

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА С ОДНО- И ДВУХПОДРЕШЕТОЧНЫМИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ

Богданова Л.И.^{1,2}, Михайловская З.А.^{1,2}, Щапова Ю.В.^{1,2}

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Фосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуются высокой механической прочностью, термической и химической стабильностью, перспективными люминесцентными свойствами. Термические, электропроводящие и люминесцентные свойства могут существенно изменяться при изменении количества вакансий или структурных позиций за счет одно- и двухподрешеточных замещений (в одной подрешетке La^{3+} и в двух подрешетках La^{3+} и P^{5+} , соответственно), что может расширить применение подобных материалов в оптоэлектронике, лазерной технике, фотокатализе, в качестве температурных сенсоров, альтернативных источников энергии [Ait-Mellal et al., 2022; Wang et al., 2015].

В данной работе с помощью методики соосаждения из твердого раствора были синтезированы две серии образцов: (1) $\text{La}_{1-2x}\text{Me}_1\text{Me}_2\text{PO}_4$, где $\text{Me}_1=\text{Pb}$, $\text{Me}_2=\text{Zr}$, $x=0.05, 0.10$; (2) $\text{La}_{1-x}\text{Me}_1\text{P}_{1-x}\text{Me}_2\text{O}_4$, где $\text{Me}_1=\text{Pb}$, $\text{Me}_2=\text{S}, \text{Mo}$, $x=0.05$. Компенсация заряда осуществляется по гетеровалентному механизму в одной подрешетке $2\text{La}^{3+} = \text{Zr}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$ (серия 1) и в двух подрешетках $\text{La}^{3+} = \text{Pb}^{2+}$, $\text{P}^{5+} = \text{Zr}^{4+}$ (серия 2). В качестве стартовых материалов использовались La_2O_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Осажденный полупродукт сушили и отжигали при температурах 500, 800,

1000 °С. Аттестация структуры и свойств продуктов синтеза проводилась методами рентгеновской порошковой дифракции (XRD-7000, излучение $\text{Cu K}_{\alpha 1}$) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution, возбуждение 633 нм).

Рентгеновская дифракция порошков показала, что при повышении температуры отжига осуществляется переход водных фосфатов в соединения со структурой монацита (пр. гр. $P2_1/n$) (рис. 1). Постоянная решетки синтезированных образцов серии 1 увеличивается по сравнению с LaPO_4 , что позволяет предполагать эффект отрицательного химического давления от совместного допирования Pb^{2+} (ионный радиус $r = 1.35 \text{ \AA}$) и Zr^{4+} ($r = 0.89 \text{ \AA}$). Сохранение структуры монацита при $x \leq 0.10$ является, вероятно, следствием стабилизирующей роли свинца, что было показано ранее в литературе [Kitamura et al., 2015].

Спектры КР (рис. 2) соответствуют моноклинной структуре монацита [Silva et al., 2006]. Положение колебательных мод соединения $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$ в сравнении с таковым для LaPO_4 приведено в табл. 1. Подрешетка PO_4 характеризуется колебаниями ν_i , $i=1-4$, соответствующими невзаимодействующим тетраэдрам PO_4 . Решеточные колебания наблюдаются при волновых числах ниже $\sim 450 \text{ см}^{-1}$.

