb}^{3+}$ зручно зближуються один з одним. Однак в разі легування Zr^{4+} було виявлено, що Zr потрапляє в міжвузловімісцячерез свій малий іонний радіус, при цьому введені заряди, компенсовані V_{Pb} , знаходяться далеко і, отже, не роблять очевидного впливу на характеристики цього матеріалу. Таким чином, в експерименті DS (діелектричні спектри) діелектричної релаксації не знайдено.

В роботі [32]дослідили структуру та люмінесцентні властивості твердих розчинів $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$) в залежності від хімічного складу і умов приготування. Їх було синтезовано твердофазним методом зі сполук α - $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Eu, Gd, Sm$), що в свою чергу отримані з відповідних оксидів металів. При цьому одержано їх α -модифікації типу шееліту шляхом повільного охолодження розплаву.

Структури отриманих розчинів були досліджені за допомогою синхротронної порошкової рентгенівської дифракції та просвічуючої електронної мікроскопії, а властивості – флуоресцентною спектроскопією.

Дослідження люмінесцентних властивостей показує, що всі люмінофори $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$) випромінюють інтенсивне червоне світло, в якому переважає перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ з довжиною хвилі близько 616 нм. Твердий розчин з високим вмістом Sm призводить до низької інтенсивності випромінювання Eu^{3+} , ймовірно, через крос-релаксації. Передача енергії між іонами Eu і Sm підтверджена методом емісійної спектроскопії з часовим

розділенням. Люмінесценція твердих розчинів $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ гасне починаючи з $x = 0,5$ і більше.

2.2. Подвійні молібдати – матриці для люмінофорів

Для люмінесцентних застосувань частина катіонів А структури ABO_4 може бути заміщена іонами рідкоземельних елементів, які люмінесціюють в структурі шееліту. Оскільки люмінесцентні центри розташовані в позиції А, порядок катіон-вакансія безпосередньо впливає на стан люмінесцентних центрів і, таким чином, на люмінесцентні властивості матеріалу. Монокристали подвійних молібдатів зазвичай вирощують з розплаву при відносно низьких температурах. Додавання в вихідну суміш відповідних оксидів РЗЕ дозволяє отримувати матеріали, придатні для спектроскопічних експериментів.

Твердотільні молібдати леговані рідкоземельними елементами володіють видатною хімічною стабільністю і довгохвильовим випромінюванням, а тому мають великий потенціал для використання в світлодіодах [33-38].

Як номінально чисті, так і леговані рідкоземельними елементами кристали подвійних молібдатів із загальною хімічною формулою $\text{Na}^+\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ (де R^{3+} - рідкоземельні елементи або Bi^{3+}) є оптичними матеріалами, які належать до сімейства кристалів зі структурою типу шееліту [39-44]. Їх застосування в якості люмінофорів, лазерних середовищ і сцинтиляторів обумовлено високою ефективністю перетворення випромінювання накачування, викликаного розупорядкуванням додекаедричних вузлів в результаті статистичного розподілу Na^+ і R^{3+} по цих ділянках [33-37, 43, 45-47].

Згідно з літературними даними, основними рідкоземельними елементами, які розглядаються як легуючі домішки подвійних молібдатів, є неодим Nd^{3+} [48-49], церій Ce^{3+} [50], ербій Er^{3+} [50-51], тулій Tm^{3+} [51-52] і тербій Yb^{3+} [53].

Для більшості досліджених матеріалів в якості легуючої домішки використовується іон Eu^{3+} . Цей лантаноїд має яскраво-червоне світіння, що робить його дуже популярним у застосуванні. Деякі переходи, що вносять вклад в люмінесценцію, дуже чутливі до симетрії оточення іона Eu^{3+} , і невеликі зміни в

оточенні іона можуть призвести до зміщення піків випромінювання або іншому розщепленню мультиплета. Хоча в даний час увагу зміщено з Eu^{3+} в сторону Eu^{2+} і Ce^{3+} як легуючих домішок через налаштовуваний спектр випромінювання [54-56], Eu^{3+} залишається цікавим люмінесцентним іоном через хорошу кольорову насиченість, високу спектральну чутливість для людського ока і високу світловіддачу (LE) [57-60].

Завдяки високій інтенсивності випромінювання і хорошому профілю збудження люмінофор $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4$, легований Eu^{3+} , може використовуватися в твердотільних освітлювальних приладах. В даний час на основі цих люмінофорів ведеться розробка білих світлодіодів. [36].

В роботі [61] отримували серію люмінофорів $\text{MR}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{R} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$). Після вивчення спектрів збудження і випромінювання фотолюмінесценції, а також квантової ефективності люмінесценції від концентрацій Eu^{3+} було виявлено, що три люмінофора $\text{BaYEu}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{SrY}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}(\text{MoO}_4)_4$ і $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ - кращий вибір для використання білих світлодіодів для освітлення.

Оптичні властивості $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ дозволяють припустити, що це ефективний люмінофор з червоним випромінюванням для світлодіодних застосувань [62].

У зв'язку з широким застосуванням діодного накачування іон Yb^{3+} викликав значний інтерес як легуюча добавка.

Монокристали $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ леговані іонами Yb^{3+} , що були отримані методом Чохральського, є перспективними матеріалами для лазерів [45].

Досліджувані в роботі [63] кристали $\text{Yb:NaGd}(\text{MoO}_4)_2(\text{Yb:NGM})$ і $\text{Yb:NaLa}(\text{MoO}_4)_2(\text{Yb:NLM})$ характеризуються досить високими значеннями ширини і перетину смуг поглинання і флуоресценції. У той же час ці кристали легко вирощувати методом Чохральського з високими рівнями легування Yb . Таким чином, незважаючи на досить низьку роздільність штарківських підрівнів основного стану Yb^{3+} і не дуже високі термомеханічні властивості, характерні для шеслітоподібних кристалів, унікальне поєднання перерахованих вище переваг

дозволяє кристалам Yb:NGM і Yb:NLM бути в ряді найбільш перспективних активних середовищ ітербієвих твердотільних лазерів, зокрема, для роботи в режимі генерації фемтосекундних імпульсів.

Було продемонстровано, що $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ є багатообіцяючою матрицею для отримання матеріалів для лазерів. Це було показано при її легуванні Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} [64] та Tm^{3+} [65].

Спектральні параметри кристала $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ можна порівняти з параметрами інших кристалів подвійних молібдатів, що леговані Nd^{3+} . Тому передбачається, що кристал $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ може розглядатися як перспективний лазерний кристал для твердотільного лазера[40].

Значення спектроскопічного фактору якості кристала $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ відносно високе, що означає, що це перспективний матеріал для лазерів. У порівнянні з іншими легованими Er^{3+} матеріалами спектроскопічні параметри кристала $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ можна порівняти з параметрами інших лазерних кристалів, легованих Er^{3+} . Отже, можна очікувати, що кристал $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ буде потенційним матеріалом для твердотільних лазерів [66].

Досліджено спектроскопічні властивості кристалів $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$. Спираючись на отримані значення параметрів сили осцилятора та спектрів поглинання і люмінесценції кристал $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ можна розглядати як потенційний інфрачервоний лазерний кристал [67].

2.3. Методи впливу на спектральні характеристики подвійних молібдатів



Методивпливу: температура прожарювання (модифікація), вид легуючого РЗЕ, концентрація легуючого РЗЕ, кількість легуючих РЗЕ.

α - і β -поліморфи $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ були синтезовані твердотільним методом. Дослідження РФА порошку підтвердило існування тільки двох поліморфних форм в діапазоні температур відпалу 923-1203 К і тиску навколишнього середовища: низькотемпературної аортної α -фази і моноклінної високотемпературної β -фази з непропорційно модульованою структурою.

Структури обох поліморфів $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ були вивчені з використанням різних методів просвічуючої електронної мікроскопії та уточнені за даними синхротронної порошкової дифракції рентгенівських променів з використанням формалізму $(3+1)\text{D}$. В обох випадках модуляція виникає через упорядкування катіонів Eu/K в позиції А: для α -фази характерне утворення 2D-сітки Eu^{3+} , а для β -фази спостерігається 3D-каркас Eu^{3+} .

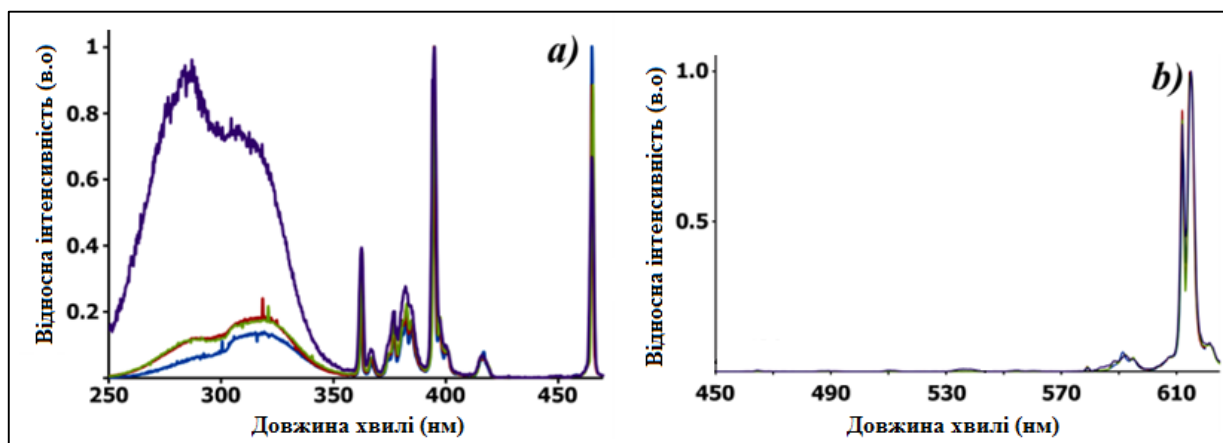


Рисунок 2. Спектри збудження (а) ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) і емісії (б) ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) чотирьох зразків $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ при кімнатній температурі.

Найбільш інтенсивна люмінесценція, що забезпечується Eu^{3+} , спостерігається в разі мінімального розміру кластерів Eu^{3+} (ізольованих від інших іонів Eu^{3+}). Чим вище концентрація найдрібніших кластерів, тим краще люмінесцентні властивості можуть спостерігатися (рисунок 2). Отримані дані показують, що шарувата сітка з іонів Eu^{3+} призводить до кращих люмінесцентних властивостей в порівнянні з тривимірним каркасом з іонів Eu^{3+} . Отже, каркас Eu^{3+} і розмір кластерів Eu^{3+} впливають на люмінесцентні властивості сполук, що містять Eu^{3+} [38].

Монокристали $\text{Tm}^{3+}:\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ були отримані методом Чохральського[65]. Молярний складу вихідних сумішей був: 8% La_2O_3 , 28% K_2CO_3 і 64% MoO_3 ; В двох експериментах з вирощування Tm^{3+} додавали у вигляді Tm_2O_3 в молярних співвідношеннях 5 і 9% по відношенню до La^{3+} , відповідно.

Смуги випускання і поглинання $\text{Tm}^{3+}:\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуються помітним розширенням при всіх температурах як ефектом внутрішнього структурного безладу кристалічної решітки-основи. Це було підтверджено

структурним дослідженням. Штарківські компоненти мультиплетів не можуть бути помітні, а аналіз правил відбору по симетрії і поведінці поляризації не може бути проведений. Параметризація смуг поглинання Джадда-Офелята дає параметри інтенсивності Ω_λ відносно високі в порівнянні з тими, про які повідомлялося для Tm^{3+} в інших подвійних молібдатах. Розраховані радіаційні часи життя добре узгоджуються з експериментальними даними. Перетин випромінювання переходу ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ отриманий з наших експериментальних даних, можна порівняти з перетином випромінювання інших кристалів, які працюють як твердотільні лазери.

Кристал $Nd^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$ розміром до $\varnothing 30 \times 28$ мм³ був вирощений методом Чохральського (рисунок 3).



Рисунок 3. Кристал $Nd^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$.

Спектроскопічні параметри кристала $Nd^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$ та інших кристалів, легуваних Nd^{3+} , наведені в таблиці 1 відповідно.

Таблиця 1. Спектральні параметри $Nd^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$ та інших кристалів подвійних молібдатів, легуваного Nd^{3+} .

Кристал	σ_a (~0,8 мкс)	FWHM	τ_f	τ_r	η	σ_e (~1.06 мкс)	Посилання
	(10^{-20} см ²)	(~0.8 мкс) (нм)	(мкс)	(мкс)	(%)	(10^{-19} см ²)	
$Nd^{3+}:KLa(MoO_4)_2$	11.38 (π)	5	158	147	93	0.97 (π)	[39]
$Nd^{3+}:KY(MoO_4)_2$	16.44	6	163	160	100	1.54 ($E N_m$)	[41]
$Nd^{3+}:NaGd(MoO_4)_2$	15.92 (π)	9 (π)	93.3	100	93.3	0.17 (π)	[68]
	3.66 (σ)	17 (σ)				0.94 (σ)	
$Nd^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$	4.51 (π)	7.1 (π)	136	155	87.74	1.116 (σ)	[40]
	1.35 (σ)	8.9 (σ)				0.714 (π)	

З таблиці 1 видно, що кристал $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ має відносно невелику анізотропію теплового розширення і відносно велику питому теплоємність. Більш того, термічні і спектральні параметри кристала $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ можна порівняти з параметрами інших кристалів молібдату і вольфрамату, легovanого Nd^{3+} [40].

Кристал $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ з розмірами до $\text{Ø } 21 \times 33 \text{ мм}^3$ був вирощений методом Чохральського (рисунок 4)[66].



Рисунок 4. Кристал $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Параметри інтенсивності, ймовірності спонтанних переходів, коефіцієнти розгалуження флуоресценції і радіаційні часи життя були розраховані на основі теорії Джадда-Офельта. Коефіцієнти розгалуження флуоресценції переходів ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ і ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ відносно великі, що дозволяє припустити, що легко отримати сильне випромінювання з підвищенням конверсії зеленого світла. Зелене світло на довжині хвилі 520-560 нм і безпечно для ока 1,45-1,70 мкм спостерігалися при кімнатній температурі при збудженні 804 і 976 нм $\text{Ti}^{3+}:\text{сапфір}$. Максимальний перетин випромінювання і час життя флуоресценції переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ складають $0,53 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ і 7,20 мс відповідно. У порівнянні з іншими легovanними Er^{3+} матеріалами спектроскопічні параметри кристала $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ можна порівняти з параметрами інших лазерних кристалів, легovanних Er^{3+} .

Кристал $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ розміром $\text{Ø } 21 \times 45 \text{ мм}^3$ був вирощений методом Чохральського (рисунок 5)[67].

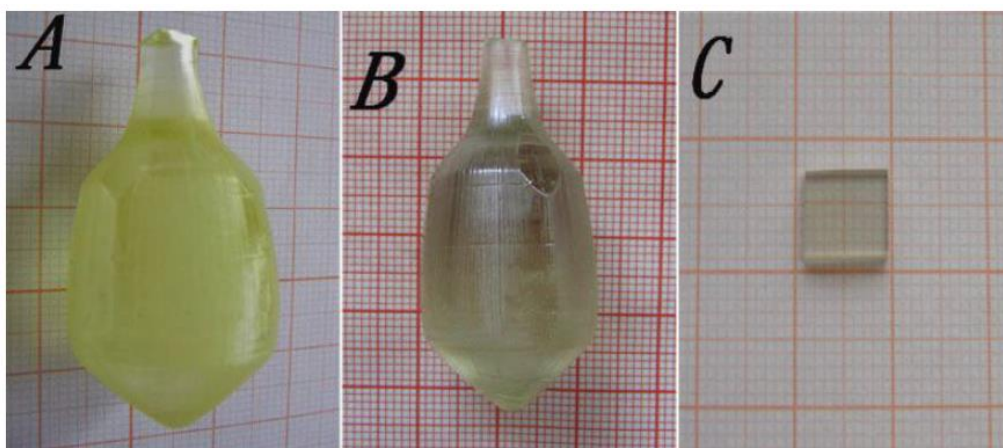


Рисунок 5. Кристал $Tm^{3+}/Yb^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$ перед прожарюванням (вирощений при недостатчі кисню) (А), після прожарювання (на повітрі) (В), вирізаний зразок з В (С).

Досліджено спектроскопічні властивості кристалів $Tm^{3+}/Yb^{3+}:LiGd(MoO_4)_2$. Вміст Tm^{3+} та Yb^{3+} становить 1.89 та 4.81 ат.% відповідно. Ґрунтуючись на теорії Джадда - Офельта, параметри сили осцилятора Ω_i складають: $\Omega_2 = 16.468 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 3.376 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 2.613 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ для π -поляризації і $\Omega_2 = 19.3 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 1.582 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 2.397 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ для σ -поляризації. Перетин поглинання σ_{ab} становить $4.17 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ при 796 нм і $5.31 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ при 797 нм для π - та σ -поляризації відповідно. Перетин емісії σ_{em} становить $1.72 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ при 1606 нм для π -поляризації і $2.00 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ при 1609 нм для σ -поляризації відповідно.

Субмікронний люмінофор $Eu^{3+}:NaY(MoO_4)_2$ був отриманий композитним методом, який поєднує в собі процес твердофазної реакції при кімнатній температурі і гідротермальний процес [35]. Рентгенограми показують, що отримані субмікронні матеріали $Eu^{3+}:NaY(MoO_4)_2$ добре кристалізуються зі структурою шееліту. Кількість Eu^{3+} становить 10%. Як СЕМ- так і ПЕМ-зображення показують, що середній розмір зерен $Eu^{3+}:NaY(MoO_4)_2$ становить близько 200 нм, які не мають видимої конгломерації. При збудженні на довжині хвилі 395 нм люмінофор $Eu^{3+}:NaY(MoO_4)_2$ демонструє сильне червоне випромінювання при 613 нм (рисунок 6). Квантова ефективність становить 12.4%. Сумарний розмір часток сприяє збільшенню терміну служби люмінесценції і квантової ефективності $NaY(MoO_4)_2:Eu^{3+}$.

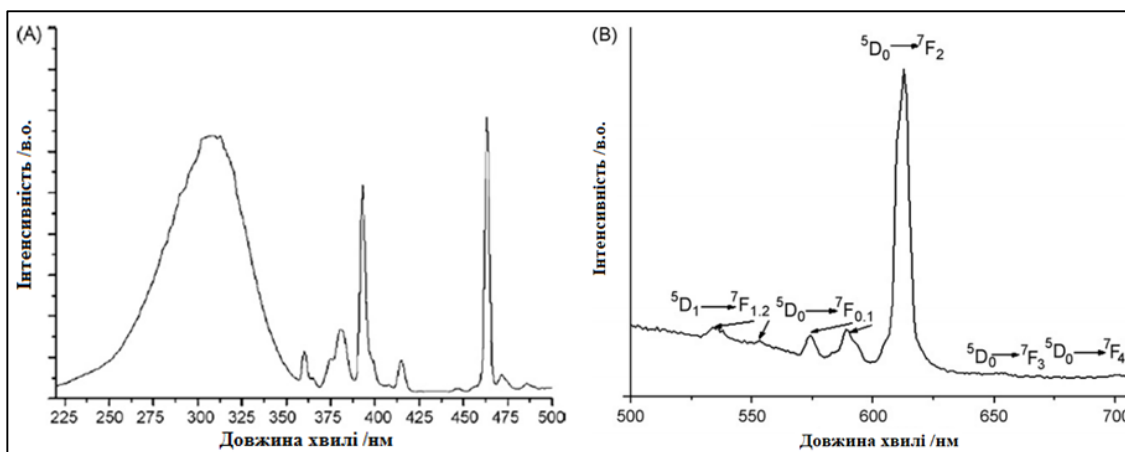


Рисунок 6.Спектри збудження (А) і випромінювання (В) $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2: 10\% \text{Eu}^{3+}$.

Люмінофори $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$, леговані Eu^{3+} , були приготовлені методом твердофазної реакції при високій температурі[62]. Отриманий $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ показує широку смугу збудження близько 400 нм. При збудженні з довжиною хвилі 393 нм люмінофор показує сильні червоні емісійні лінії з довжиною хвилі 615 нм, що відповідають вимушеному електричному диполю $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу Eu^{3+} (рисунок7).

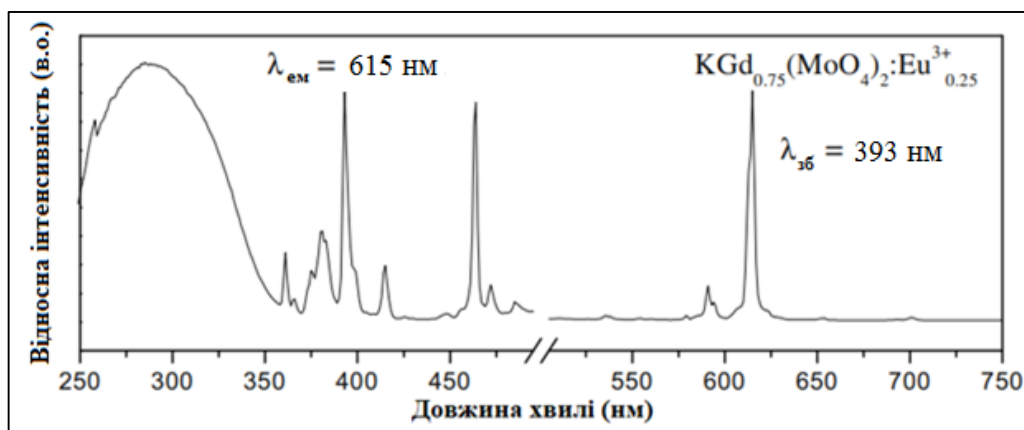


Рисунок 7. УФ-спектри збудження і випромінювання люмінофору



Оптимальна мольна концентрація Eu^{3+} в люмінофорах $\text{KGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}_x^{3+}$ становить 25 мол.%(рисунок 8), а координати кольоровості CIE ($x = 0,655$, $y = 0,345$) близькі до стандарту Національного комітету з телевізійних стандартів (NTSC). Всі результати показали, що цей червоний люмінофор є кращим кандидатом для виготовлення світлодіодів на основі InGaN ближнього УФ діапазону.

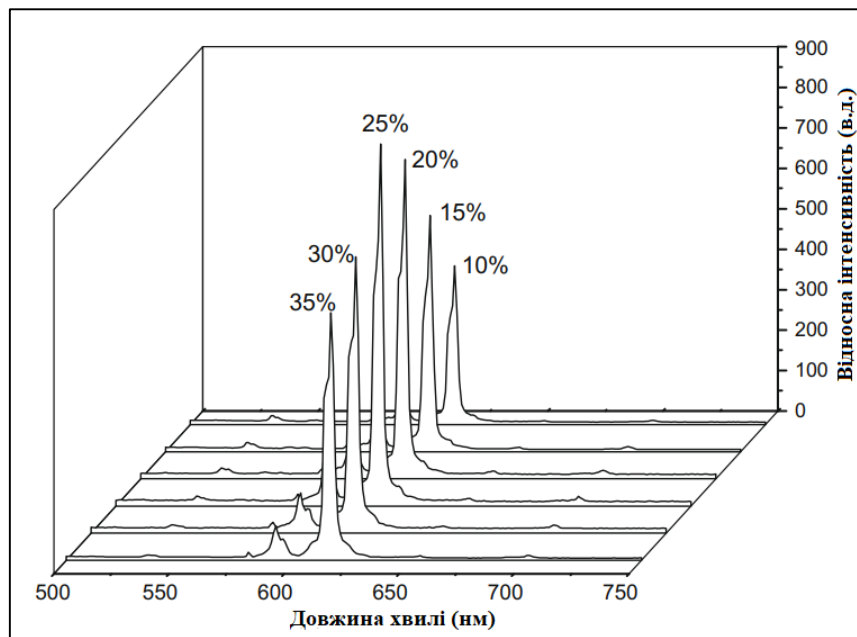


Рисунок 8. Емісійні ($\lambda_{\text{зб}} = 393 \text{ nm}$) спектри люмінофорів $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ з різними ступенями легування Eu^{3+} .