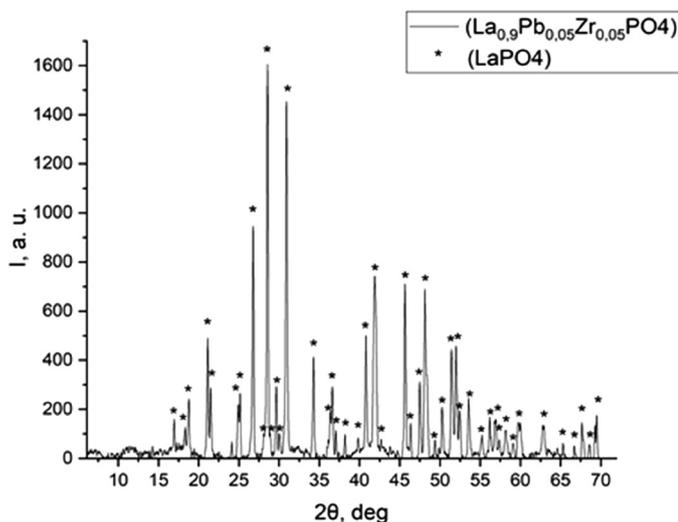


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$ отожженного при 1000 °С

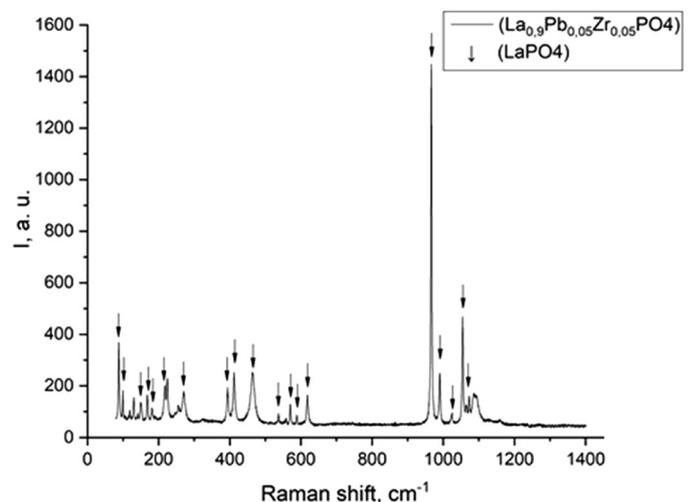


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$ после отжига при 1000 °С

Таблица 1. Экспериментальные частоты КР (см^{-1}) моноклинных ортофосфатов $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$ и LaPO_4

Me: Pb, Zr	La[4]	Симметрия	Колебание
88	90	B_g	Lattice
99	100	A_g	Lattice
119			
130			
146			
151	151	A_g	Lattice
	157	B_g	Lattice
169	170	B_g	Lattice
182	184	A_g	Lattice
218	219	Ag/Bg	Lattice
224	226	Ag/Bg	Lattice
254	258	A_g	Lattice
271	275	A_g	Lattice
395	396	Ag/Bg	Lattice
412	413	Ag/Bg	Lattice
466	466	Ag/Bg	ν_2
537	534	–	–
558			
570	567	–	–
588	587	–	–
618	620	Ag/Bg	ν_4
966	968	Ag/Bg	ν_1
990	987	–	–
1024	1021	–	–
1055	1054	Ag/Bg	ν_3
1064			
1072	1070	–	–
1093			
1094			

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции и КР спектроскопии полученный материал соответствует структуре монацита. Для установления термической стабильности вещества необходимо провести дополнительный отжиг при более высоких температурах. В дальнейшем предполагается проведение исследований полученных материалов методами фото- и катодолуминесцентной спектроскопии.

Измерения выполнены в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-А19-119071090011-6 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. AitMellal O., Oufni L., Messous M.Y., Rostas A.M., Galca A.C., Toma V., Matei E., Secu M. The influence of Zr^{4+} doping on the structural and photoluminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors // Journal of Luminescence. 2022. V. 251. P. 119226.
2. Kitamura N., Tamai Y., Ishida N., Idemoto Y. Effect of Pb Substitution on Electrical Conduction and Sinterability of LaPO_4 -Based Protonic Conductor // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2020. V. 67. P. 391–395.
3. Silva E.N., Ayala A., Guedes I., Paschoal W., Moreira R., Loong C.-K., Boatner L. Vibrational Spectra of Monazite-Type Rare-Earth Orthophosphates // Optical Materials. 2006. V. 29. P. 224–230.
4. Wang K., Yao W., Teng F., Zhu Y. Photocatalytic activity enhancement of LaPO_4 via surface oxygen vacancies // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 56711–56716.