Таким чином, каркасні складнооксидні сполуки на основі молібдатів та вольфраматів у вигляді мікро- та нанопорошків, керамік і монокристалів мають широке коло застосування як основа для лазерних та люмінесцентних матеріалів. Тому актуальним є пошук оптимальних умов їх одержання у чистому вигляді та визначення особливостей легування рідкісноземельними катіонами.

Експериментальна частина

Для реалізації поставленого завдання синтез ряду сполук проводився методом співосадження, а ряд молібдатів та фосфатів церію(III) одержано кристалізацією з розплавів. Також досліджено процеси легування ряду фосфатів церієм(III) як активатором.

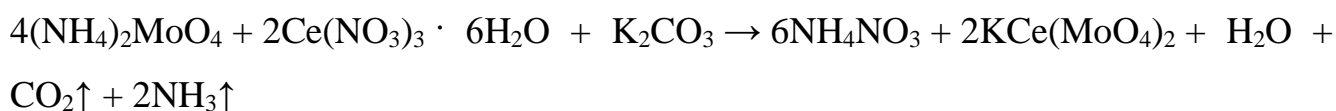
3.1. Вихідні реагенти

У експерименті у якості вихідних речовин використовувалися: MoO_3 (ч.д.а.), CeF_3 (ч.д.а.), K_2MoO_4 (х.ч.), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Cs_2CO_3 (х.ч.), Li_2CO_3 (х.ч.), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (ч.д.а.), NaPO_3 (х.ч.), Na_2CO_3 (х.ч.), KPO_3 (х.ч.), K_2CO_3 (х.ч.), H_3PO_4 (конц), CsH_2PO_4 (х.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (х.ч.), NaF (х.ч.), NaH_2PO_4 (ч.д.а.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Всі наведені речовини використовувалися без додаткової очистки та зважувались з точністю до третього знаку після коми.

3.2. Взаємодія у системах $\text{M}^I - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$ ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Метод співосадження використовувався для одержання таких сполук: $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Для одержання $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ методом співосадження використовувалися такі реактиви: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 . Осадження проводили при рН близько семи (7 – 8), розчин відстоювався тиждень з подальшим фільтруванням та прокалюванням при 200 °С (5 годин) й 400 °С (8 годин). Реакція повинна була проходити по такій схемі:



Для отримання $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ методом співосадження використовувалися такі реактиви: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакцію можна представити такою схемою:



Утворення продукту контролювали за даними ІЧ спектроскопії та рентгенографії порошку.

На наступному етапі було взято молібдатні розплави як високотемпературні розчинники і підібрано оптимальні умови утворення сполук типу $M^I\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$.

Монокристали молібдатних сполук отримували у сольових розплавах системи складу $M^I - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$, де $M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Як вихідні речовини використовували: MoO_3 , CeF_3 , K_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cs_2CO_3 , Li_2CO_3 . Ці речовини зважувались відповідно до різного співвідношення M^I/Mo (відношення M^I/Mo дорівнювали 0.50, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3). Вихідні шихти зі співвідношенням $M^I/\text{Mo} = 0.5 - 1.3$, готували шляхом змішування розрахованих кількостей молібдатів (K_2MoO_4 або $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) з MoO_3 для $M^I = \text{K}, \text{Na}$ та карбонатів (Cs_2CO_3 або Li_2CO_3) з MoO_3 для $M^I = \text{Li}, \text{Cs}$.

Зважені порошки $M^I_2\text{MoO}_4$ (або $M^I_2\text{CO}_3$, де $M^I = \text{Cs}$ або Li) та MoO_3 ретельно перемішували, використовуючи агатову ступку. Одержану суміш поміщали у платиновий тигель та потім проводили дослідження з використанням шахтної печі з автоматичним регулюванням температури СШОЛ 116/11 – М/ (термопара ПП – 1) з наступними циклами нагрівання/охолодження:

1) Температура підвищувалася від кімнатної температури до 950 – 1000 °С зі швидкістю 500 °С/год, щоб розплавити попередню суміш та витримували в ізотермічних умовах 20 – 40 хвилин. При цьому спостерігалось отримання гомогенних розплавів.

2) Далі вносили 7% мас. CeF_3 до розплаву при постійному перемішуванні.

3) Суміш знову витримують при 1000 °С протягом однієї години для гомогенізації суміші.

4) Далі одержаний розплав повільно охолоджували від 1000 °С до 550 °С зі швидкістю 50 °С/год для початку утворення та полегшення росту кристалів.

5) Твердий розчин охолоджували до кімнатної температури.

Задана температура підтримувалась з точністю до ± 10 °С.

Після завершення кристалізації розплави декантували з утворених кристалів та відмивали останні від залишків плавню гарячою водою.

Отримані сполуки досліджувались за допомогою наступних фізико-хімічних методів:

1) Чистота зразків підтверджена ІЧ-спектроскопією. ІЧ-спектри сполук записано на спектрометрі Perkin – Elmer – Spectrum для запресованого в диски KBr.

2) Фазовий склад досліджено порошковою рентгенограмою (дифрактометр Shimadzu XRD – 6000, CuK_α з діапазоном $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, $2\theta = 5 - 90^\circ$), який працює по фокусуванню Бреґґа-Брентано ($\theta/2\theta$) геометрії з використанням відомих порошкових даних для $\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ та CeO_2 .

3) Для монокристалічного дифракційного експерименту було обрано кристал $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ з лінійними розмірами $0.15 \times 0.15 \times 0.15 \text{ мм}^3$. Експеримент проводили на автоматичному дифрактометрі XCalibur – 3 (Oxford Diffraction Ltd.) з використанням MoK_α – випромінювання ($\lambda = 0.7107344 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD – детектором (Sapphire – 3), методом ω – сканування.

4) Люмінесцентні властивості досліджено на приладі FluoroLog – 3 (HoribaJobin – Yvon) при збудженні ксеноновою лампою.

Структуру визначали прямими методами за допомогою програми SHELX–97 [69], положення атомів оксигену і калію – з різницевого аналізу Фура'є.

3.3. Взаємодія у розплавах $\text{M}^{\text{I}} - \text{Ce} - \text{P} - \text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Монокристали сполук отримували у сольових розплавах системи складу: $\text{M}^{\text{I}} - \text{Ce} - \text{P} - \text{O}$, де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Як вихідні речовини використовували: NaPO_3 , KPO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , CeF_3 , CsH_2PO_4 . Ці речовини зважувались відповідно до різних співвідношень $\text{M}^{\text{I}}/\text{P}$, Ce/P . Ці співвідношення описуються у таблиці 2.

Таблиця 2. Співвідношення вихідних речовин для системи $M^I - Ce - P - O$

Система	M^I/P	Ce/P
Na– Ce – P – O	1.00	0.07
Na– Ce – P – O	1.33	0.07
K– Ce – P – O	0.75	0.30
K– Ce – P – O	1.00	0.30
K – Ce – P – O	1.20	0.30
Cs – Ce – P – O	1.00	0.12

Вихідні шихти із цими співвідношеннями, готували шляхом змішування розрахованих кількостей фосфату з карбонатом потрібного металу.

Зважені порошки ретельно перемішували, використовуючи агатову ступку. Одержану суміш поміщали у платиновий тигель та потім проводили дослідження з використанням шахтної печі з автоматичним регулюванням температури СШОЛ 116/11 – М/ (термопара ПП – 1) з наступними циклами нагрівання/охолодження:

1) Температура підвищувалася від кімнатної температури до 950 – 1100 °С зі швидкістю 500 °С/год, щоб розплавити попередню суміш та витримували в ізотермічних умовах 20–40 хвилин. При цьому спостерігалось отримання гомогенних розплавів.

2) Далі вносили CeF_3 до розплаву при постійному перемішуванні.

3) Суміш знову витримують при 1000 °С протягом однієї години для гомогенізації суміші.

4) Далі одержаний розплав повільно охолоджували від 1000 °С до 550 °С зі швидкістю 50 °С/год для початку утворення та полегшення росту кристалів.

5) Твердий розчин охолоджували до кімнатної температури.

Задана температура підтримувалась з точністю до $\pm 10^\circ C$.

Після завершення кристалізації розплави декантували з утворених кристалів та відмивали останні від залишків плавню гарячою водою.

Отримані сполуки досліджувались за допомогою наступних фізико-хімічних методів:

1) Чистота зразків підтверджена ІЧ-спектроскопією ІЧ-спектри сполук записано на спектрометрі Perkin–Elmer–Spectrum для запресованого в диски KBr.

2) Фазовий склад досліджено порошковою рентгенограмою (дифрактометр Shimadzu XRD–6000, CuK_α з діапазоном $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, $2\theta = 5 - 90^\circ$), який працює по фокусуванню Бреґга–Брентано ($\theta/2\theta$) геометрії з використанням відомих порошкових даних.

3.4. Взаємодія у розплавах $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ та $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$

Процеси спонтанної кристалізації вивчалися для розплавів: а) $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$, що містили 10 % мол. CeF_3 , кількісний склад яких наведено у таблиці 3.

Таблиця 3. Співвідношення вихідних розчин-розплавів систем а) $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$, що містять 10 % мол. CeF_3 та отриманих кристалічних фаз, де «-» означає, що даний реактив у конкретному випадку не використовувався

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	
а) NaF – Na₂O – P₂O₅				
60,0	15,0	15,0	-	1,0
50,0	20,0	20,0	-	1,0
45,0	22,5	22,5	-	1,0
40,0	25,0	25,0	-	1,0
35,0	27,5	27,5	-	1,0
30,0	30,0	30,0	-	1,0
25,0	32,5	32,5	-	1,0
20,0	35,0	35,0	-	1,0
45,0	28,1	16,9	-	1,67

30,0	37,5	22,5	-	1,67
18,0	45,0	27,0	-	1,67
б) NaF – Na₂O – P₂O₅– MoO₃				
-	47,3	6,8	36,0	7,00
-	49,5	13,5	27,0	3,67
-	51,8	20,3	18,0	2,56
-	54,2	27,6	8,2	1,96
-	55,0	30,0	5,0	1,83
-	50,9	11,9	27,2	4,29
-	51,4	12,9	25,7	4,00
-	52,3	14,5	23,2	3,60

Зважені порошки ретельно перемішували, використовуючи агатову ступку. Одержану суміш поміщали у платиновий тигель та потім проводили дослідження з використанням шахтної печі з автоматичним регулюванням температури СШОЛ 116/11 – М/ (термопара ПП – 1) з наступними циклами нагрівання/охолодження:

1) Температура підвищувалася від кімнатної температури до 1000 °С зі швидкістю 500 °С/год, щоб розплавити попередню суміш та витримували в ізотермічних умовах 20–40 хвилин. При цьому спостерігалось отримання гомогенних розплавів.

2) Далі вносили розраховану кількість CeF₃ до розплаву при постійному перемішуванні.

3) Суміш знову витримують при 1000 °С протягом двох годин для гомогенізації суміші.

4) Далі одержаний розплав повільно охолоджували від 1000 °С до 700 °С зі швидкістю 70 °С/год для початку утворення та полегшення росту кристалів.

5) Твердий розчин охолоджували до кімнатної температури.

Задана температура підтримувалась з точністю до ±10 °С.

Після завершення кристалізації розплави декантувалися, а утворені кристали відмивалися від решти плаву у дистильованій воді та висушувалися при 100°C.

Отримані сполуки досліджувались за допомогою наступних фізико-хімічних методів:

1) Чистота зразків підтверджена ІЧ-спектроскопією. ІЧ-спектри сполук записано на спектрометрі «Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR» у діапазоні частот 400-4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr.

2) Фазовий склад досліджено порошковою рентгенограмою. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 $^\circ/\text{хв}$; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 90,0 $^\circ$; графітовий монохроматор перед лічильником).

4. Результати та їх обговорення

Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфрамати, що кристалізуються з формуванням споріднених каркасних мотивів [70-71]. На даний час сполуки, що відносяться до структурного типу шееліт, лангбеніт та NASICON є перспективними для розробки сцинтиляторів для детектування різного випромінювання [72], люмінесцентних біомаркерів [73], матеріалів для світлодіодів [74-75], селективних каталізаторів фотокаталітичного розкладу води [71] та діелектричних [76] матеріалів. Для таких сполук відома висока радіаційна стійкість на міцність.

На сьогоднішній день використання білих світлодіодів обмежено вузьким спектром оптичних характеристик та порівняно низькою ефективністю [77-79].

Для альтернативних люмінесцентних матеріалів виявлено, що дуже добре вони функціонують на основі бінарних молібдатів $M^I RE(MoO_4)_2$ (M^I - лужний метал, а RE - рідкоземельний метал) з структурою шееліту, легованою рідкісноземельними металами [79-82]. Їх структура тісно пов'язана з структурою шеелітів з випадковим або упорядкованим розподілом металів в положенні MO_8 . Деякі з них являють собою тетрагональну структуру, а саме $NaGd(MoO_4)_2$, з просторою групою $I4_1/a$ [83]. Коли розподіл металів складніший, симетрія структури знижується до моноклінної або стає модульованою, такою як у $KEu(MoO_4)_2$ і $NaEu(MoO_4)_2$ [38, 84]. Попереднє рентгеноструктурне дослідження показало, що симетрія сполуки $M^I RE(MoO_4)_2$ залежить від вмісту M^I/R [84], температури та процедури синтезу [38].

Серед подвійних молібдатів лантанодів сполуки церію(III) $M^I Ce(MoO_4)_2$ на сьогодні все ж залишаються мало вивченими у зв'язку зі складністю їх одержання. Однією з основних причин такої прогалини у хімії складнооксидних сполук є надзвичайно висока інертність вихідної речовини церій(IV) оксиду та схильністю Церію до окисно-відновних перетворень з формуванням CeO_2 як домішки. Так, для одержання чистого молібдату $Ce(OH)_2(NHMoO_4)_2 \cdot nH_2O$ з іонообмінними властивостями щодо торію, лужних та лужно-земельних катіонів

використовувався розчин з високою кислотністю рН 0.15–0.80 [85], а для вирощування кристалів шеелітоподібного $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ проводився гідротермальний синтез у присутності органічних поверхнево-активних речовин [86]. На противагу, для одержання монокристалів $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ автори [87] використали кристалізацію з розчину у розплаві з більш ніж 100 годинною витримкою при високій температурі для гомогенізації, але такий підхід не позбавив від домішки CeO_2 у складі кристалічних продуктів.

Отже, зважаючи на високу термічну і хімічну стійкість та перспективність каркасів на основі молібдатів церію зі структурою шееліту як матриць для люмінесцентних матеріалів необхідним є пошук уніфікованого методу для одержання сполук $\text{Ce}(\text{III})$ у вигляді монокристалів та мікро/нанопорошків без домішок церій (IV) оксиду. Для цього необхідно не тільки оптимізувати склад вихідних речовин, умов проведення синтезу, але й встановити основні закономірності формування і областей стабільності подвійних молібдатів церію (III) у вигляді монокристалів, керамік та нанопорошків.

4.1. Формування подвійних молібдатів церію(III) в розплавах систем $\text{M}^{\text{I}} - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

При зростанні співвідношення $\text{M}^{\text{I}}/\text{Mo}$ (де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) у розплаві розчинність фториду церію(III) знижується, тому було обрано 7% мас. як найбільш оптимальний вміст у кожному з розглянутих розплавів.

Для встановлення особливостей формування подвійних молібдатів лужного металу ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) та церію(III) детальні дослідження проводили для таких співвідношень: $\text{M}^{\text{I}}/\text{Mo} = 0.5, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ (дані кристалографічних досліджень та уточнення структури представлені в таблиці 4).

Таблиця 4. Склад кристалічних фаз та вихідних розчинів – розплавів систем $\text{M}^{\text{I}} - \text{Ce} - \text{Mo} - \text{O}$ (де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Мольне	Отримані фази
--------	---------------

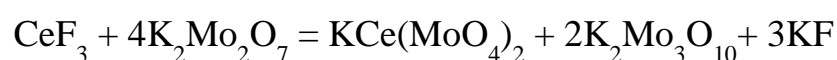
відношення M^I / Mo у розплаві	$M^I = Li$	$M^I = Na$	$M^I = K$	$M^I = Cs$
0.5	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2 +$ $K_2Mo_2O_7$	$CsCe(MoO_4)_2 +$ CeO_2
0.7	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} +$ CeO_2
0.8	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	$KCe(MoO_4)_2$	$Cs_2Mo_3O_{10} +$ CeO_2
1.0	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2$	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} +$ CeO_2
1.2	$LiCe(MoO_4)_2$	$NaCe(MoO_4)_2 +$ CeO_2	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} +$ CeO_2
1.3	$LiCe(MoO_4)_2 +$ CeO_2	CeO_2	CeO_2	$Cs_2Mo_3O_{12} +$ CeO_2

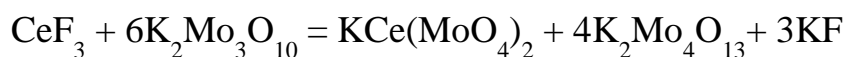
У випадку системи з літієм та натрієм область кристалізації подвійного молібдату досить широка: $Li/Mo = 0.5 - 1.2$, а у $Na/Mo = 0.5 - 1.0$. Тобто при таких співвідношеннях утворюється чистий $LiCe(MoO_4)_2$ або $NaCe(MoO_4)_2$, а вище цих співвідношень – церій діоксид.

При переході до систем з калієм ситуація дещо інша. При низьких співвідношеннях K/Mo подвійний молібдат утворюється з домішкою кристалічного $K_2Mo_2O_7$, який потім важко відмивається. А чистий продукт утворюється у вузькому інтервалі $K/Mo = 0.7 - 0.8$ і вже при співвідношенні $K/Mo = 1$ знову утворюється CeO_2 .

На жаль, в системі з цезієм отримати чистий подвійний молібдат не вдалося, оскільки область кристалізації цезію дуже мала (при низькому співвідношенні $Cs/Mo = 0.5$ отримується $CsCe(MoO_4)_2$ та CeO_2 , а вже вище цього співвідношення утворюється $Cs_2Mo_3O_{10}$ та CeO_2) із-за великого радіусу та збільшення лужності металу при переході від Li до Cs .

Для досліджених систем формування подвійного молібдату може бути представлено схемою взаємодії:



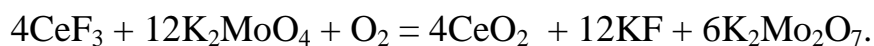


Для дослідженої системи було встановлено, що дана сполука формується і у випадку використання CeO_2 в якості вихідної сполуки:



Але у такому випадку час гомогенізації вихідних розплавів збільшується до 12 год, як це було відмічено авторами [87]. Однак одержаний подвійний молібдат містить домішку CeO_2 , що, очевидно, пов'язано з високою термічною і термодинамічною стабільністю кубічної модифікації церій (IV) оксиду.

Кількісне перетворення сполуки церію (IV) на (III) спостерігається тільки у випадку співвідношень представлених у таблиці 4. При зростанні цих співвідношень рівновага у розплаві зміщується в бік окисного перетворення сполук церію (III):



Такимчином,

вперше встановлено роль кислотності молібдатних розплавів на стійкість сполук церію у різних ступенях окиснення:

у більш кислих розплавах,

що відповідають солям $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ та $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

при низьких співвідношеннях M/Mo ,

спостерігається стабілізація нижчого ступеня окиснення церію (III). І навпаки, при збільшенні вмісту лужного елемента у солях відбувається формування високого ступеня окиснення у вигляді CeO_2 . Встановлена закономірність може бути використана для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).

У розчині–розплаві при охолодженні утворювалися циліндричні монокристали переважно на стінках та дні тиглів (у випадку подвійних молібдатів) або як домішка - кубічні монокристали (CeO_2). Фотографії вирощених кристалів показані на рисунку 9.



Рисунок 9. Мікрофотографії $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ (a), CeO_2 (b), $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ (c) кристалів.

Отримані подвійні молібдати було охарактеризовано ІЧ спектроскопією та рентгенофазовим аналізом. Так, на рисунку 10 наведено загальний вигляд ІЧ спектрів $\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), де характерною особливістю є подібність у розташуванні смуг як деформаційних коливань, так і валентних у ізолюваного молібдатного аніону високої симетрії. Така подібність зумовлена близькістю кристалічної будови одержаних сполук: всі вони належать до структурного типу шеєліт.

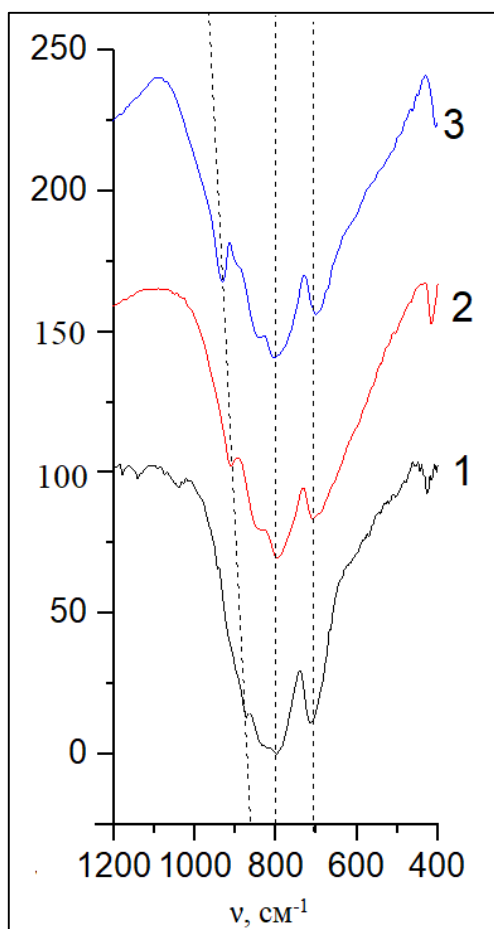


Рисунок 10. ІЧ спектри $\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ (крива 1), Na (крива 2) та K (крива 3).

Таблиця 5. Частоти коливань ІЧ спектрів $\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

$\text{M}^{\text{I}}\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$	Частоти коливань, cm^{-1}	
	$\nu(\text{MoO}_4^{2-})$	$\delta(\text{MoO}_4^{2-})$
$\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}$	712 797 838 874	428

$M^I - Na$	711 800 852 912	419
$M^I - K$	704 803 847 903(пл) 933	403

Смуги в області $700 - 935 \text{ см}^{-1}$ віднесені до коливань MoO_4^{2-} , а симетричні та асиметричні коливання групи MoO_3 виділено для літійової сполуки при 428 см^{-1} , натрійвмісної сполуки при 403 см^{-1} , а для калійвмісної - 419 см^{-1} (таблиця 5).

Отримані сполуки $M^I\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ідентифіковано методом рентгенографії порошку (рисунок 11).

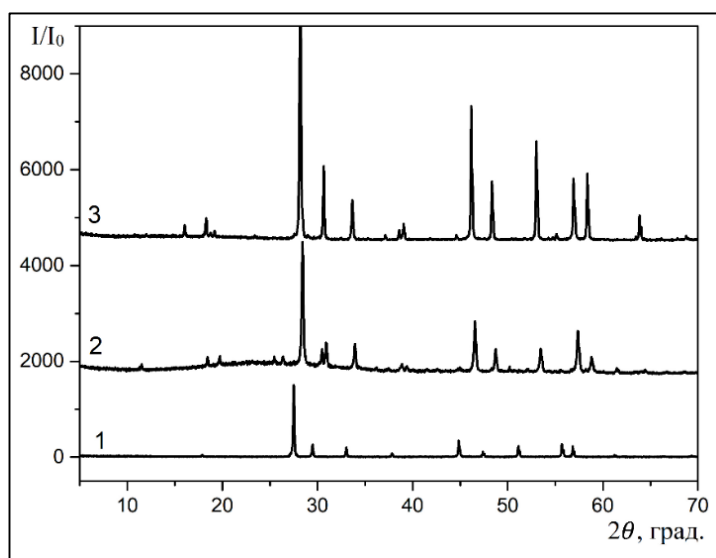


Рисунок 11. Рентгенограми $M^I\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$, де $M^I = \text{K}$ (крива 1), Na (крива 2) та Li (крива 3)

У випадку калій вмісної сполуки проведено рентгеноструктурний аналіз монокристалу. Всі фази індексовано в тетрагональній сингонії $I4_1/a$. Оскільки до початку дослідження вирішення кристалічної структури $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ мало сумнівний характер, оскільки аналізувалося із суміші з CeO_2 [87], особливості кристалічної будови подвійного молібдату калію – церію (III) було уточнено методом монокристалу (таблиця 6).

Таблиця 6. Результати структурного експерименту для $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$

Кристалографічні параметри	
Сполука	$\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$
Сингонія	Тетрагональна
Просторова група, Z	I41/a, 2
Параметри ґратки, Å	a = 5,4158 (6), c = 12,095 (3)
V, (Å ³)	354,76 (11)
Незалежні рефлекси	338
Рефлекси з I > 2σ(I)	662
h; k; l	-4 → 8, -8 → 8, -19 → 4
R ₁ (all)	0,039
wR ₂	0,102

Атоми калію та церію займають одну спільну позицію, а утворений координаційний поліедр з атомами оксигену може бути представлений увигляді тетрагональної антипризми. Кристалічний каркас утворюється за рахунок поєднання таких поліедрів у восьмичленні цикли, так, що атоми молібдену та калію – церію розташовані у шаховому порядку (рисунок 12).

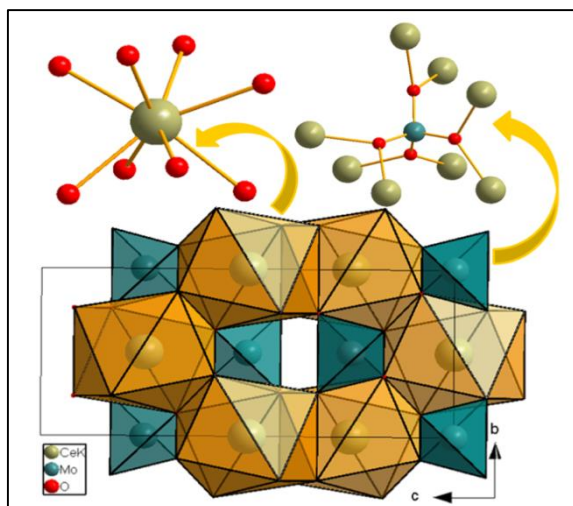


Рисунок 12. Особливості координаційного оточення поліедру K/CeO_8 та кристалічний мотив каркасу $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ вздовж осі c та b

У порівнянні з іншими відомими похідними множини структурного типу шееліту, що бере свій початок від CaWO_4 , кристалічна структура $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ відрізняється тим, що має високу тетрагональну симетрію. Серед більшості відомих подвійних молібдатів, що утворюються шляхом гетеровалентної заміни в

катіонній позиції $2\text{Ca}^{2+} = \text{K}^+ + \text{M}^{3+}$, на Nd, Sm та Gd, симетрія каркасу знижується до моноклінної [62].

У спектрі люмінесценції $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ (рисунок 13) є широка смуга в області 300 – 350 нм, що відповідає електронним переходам з 5d - оболонки на 4f. Ця смуга є досить широкою, і її положення визначається природою речовини. Розщеплення на дві компоненти також свідчить про те, що церій знаходиться у КЧ 8.

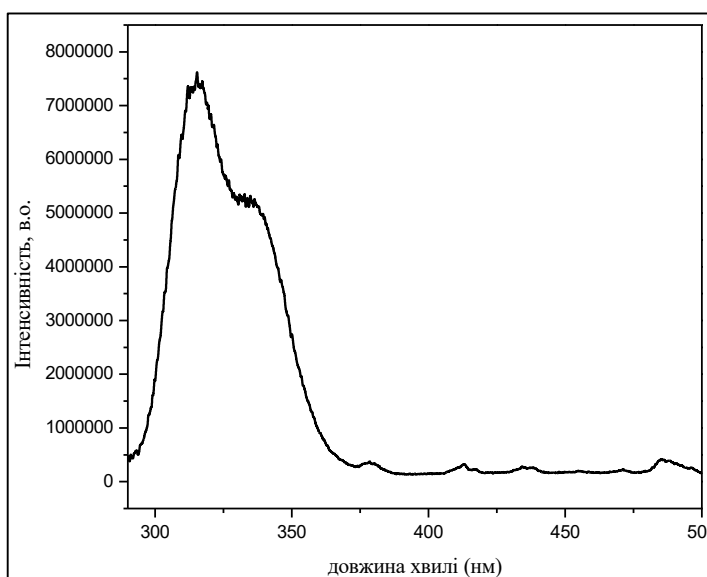


Рисунок 13. Спектри люмінесценції $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$.

4.2. Кристалізація фосфатів церію у комбінованих розплавах $\text{M}^{\text{I}} - \text{Ce} - \text{P} - \text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Фосфати церію(III) на сьогодні досліджені мало саме у зв'язку з низькою стійкістю ступеня окиснення +3 у сольових розплавах. Так, найбільш стійкою сполукою є моноцит. Однак інших сполук, нажаль, отримано було мало. Вирішити проблему можна шляхом підбору вихідної речовини – CeF_3 .

На першому етапі дослідження вивчалися процеси кристалізації у натрій – калій – або цезій – вмісних фосфатних розплавах, що містили Церій(III) фторид. Відповідно до представленої у розділі 2 методики фторид вносився у фосфатний розплав при 1000 °С. Гомогенізація проводилася за 30 хв, а далі розплав охолоджували зі швидкістю 50 – 70°. Формування кристалічного продукту спостерігалось для усіх досліджених співвідношень. Раніше відомо, що у таких системах єдиним продуктом кристалізації є CePO_4 [88]. У випадку застосування

фториду замість церій діоксиду при швидшуються процеси гомогенізації і відбувається зниження густини розплаву, що сприяє формуванню голкоподібних кристалів розміром до 1 мм.

Дослідження проводилося у системах Na – Ce – P – O, K – P – Ce – O та Cs – Ce – P – O. Варто відмітити, що навіть при найменших співвідношеннях лужного металу до фосфору спостерігається формування сполуки церію (IV), однак, у зв'язку з високою спорідненістю фосфатних тетраедрів до церію усі одержані сполуки – фосфати, причому найбільш стабільною сполукою є моноцит (таблиця 7).

Таблиця 7. Склад кристалічних фаз та вихідних розчинів – розплавів систем M^I – Ce – Mo – P – O (де M^I – Na, K, Cs)

Система	M^I/P	Ce/P	Продукт
Na – Ce – P – O	1.00	0.07	CePO ₄
Na – Ce – P – O	1.33	0.07	CePO ₄ + NaCe ₂ (PO ₄) ₃
K – Ce – P – O	0.75	0.30	CePO ₄ + KCe ₂ (PO ₄) ₃
K – Ce – P – O	1.00	0.30	CePO ₄ + KCe ₂ (PO ₄) ₃
K – Ce – P – O	1.20	0.30	CePO ₄ + KCe ₂ (PO ₄) ₃
Cs – Ce – P – O	1.00	0.12	CsPO ₃

ІЧ спектр моноциту наведений на рисунку 14, що повністю збігається з літературним [88]. У частотному діапазоні 1400 – 400 см⁻¹ знаходяться коливання (PO₄³⁻) групи. Смуга при 1064 см⁻¹ належить до асиметричних валентних коливань PO₄³⁻ групи, а смуги коливань при 609 та 536 см⁻¹ належать до O = P – O та O – P – O деформаційних коливань PO₄³⁻ групи. Чотири піки середньої інтенсивності від 400 до 700 см⁻¹ обумовлені деформаційними коливаннями P – O – зв'язків у спотворених PO₄³⁻ тетраедрах [89 – 92].

Рентгенографія порошку CePO₄ представлена на рисунку 15.

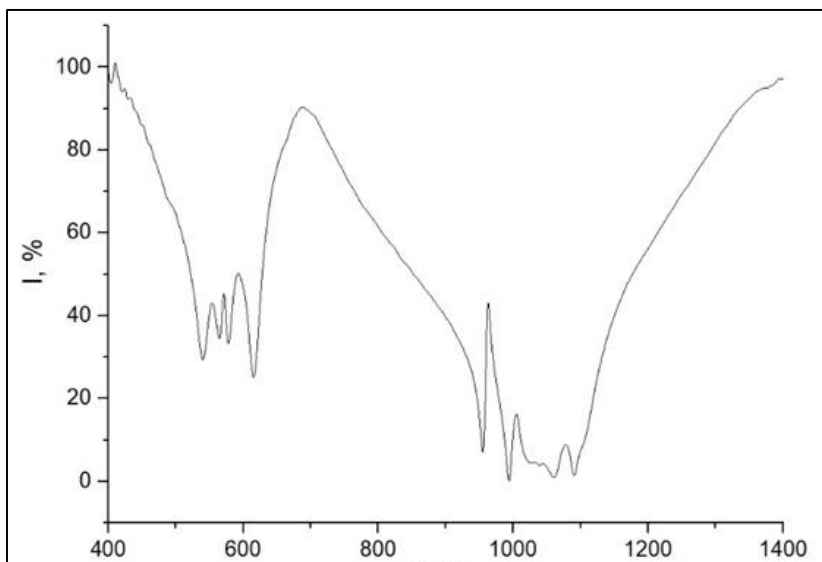


Рисунок 14.ІЧ спектр $CePO_4$

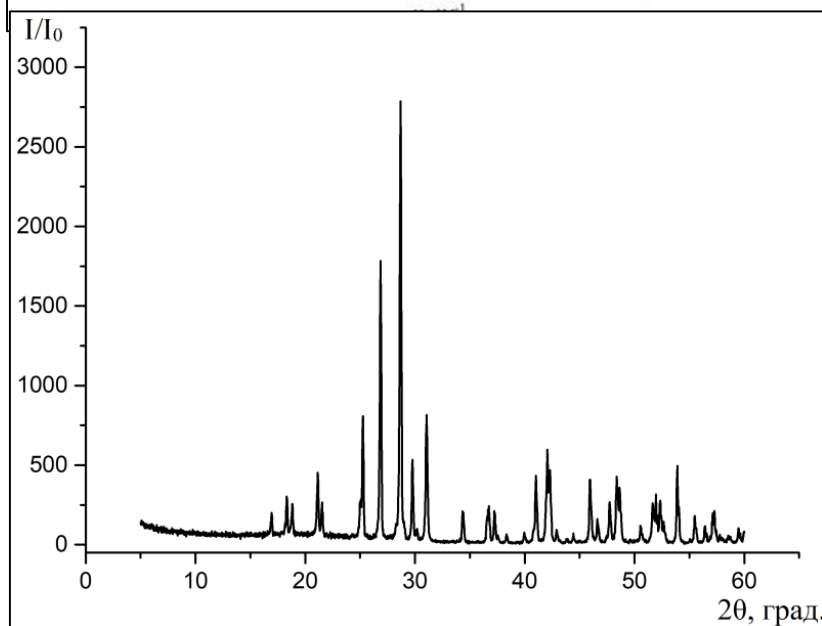


Рисунок 15.Рентгенограма $CePO_4$

4.3. Кристалізація фосфатів церію у розчин-розплавах систем $NaF - Na_2O - P_2O_5$ та $NaF - Na_2O - P_2O_5 - MoO_3$

Для дослідження взаємодії у розплавах, що містять йони церію(III), було обрано сольові системи на основі фосфатів, фторидів та молібдатів. З літератури відомо [93], що у випадку ортофосфатів церію(III) з розплавів $Na_2O - P_2O_5$ кристалізація відбувається з переважним формуванням $CePO_4$ за співвідношень $Na/P > 1$. При цьому склад продукту не змінюється у досить широкому інтервалі співвідношень $Na/P > 1,0 - 1,8$. Така закономірність пов'язана з тим, що відповідні фосфатні розплави містять в переважній більшості метафосфатні цикли та розгалужені ланцюги, а катіони натрію та церію слугують компенсаторами заряду

[94]. У випадку охолодження таких розплавів відбувається перегрупування відповідних складових таким чином, що кисневі поліедри Церію швидше конденсуються між собою, ніж з аніонними групами PO_4^{3-} . Таке припущення підтверджується будовою відповідного ортофосфату церію(III), де атоми Церію знаходяться в додекаедричному оточенні атомів кисню так, що формують тривимірний каркас шляхом поєднання між собою саме поліедрів CeO_8 (рисунок 16). На противагу, подвійний ортофосфат церію-натрію з таких розплавів не одержується, оскільки містить ізольовані групи CeO_8 , кожен з яких оточений фосфатними тетраедрами. На сьогодні відомо, що оптимальними підходами до керованого синтезу таких острівкових структур є вирощування кристалів з високолужних розплавів. Так, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ вже було одержано тільки з високолужних розплавів та за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [95].

З метою оптимізації умов одержання монокристалічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ за більш м'яких умов та температур, було обрано дві системи: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ та $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Солі NaF та Na_2MoO_4 були обрані завдяки тому, що їх присутність у фосфатних розплавах є одним із факторів деполімеризації фосфатних тетраедрів та пониження температури плавлення відповідної шихти завдяки формуванню низько плавких евтектик [94].

На першому етапі дослідження для встановлення ролі фторидної компоненти було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ зі співвідношенням $\text{Na/P} = 1,0$ (таблиця 8), а вміст NaF варіювався в межах від 20 до 60 % мол. При високому вмісті натрій фториду – 60 % мол. – відповідні розплави схильні до склоутворення. При зменшенні вмісту NaF від 50 до 40 % мол. спостерігається кристалізація моноклінної модифікації CePO_4 (таблиця 8), однак, вже при досягненні 45 – 40 % мол. з'являється домішка $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. При умові вмісту NaF 35 % мол. подвійний фосфат отримано у чистому вигляді. Подальше зниження вмісту натрій фториду призводить до зменшення його ролі у процесах кристалоформування, і продукти взаємодії повністю відповідають результатам, одержаним для системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ [93].

Таблиця 8. Співвідношення вихідних розчин-розплавів систем а) NaF – Na₂O – P₂O₅ та б) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃, що містять 10 % мол. CeF₃ та отриманих кристалічних фаз, де «-» означає, що даний реактив у конкретному випадку не використовувався.

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P	Кристалічні фази
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
а) NaF – Na₂O – P₂O₅					
60,0	15,0	15,0	-	1,0	склоутворення
50,0	20,0	20,0	-	1,0	CePO ₄
45,0	22,5	22,5	-	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
40,0	25,0	25,0	-	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
35,0	27,5	27,5	-	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	30,0	30,0	-	1,0	CePO ₄
25,0	32,5	32,5	-	1,0	CePO ₄
20,0	35,0	35,0	-	1,0	CePO ₄
45,0	28,1	16,9	-	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	37,5	22,5	-	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
18,0	45,0	27,0	-	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
б) NaF – Na₂O – P₂O₅ – MoO₃					
-	47,3	6,8	36,0	7,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
-	49,5	13,5	27,0	3,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
-	51,8	20,3	18,0	2,56	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
-	54,2	27,6	8,2	1,96	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
-	55,0	30,0	5,0	1,83	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
-	50,9	11,9	27,2	4,29	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
-	51,4	12,9	25,7	4,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
-	52,3	14,5	23,2	3,60	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄

Для встановлення ролі лужності комбінованих фосфатно-фторидних розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ досліджено процеси кристалізації при співвідношенні $\text{Na}/\text{P} = 1,67$, що відповідає $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaPO}_3 = 1$ (таблиця 8). Так, при вмісті натрій фториду від 30 до 60 % мол. спостерігається формування винятково $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. Таким чином, при спонтанному кристалоутворенні з фторидних розплавів вирішальну роль відіграє співвідношення Na/P , а вплив фторидної компоненти набуває структуроутворюючої сили при вмісті NaF від 30 до 60 %.

На противагу, у молібдатних розплавах, що містили Na_2MoO_4 , зміна полів кристалізації відбувається більш плавно, завдяки можливості варіювати співвідношення Na/P в широких межах. Так, при $\text{Na}/\text{P} = 1,83 - 3,60$ спостерігається співкристалізація $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ й CePO_4 . Однак при досягненні $\text{Na}/\text{P} = 4,00$ у складі продуктів присутній тільки чистий подвійний ортофосфат. Тобто, так само як і натрій фторид, молібдат чинить деполімеризуючу дію, знижуючи в'язкість відповідного розплаву та температуру плавлення відповідної шихти. Таким чином досягається контрольована зміна полів кристалізації та реалізується більш широкий інтервал робочих температур.

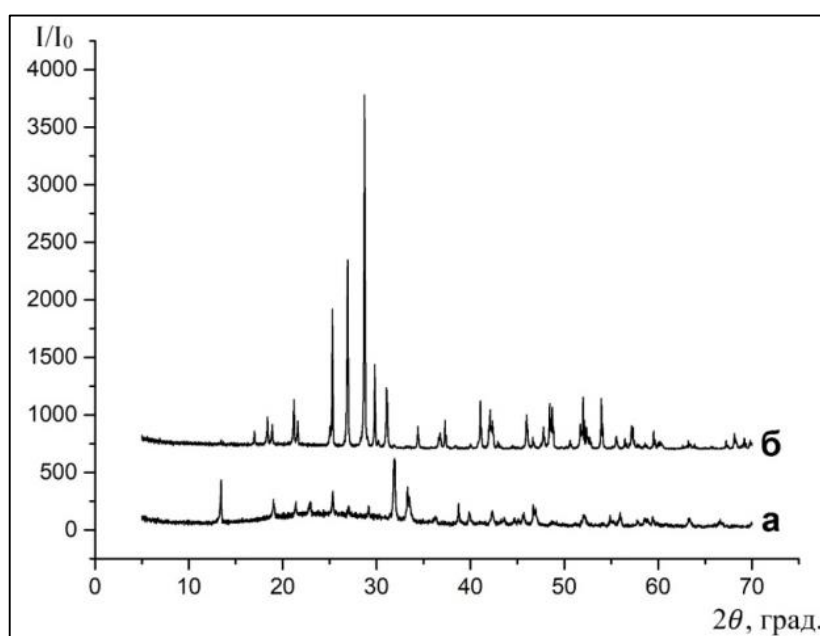


Рисунок 16. Дифрактограми сполук: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ та б) CePO_4

Отримані сполуки $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ та CePO_4 ідентифіковано методом рентгенографії порошку, що наведено на рисунок 16. ІЧ-спектри отриманих кристалічних сполук наведено на рисунок 17. Для кожної з одержаних сполук виявлено ряд характеристичних смуг у діапазоні $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають

ізолюваним ортофосфатним тетраедрам [94, 96]. Так, уширена смуга, що складається мінімум з п'яти компонент 1400 - 850 cm^{-1} належать до валентних коливань PO_4^{3-} груп обох фосфатів, а смуги коливань при 600– 400 cm^{-1} належать до $\text{O} = \text{P} - \text{O}$ та $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ деформаційних коливань PO_4^{3-} групи (таблиця 8). Принциповою відмінністю між двома дослідженими каркасами є наявність двох додаткових смуг з низькою інтенсивністю при 412 та 423 cm^{-1} , які характерні і для інших подвійних фосфатів зі структурою глазериту.

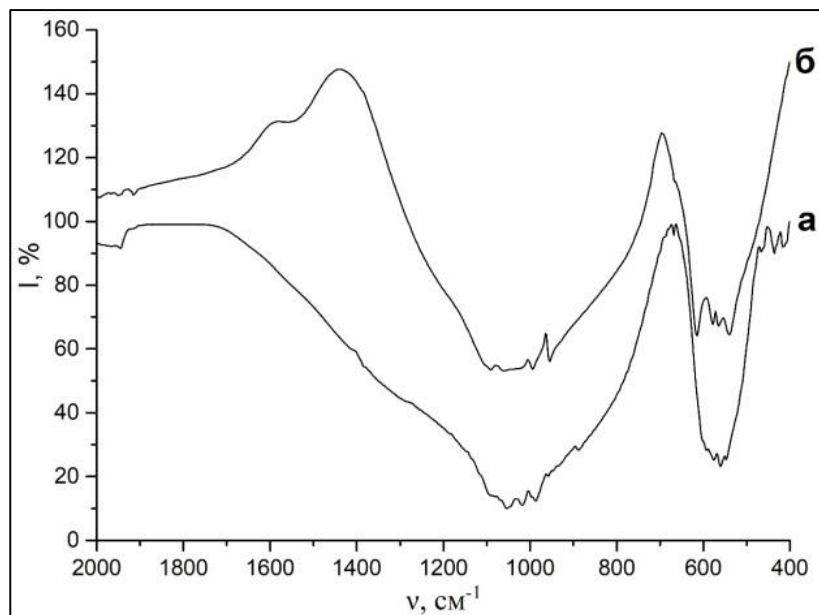


Рисунок 17. ІЧ-спектри: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ та б) CePO_4 .

Таблиця 8. Порівняння ІЧ-спектрів фосфатів церію, одержаних з бінарних розплавів, де «-» означає що, дана частота не є характеристичною

Частоти коливань	Сполука	
	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$	CePO_4
$\nu(\text{PO}_4^{3-})$ $\nu(\text{P}=\text{O})$	1386	1190 ($\nu(\text{P}=\text{O})$)
$\nu(\text{P} - \text{O})$	1284	1090
	1095	1062
	1053	1024
	1018	994
	986	956
	958	-
	887	-
$\delta(\text{O} - \text{P} - \text{O})$	595	614

	577	580
	562	564
	538	547
$\delta(\text{O} - \text{P} - \text{O})$	423	-
	412	-

З ІЧ-спектрів можна зробити висновок, що симетрія фосфатних тетраедрів у подвійному ортофосфаті близька до такої у CePO_4 . Однак кристалічні каркаси цих сполук відрізняються істотно: $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр.гр. Pbc_21 $^\circ a = 5,874(1)$, $^\circ b = 13,952(2)$, $^\circ c = 18,470(1)$ Å, $^\circ V = 4090,63(2)$ Å³, структурний тип глазерит, тоді як CePO_4 має моноклінну монацитову структуру. Принциповою відмінністю цих каркасів є спосіб поєднання кисневих поліедрів церію(III). Якщо у випадку монациту тривимірний каркас утворюється за рахунок поєднання CeO_8 спільними ребрами і вершинами, то наявність натрію у структурі призводить до формування шарів, кожен з яких містить ізольовані CeO_8 , що оточено сімома фосфатними групами. Така деполімеризуюча роль катіонів натрію реалізується у розплаві завдяки присутності інертного розчинника.

Так, взаємодія в бінарних розплавах за участі фториду та молібдату може бути представлена схемами:



У кожному з розглянутих випадків формування каркасу острівкової будови реалізується за рахунок кислотно-основних рівноваг між Na_2MoO_4 й $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ й NaPO_3 і може бути успішно використана не тільки для пониження температури кристалізації цільової фази, але й для цілеспрямованого моделювання умов одержання функціональних матеріалів каркасної і острівкової будови.

5. Висновки

1) Встановлено вплив кислотності молібдатних розплавів на стійкість сполук церію у різних ступенях окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям $M^I_2Mo_3O_{10}$ та $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na, K, Cs$) при низьких співвідношеннях M^I/Mo , спостерігається стабілізація нижчого ступеня окиснення церію(III). І навпаки, при збільшенні співвідношення M^I/Mo відбувається формування найвищого ступеня окиснення Церію.

2) При переході від солей Li до Cs у складі розплавів, відбувається звуження відповідної області кристалізації ізоструктурних подвійних молібдатів церію(III) таким чином, що монофазний зразок одержано для $M^I Ce(MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K$), при цьому область формування CeO_2 починає домінувати. Таким чином, при зростанні лужності розплаву процес перетворення церію(III) в церій(IV) може бути контрольований співвідношенням M^I/Mo ;

3) Можливості розчин-розплавного синтезу фосфатів різної будови можуть значно розширюватися завдяки включенню додаткових інертних розчинників.

4) У випадку використання бінарних сольових систем $Na_2O-P_2O_5-NaF$ та $Na_2O-P_2O_5-MoO_3$ показано можливість розширення області кристалізації $Na_3Ce(PO_4)_2$ та показано роль співвідношення Na/P у керованому синтезі каркасних сполук.

5) Встановлені закономірності щодо деполімеризуючої ролі фториду та молібдату відносно фосфатних ланцюгів у розплавах може бути використана для одержання широкого класу нових функціональних сполук з контрольованим ступенем конденсації кисневих поліедрів полівалентних металів.

6. Список літератури

1. Morozov V. A., Bertha A., Meert K. W., Van Rompaey S., Batuk D., Martinez G. T., Van Aert S., Smet P. F., Raskina M. V., Poelman D., Abakumov A. M., Hadermann J. Incommensurate modulation and luminescence in the $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{4(1-y)}(\text{WO}_4)_{4y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) red phosphors. *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25, № 21, P. 4387–4395.
2. Zhuravlev V. D., Reznitskikh O. G., Velikodnyi Y. A., Patrusheva T. A., Sivtsova O. V. Analysis of solid solutions stability in scheelite-type molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. Vol. 184, № 10, P. 2785–2789.
3. Zhou L., Wei J., Wu J., Gong F., Yi L., Huang J. Potential red-emitting phosphor for white LED solid-state lighting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 476(1–2), P. 390–392.
4. Li X., Yang Z., Guan L., Guo Q. A new yellowish green luminescent material $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$. *Materials Letters*. 2009. Vol. 63, № 12, P. 1096–1098.
5. Bavykina I., Angloher G., Hauff D., Kiefer M., Petricca F., Pröbst F. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments. *Optical Materials*. 2009. Vol. 31, № 10, P. 1382–1387.
6. Marques A. P. A., Picon F. C., Melo D. M. A., Pizani P. S., Leite E. R., Varela J. A., Longo E. Effect of the order and disorder of BaMoO_4 powders in photoluminescent properties. *Journal of Fluorescence*. 2008. Vol. 18, № 1, P. 51–59.
7. Zhen L., Wang W. S., Xu C. Y., Shao W. Z., Ye M. M., Chen Z. L. High photocatalytic activity and photoluminescence property of hollow CdMoO_4 microspheres. *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 58, № 6, P. 461–464.
8. Babin V., Bohacek P., Krasnikov A., Nikl M., Stolovits A., Zazubovich S. Origin of green luminescence in PbWO_4 crystals. *Journal of Luminescence*. 2007. Vol. 124, № 1, P. 113–119.
9. Mikhailik V. B., Kraus, H. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006. Vol. 39, № 6, P. 1181–1191.

10. Mikhrin S. B., Mishin A. N., Potapov A. S., Rodnyi P. A., Voloshinovskii A. S. X-ray excited luminescence of some molybdates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2002. Vol. 486(1–2), P. 295–297.

11. Pôrto S. L., Longo E., Pizani P. S., Boschi T. M., Simões L. G. P., Lima S. J. G., Ferreira J. M., Soledade L. E. B., Espinoza J. W. M., Cássia-Santos M. R., Maurera M. A. M. A., Paskocimas C. A., Santos I. M. G., Souza A. G. Photoluminescence in the $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ system at room temperature. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. Vol. 181, № 8, P. 1876–1881.

12. Longo V. M., Orhan E., Cavalcante L. S., Porto S. L., Espinosa J. W. M., Varela J. A., Longo E. Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: an experimental and first-principles study. *Chemical Physics*. 2007. Vol. 334(1–3), P. 180–188.

13. Oeder R., Scharmann A., Schwabe D. Growth and properties of various scheelite type mixed crystal systems. *Journal of Crystal Growth*. 1980. Vol. 49, № 2, P. 349–356.

14. Zhuravlev V., Khodos M., Velikodnyi Y. On mutual solubility of molybdates and tungstates with scheelite structure. *Russian journal of inorganic chemistry*. 1994. Vol. 39, № 3, P. 464–466.

15. Zhuravlev V. D., Tkachenko E. V., Laishevtseva N. A., Fedorova L. M., Gabrielyan V. T. The PbMoO_4 - SrMoO_4 system. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. 1985. Vol. 30, № 3, P. 763-765.

16. Laishevtseva N. A., Tkachenko E. V., Zhuravlev V. D. The PbWO_4 – SrWO_4 system. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. 1983. Vol. 28, № 12, P. 3137-3140.

17. Chang L. L. Y. Solid Solutions of scheelite with other $\text{R}^{\text{II}}\text{WO}_4$ -type tungstates. *The American mineralogist*. 1967. Vol. 52, P. 427–435.

18. Hu W., Tong W., Li L., Zheng J., Li G. Cation non-stoichiometry in multi-component oxide nanoparticles by solution chemistry: a case study on CaWO_4 for tailored structural properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, № 24, P. 11634–11643.

19. Barros B. S., De Lima A. C., Da Silva Z. R., Melo D. M. A., Alves-Jr S. Synthesis and photoluminescent behavior of Eu^{3+} -doped alkaline-earth tungstates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012. Vol. 73, № 5, P. 635–640.
20. Batuk D., Batuk M., Morozov V. A., Meert K. W., Smet P. F., Poelman D., Abakumov A. M., Hadermann J. Effect of cation vacancies on the crystal structure and luminescent properties of $\text{Ca}_{0.85-1.5x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.1\pm 0.05+0.5x}\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.567$) scheelite-based red phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 706, P. 358–369.
21. Damascena Dos Passos R. H., Arab M., Pereira De Souza C., Leroux C. $\text{Sr}_{1/2}\text{Ce}_{5/14\pm 1/7}\text{WO}_4$: a new modulated ternary scheelite compound. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2017. Vol. 73, № 3, P. 466–473.
22. Dey R., Kumari A., Soni A. K., Rai V. K. $\text{CaMoO}_4:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Mg}^{2+}$ upconverting phosphor for application in lighting devices and optical temperature sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2015. Vol. 210, P. 581–588.
23. Dunaeva E. E., Ivleva L. I., Doroshenko M. E., Zverev P. G., Nekhoroshikh A. V., Osiko V. V. Synthesis, characterization, spectroscopy, and laser operation of SrMoO_4 crystals co-doped with Tm^{3+} and Ho^{3+} . *Journal of Crystal Growth*. 2015. Vol. 432, P. 1–5.
24. Huang F., Gao Y., Zhou J., Xu J., Wang Y. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped CaMoO_4 : a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 639, P. 325–329.
25. Luitel H. N., Chand R., Watari T. $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{M}^+$ phosphor with controlled morphology and color tunable upconversion. *Displays*. 2016. Vol. 42, P. 1–8.
26. Meert K. W., Morozov V. A., Abakumov A. M., Hadermann J., Poelman D., Smet P. F. Energy transfer in Eu^{3+} doped scheelites: use as thermographic phosphor. *Optics Express*. 2014. Vol. 22, № S3, P. A961-A972.
27. Shao Q., Li H., Wu K., Dong Y., Jiang J. Photoluminescence studies of red-emitting $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ as a near-UV or blue convertible phosphor. *Journal of Luminescence*. 2009. Vol. 129, № 8, P. 879–883.

- 28.** Shivakumara C., Saraf R. Eu^{3+} -activated SrMoO_4 phosphors for white LEDs applications: synthesis and structural characterization. *Optical Materials*. 2015. Vol. 42, P. 178–186.
- 29.** Soni A. K., Kumari A., Rai V. K. Optical investigation in shuttle like $\text{BaMoO}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ phosphor in display and temperature sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2015. Vol. 216, P. 64–71.
- 30.** Xie J., Liao J., Geng Z., Ye C., Yuan H., Xiong W., Cao D., Zhan Z., Chen L., Shen B., Yin Z. Effects of Y concentration on luminescence properties of PbWO_4 single crystals. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2006. Vol. 130(1–3), P. 31–35.
- 31.** Zhu W. L., Huang H. W., Feng X. Q., Kobayashi M., Usuki Y. Mechanism of Th^{4+} , Zr^{4+} doping in PbWO_4 crystals. *Solid State Communications*. 2003. Vol. 125, P. 253–257.
- 32.** Morozov V. A., Raskina M. V., Lazoryak B. I., Meert K. W., Korthout K., Smet P. F., Poelman D., Gauquelin N., Verbeeck J., Abakumov A. M., Hadermann J. Crystal Structure and Luminescent Properties of $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ (R=Gd, Sm) red Phosphors. *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26, № 24, P. 7124–7136.
- 33.** Kim T., Kang S. Potential red phosphor for UV-white LED device. *Journal of Luminescence*. 2007. Vol. 122-123, P. 964–966.
- 34.** Hwang K.-S., Jeon Y.-S., Hwangbo S., Kim J.-T. Red-emitting LiEuW_2O_8 phosphor for white emitting diodes prepared by sol–gel process. *Optica Applicata*. 2009. Vol. 39, № 2, P. 375-382.
- 35.** Yan B., Wu J. H. $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{NaY}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ submicrometer phosphors: hydrothermal synthesis assisted by room temperature-solid state reaction, microstructure and photoluminescence. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 116, № 1, P. 67–71.
- 36.** Haque M. M., Lee H. I., Kim D. K. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 481(1–2), P. 792–796.

- 37.** Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F. G., Yan B. Efficient red phosphors $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = La, Gd and Y) for white LEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, № 9, 095407.
- 38.** Morozov V. A., Arakcheeva A. V., Pattison P., Meert K. W., Smet P. F., Poelman D., Gauquelin N., Verbeeck J., Abakumov A. M., Hadermann J. $\text{KLu}(\text{MoO}_4)_2$: polymorphism, structures, and luminescent properties. *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, № 16, P. 5519–5530.
- 39.** Cavalli E., Zannoni E., Mucchino C., Carozzo V., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M. Optical spectroscopy of Nd^{3+} in $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystals. *Journal of the Optical Society of America B*. 1999. Vol. 16, № 11, P. 1958–1965.
- 40.** Huang X., Wang G. Growth, thermal and spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, № 22, 225401.
- 41.** Chen Y., Lin Y., Gong X., Tan Q., Luo Z., Huang Y. Polarized spectral characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal with perfect cleavage planes: a promising microchip gain medium. *Journal of the Optical Society of America B*. 2007. Vol. 24, №3, P. 496-503.
- 42.** Kaminskii A. A., Kholov A., Klevtsov P. V., Khafizo S. Kh.. Spectroscopy and stimulated emission of Nd^{3+} -doped tetragonal $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ disordered crystals. *Physica status solidi (a)*. 1989. Vol. 114, №2, P. 713–719.
- 43.** Stevens S. B., Morrison C. A., Allik T. H., Rheingold A. L., Haggerty B. S. $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ as a laser host material. *Physical Review B*. 1991. Vol. 43, №10, P. 7386–7394.
- 44.** Ye Y., Long X., Lin W., Li J., Wang G. Diode-pumped CW lasing of $\text{Nd}:\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$. *Optical Materials*. 2007. Vol. 30, P. 231–233.
- 45.** Kuz'micheva G. M., Kaurova I. A., Zagorul'ko E. A., Bolotina N. B., Rybakov V. B., Brykovskiy A. A., Zharikov E. V., Lis D. A., Subbotin K. A. Structural perfection of $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Yb}$ laser crystals. *Acta Materialia*. 2015. Vol. 87, P. 25–33.

46. Hazen R. M., Finger L. W., Mariathasan J. W. E. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1985, Vol. 46, №2, P. 253–263.

47. Zharikov E. V., Zaldo C., Diaz F. Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications. *MRS Bulletin*. 2009. Vol. 34, P. 271–276.

48. Garcia-Cortes A., Cascales C., de Andres A., Zaldo C., Zharikov E. V., Subbotin K. A., Bjurshagen S., Pasiskevicius V., Rico M. Raman scattering and Nd³⁺ laser operation in NaLa(WO₄)₂. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2007. Vol. 43, №2, P. 157–167.

49. Mendez-Blas A., Rico M., Volkov V., Zaldo C., Cascales C. Optical emission properties of Nd³⁺ in NaBi(WO₄)₂ single crystal. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 101, №7, P. 941–949.

50. Kuz'micheva G. M., Lis D. A., Subbotin K. A., Rybakov V. B., Zharikov E. V. Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce: NaLa(MoO₄)₂ and Yb:NaGd(WO₄)₂. *Journal of Crystal Growth*. 2005. Vol. 275, P. e1835–e1842.

51. Kuzmicheva G. M., Eremin A. V., Rybakov V. B., Subbotin K. A., Zharikov E. V. Structural features of phases (Na_{0.5}R_{0.5})MO₄ and (Na_{0.5}R_{0.5})MO₄:R' (R = Gd, La; R' = Er, Tm, Yb; M = W, Mo) of the scheelite family. *Synthesis and Properties of Inorganic Compounds*. 2009. Vol. 54, №6, P. 854–863.

52. Bolschikov F. A., Kuz'micheva G. M., Lis D. A., Papin Yu. M., Popov A. V., Ryabochkina P. A., Rybakov V. B., Senin V. G., Smirnov V. A., Subbotin K. A., Voron'ko Y. K., Voronov V. V., Zharikov E. V. Growth, refined structural and spectroscopic characteristics of Tm³⁺-doped NaGd(WO₄)₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311, P. 4171–4178.

53. Zharikov E. V., Kuz'micheva G. M., Lis D. A., Papin Y. M., Rybakov V. B., Smirnov B. A., Subbotin K. A. X-ray diffraction study of the structure and defect system of Yb-activated (Na_{0.5}Gd_{0.5})WO₄ crystals. *Inorganic Materials*. 2003. Vol. 39, №2, P. 151–160.

54. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21, № 9, P. 2077–2084.

55. Li Y. Q., van Steen J. E. J., van Kreveld J. W. H., Botty G., Delsing A. C. A., DiSalvo F. J., de With G., Hintzen H. T. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 417, P. 273–279.

56. Uheda K., Hirosaki N., Yamamoto Y., Naito A., Nakajima T., Yamamoto H. Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. Vol. 9, №4, P. H22–H25.

57. Li Y. Q., Hirosaki N., Xie R. J., Takeda T., Mitomo M. Yellow-orange-emitting $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor: structure, photoluminescence, and application in white LEDs. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, P. 6704–6714.

58. Poelman D., Avci N., Smet P. F. Measured luminance and visual appearance of multi-color persistent phosphors. *Optical Society of America*. 2009. Vol. 17, № 1, P. 358–364.

59. Katelnikovas A., Plewa J., Sakirzanovas S., Dutczak D., Enseling D., Baur F., Winkler H., Kareiva A., Justel T. Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ powders and ceramics for pcLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, P. 22126–22134.

60. Žukauskas A., Vaicekauskas R., Ivanauskas F., Vaitkevičius H., Shur M. S. Spectral optimization of phosphor-conversion light-emitting diodes for ultimate color rendering. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93, 051115.

61. Qin L., Huang Y., Tsuboi T., Jin Seo H. The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -activated $\text{MR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{R} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) for light emitting diodes. *Materials Research Bulletin*. 2012. Vol. 47, № 12, P. 4498–4502.

62. Yi L., Zhou L., Wang Z., Sun J., Gong F., Wan W., Wang W. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light-emitting diode application. *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10, № 1, P. 208–213.

- 63.** Voron'ko Yu. K., Subbotin K. A., Shukshin V. E., Lis D. A., Ushakov S. N., Popov A. V, Zharikov E. V. Growth and spectroscopic investigations of Yb³⁺-doped NaGd(MoO₄)₂ and NaLa(MoO₄)₂ – new promising laser crystals. *Optical Materials*. 2006. Vol. 29, P. 246–252.
- 64.** Kaminskii A. A. Today and Tomorrow of Laser-Crystal Physics. *Physica Status Solidi (A)*. 1995. Vol. 148, №9, P. 9-79.
- 65.** Cavalli E., Meschini C., Toncelli A., Toneli M., Bettineli M. Optical spectroscopy of Tm³⁺ doped in KLa(MoO₄)₂ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. Vol. 58, № 4, P. 587-595.
- 66.** Huang X., Wang G. Growth and optical characteristics of Er³⁺:LiLa(MoO₄)₂ crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 475, P. 693–697.
- 67.** Pang Z. L., Zhang L. Z., Lin Z. B., Wang G. F. Growth and spectroscopic characterisation of Tm³⁺/Yb³⁺ codoped LiGd(MoO₄)₂ crystal. *Materials Research Innovations*. 2008. Vol. 12, № 1, P. 30–34.
- 68.** Li X., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth, thermal and spectroscopic characterization of Er³⁺: NaY(MoO₄)₂ crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2006. Vol. 293, P. 157–161.
- 69.** Sheldrick G. SHELXL – 97: Program for crystal structure refinement. Univ. of Gottingen, (1997).
- 70.** Gao Z., Hu Y., Sun W., Drelich J. W. Surface charge anisotropy of scheelite crystals. *Langmuir*. 2016. Vol. 32, № 25, P. 6282–6288.
- 71.** Antony R. P., Zhang M., Zhou K., Loo S. C. J., Barber J., Wong L. H. Synergistic effect of porosity and gradient doping in efficient solar water oxidation of catalyst-free gradient Mo:BiVO₄. *ACS Omega*. 2018. Vol. 3, № 3, P. 2724–2734.
- 72.** Nikl M., Yoshikawa A., Kamada K., Nejezchleb K., Stanek C. R., Mares J. A., Blazek K. Development of LuAG-based scintillator crystals - A review. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2013. Vol. 59, № 2, P. 47–72.
- 73.** Palan C. B., Koparkar K. A., Bajaj N. S., Omanwar S. K. Synthesis and TL/OSL properties of CaSiO₃:Ce biomaterial. *Materials Letters*. 2016. Vol. 175, P. 288–290.

74. Jaganathan S. K., John peter A. Synthesis and luminescence properties of $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} and Sm^{3+}) phosphors. *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 199, P. 53–59.

75. Qiang Y., Yu Y., Chen G., Fang, J. Synthesis and luminescence properties of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ green phosphor for white LEDs. *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 172, P. 105–110.

76. Wang Z., Yuan C., Li Q., Feng Q., Liu F., Yang Y. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{BiVO}_4-x\text{Ln}_{2/3}\text{MoO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) ceramics with low sintering temperatures. *Journal of Electroceramics*. 2017. Vol. 40, P. 99-106.

77. Kaczmarek A. M., Van Deun R. Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures. *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42, № 23, P. 8835–8848.

78. Baur F., Katelnikovas A., Sakirzanovas S., Petry R., Jüstel T. Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Sm}^{3+}$ powders for pcLEDs. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*. 2014. Vol. 69b, № 2, P. 183–192.

79. Lee G. H., Kang S. Studies in crystal structure and luminescence properties of Eu^{3+} -doped metal tungstate phosphors for white LEDs. *Journal of Luminescence*. 2011. Vol. 131, № 12, P. 2606–2611.

80. Yang M., Liang Y., Gui Q., Zhao B., Jin D., Lin M., Yan L., You H., Dai L., Liu Y. Multifunctional luminescent nanomaterials from $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ with tunable decay lifetimes, emission colors, and enhanced cell viability. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5, P. 1–12, 11844.

81. Yi L., He X., Zhou L., Gong F., Wang R., Sun J. A potential red phosphor $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diode application. *Journal of Luminescence*. 2010. Vol. 130, № 6, P. 1113–1117.

82. Wang Y., Li M., Pan K., Li R., Fan N., Wang G. Synthesis and photoluminescence of rhombic $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. Vol. 16, № 4, P. 3617–3621.

83. Yan J., Xiao X., Yu J., Mao D., Lu G. White light emission materials of self-assembled rare earth molybdates $\text{NaRe}(\text{MoO}_4)_2$ micro-particles: the controllable synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *Crystal Research and Technology*. 2015. Vol. 50, № 7, P. 580–593.

84. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Shmurak S. Z., Kiselev A. P., Lebedev O. I., Gauquelin N., Verbeeck J., Hadermann J., Van Tendeloo, G. Influence of the structure on the properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ red phosphors. *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26, № 10, P. 3238–3248.

85. Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Ghanadi Maragheh M., Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiation Physics and Chemistry*. 2006. Vol. 75, № 2, P. 301–308.

86. Moura J. V. B., Pinheiro G. S., Silveira J. V., Freire P. T. C., Viana B. C., Luz-Lima C. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. Vol. 111, P. 258–265.

87. Zhang H. J., Fu L., Wang C. P., Fu H. F., Xie W. G. Crystal structure of scheelite-type potassium cerium bis(tetraoxomolybdate(VI)), $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*. 2014. Vol. 229, № 3, P. 191–192.

88. Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S. Sonochemical synthesis and characterization of uniform lanthanide orthophosphate (LnPO_4 , Ln = La and Ce) nanorods. *Rare Metals*. 2015. Vol. 34, № 5, P. 301–307.

89. Zhang Y., Guan H. The growth of lanthanum phosphate (rhabdophane) nanofibers via the hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40, № 9, P. 1536–1543.

90. Wang K., Zhang J., Wang J., Fang C., Yu W., Zhao X., Xu H. Growth defects and infrared spectra analysis of CePO_4 single crystals. *Journal of Applied Crystallography*. 2005. Vol. 38, № 4, P. 675–677.

91. Yang M., You H., Zheng Y., Liu K., Jia G., Song Y., Huang Y., Zhang L., Zhang H. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of novel ordered sphere

CePO₄ hierarchical architectures. *Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 48, № 24, P. 11559–11565.

92. Sumaletha N., Rajesh K., Mukundan P., Warriar K. G. K. Environmentally benign sol-gel derived nanocrystalline rod shaped calcium doped cerium phosphate yellow-green pigment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009. Vol. 52, № 2, P. 242–250.

93. Feigelson R. S. Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates. *Journal of the American Ceramic Society - Discussions and Notes*. 1964. Vol. 47, № 5, P. 257–258.

94. Terebilenko K. V., Kyselov D. V., Baumer V. N., Slobodyanik M. S., Petrenko O. V., Khomenko O. V., Dotsenko V. P. Flux synthesis, monoclinic structure, and luminescence of europium(III)-doped K₃La(PO₄)₂. *Crystal Research and Technology*. 2018. Vol. 53, № 10, P. 4–9.

95. Matraszek A., Godlewska P., Macalik L., Hermanowicz K., Hanuza J., Szczygieł I. Optical and thermal characterization of microcrystalline Na₃RE(PO₄)₂:Yb orthophosphates synthesized by Pechini method (RE = Y, La, Gd). *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 619, № 29, P. 275–283.

96. Benarafa L., Rghioui L., Nejjar R., Idrissi M. S., Knidiri M., Lorriaux A., Wallart F. Etude théorique et expérimentale des spectres de vibration des phosphates K₃Ln(PO₄)₂. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. Vol. 61, № 3, P. 419–430.