

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.05.087>

УДК 546.(776 + 881.5)

**К.В. Терєбіленко**, <https://orcid.org/0000-0003-2403-4347>

**С.Є. Шнюков**, <https://orcid.org/0000-0003-1338-5272>

**М.С. Слободяник**, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: [kterebilenko@gmail.com](mailto:kterebilenko@gmail.com)

## Закономірності формування фосфатів лантану із фосфатно-молібдатних розплавів

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником*

*Встановлено, що характер кристалоутворення в розплавах системи K–P–Mo–La–O–F визначається співвідношенням K/Mo та P/Mo. Встановлено області кристалізації каркасного  $\text{LaPO}_4$  та  $\text{K}_2\text{La}(\text{PO}_4)_2$  зі структурою арканіту. Показано, що ключовим фактором утворення складнооксидних сполук рідкісноземельних елементів з комбінованих молібдато-фосфатних розплавів є співвідношення K/Mo. У вихідному розчині-розплаві, якщо  $K/Mo = 0,5 \div 1,0$ , формуються ортофосфати  $\text{LnPO}_4$ , що характеризуються каркасною структурою на основі  $\text{LnO}_7/\text{LnO}_8$ ; а якщо  $K/Mo = 1,5 \div 2,5$ , утворюються подвійні ортофосфати складу  $\text{K}_2\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  з острівцевою структурою.*

**Ключові слова:** лантан, молібдат, ванадат, будова скла, розплав.

Вивчення закономірностей синтезу складнозаміщених оксидних фаз у процесі кристалізації з розчинів у розплаві, термообробки сумісноосаджених компонентів та прямої твердофазної взаємодії дає можливість не тільки оптимізувати умови одержання функціональних матеріалів, але й керовано модифікувати їх властивості. Визначення закономірностей утворення твердих розчинів, критеріїв ізо- і гетеровалентного заміщення катіонів та аніонів у таких каркасах має як наукове, так і практичне значення і є одним із найважливіших завдань сучасного матеріалознавства. Тривалий час ортофосфати  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ ) вважалися найстабільнішими і одними з найперспективніших матеріалів для оптики та люмінесценції [1, 2]. Однак у зв'язку з концентраційним гасінням люмінесценції, обумовленим структурним фактором — сполученням оксигенових поліедрів лантанідів між собою, лише для низьких концентрацій активатора відмічено високу інтенсивність емісії [3]. Цей недолік обмежує застосування вказаних сполук як оптичних матеріалів. Подальший прогрес у створенні нових

Цитування: Терєбіленко К.В., Шнюков С.Є., Слободяник М.С. Закономірності формування фосфатів лантану із фосфатно-молібдатних розплавів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 5. С. 87–93. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.05.087>

люмінесцентних матриць з покращеними оптичними властивостями пов'язують зі сполуками каркасного типу, де атоми лантанідів розташовані ізольовано один від одного. Чільне місце серед них займають подвійні фосфати складу  $K_3Ln(PO_4)_2$ , які можуть стати заміною традиційних флуоресцентних джерел світла та ламп розжарювання.

Для подальшого розширення люмінесцентних матеріалів на основі подвійних фосфатів необхідним є встановлення взаємозв'язку між особливостями їх утворення, будовою і спектральними характеристиками. Поглиблення знань у цій сфері потребує детального вивчення особливостей одержання  $K_3Ln(PO_4)_2$  як у вигляді порошків, нанокерамік, так і монокристалів.

Загалом для синтезу таких сполук використовують твердофазний метод [3, 4], застосування якого обмежене високими температурами взаємодії, що сягає  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  [5, 6] та появою небажаних домішок, як правило  $LnPO_4$  [7]. Значно рідше для досягнення мети використовують кристалізацію з галогенідних розплавів і гідротермальну взаємодію, які більш трудомісткі та технічно ускладнені для таких систем [8].

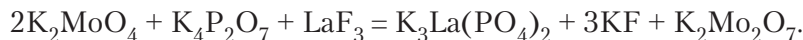
**Експериментальна частина.** Як вихідні реагенти використовувалися:  $K_2MoO_4$  (х. ч.),  $KPO_3$  (х. ч.) та  $K_2CO_3$  (х. ч.) та  $LaF_3$  (ч. д. а.) без попереднього очищення. У дослідженні впливу співвідношення вихідних компонентів розплавленої системи  $K-La-P-Mo-O$  на склад отриманих кристалічних продуктів дотримувалися однакового вмісту лантану фториду – 10 % мол. Розраховані кількості фосфатної та молібдатної компоненти нагрівали в платинових тиглях до  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  і, перемішуючи, вносили фторид лантану. Одержані гомогенні розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1 год і охолоджували зі швидкістю  $80\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$  до  $950-850\text{ }^\circ\text{C}$ . Кристалічні фази виділяли після промивання отриманого продукту від залишків плаву в гарячій дистильованій воді.

Формування кристалічних сполук у фосфатно-молібдатних розплавах, які містили лантан(III), досліджували для бінарних розрізів  $K_4P_2O_7-K_2MoO_4$ ,  $KPO_3-K_2Mo_2O_7$  та  $KPO_3-K_2Mo_3O_{10}$ , при цьому фосфатна компонента розглядалася як безпосередній реагент, а молібдатна – як оптимальний розчинник. Загалом зафіксовано формування сполук двох типів:  $LaPO_4$  та  $K_3La(PO_4)_2$  (рис. 1), умови кристалізації яких наведено в таблиці.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від плоских зразків ( $CuK_\alpha$ -випромінювання з  $\lambda = 1,54178\text{ \AA}$ ; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю  $1,2^\circ$  на хвилину; діапазон кутів  $2\theta$  від  $5,0$  до  $70,0^\circ$ ; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі "Perkin Elmer Spectrum BX" у таблетках  $KBr$  для діапазону частот від  $400$  до  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

**Результати та їх обговорення.** У результаті дослідження процесів кристалізації встановлено, що оксиди відповідних лантанідів мають значну інертність щодо взаємодії з розплавленими фосфатами, молібдатами та їх сумішами, тому в більшості випадків для покращення та пришвидшення процесів формування кристалічних фаз оксид був замінений на фторид відповідного лантаніду(III). Варто відзначити, що у трьох областях, які відповідають вмісту більш ніж 75 %  $P_2O_5$  та  $MoO_3$ , відбувається склування розплавів з подальшою їх ліквідацією під час охолодження, а в області з високим вмістом  $K_2O$ , де співвідношення  $K/P$  вище дифосфатного, температура плавлення отриманої суміші значно перевищує  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [9], що знаходиться за межами нашого технічного обладнання. У решті концентрацій одержано два типи фаз – голкоподібні  $LaPO_4$  та призматичні  $K_3La(PO_4)_2$  (див. рис.1).

Подвійний фосфат  $K_3La(PO_4)_2$  отримано у вигляді призматичних кристалів у розплавах з найвищим співвідношенням К/Мо та К/Р. Варто відзначити, що у випадку фосфатних розплавів дана сполука не кристалізується, що пояснюється надзвичайною стійкістю лантану ортофосфату. Крім того, висока лужність розплаву і присутність дифосфат-аніона є необхідною умовою одержання монофазного зразка:



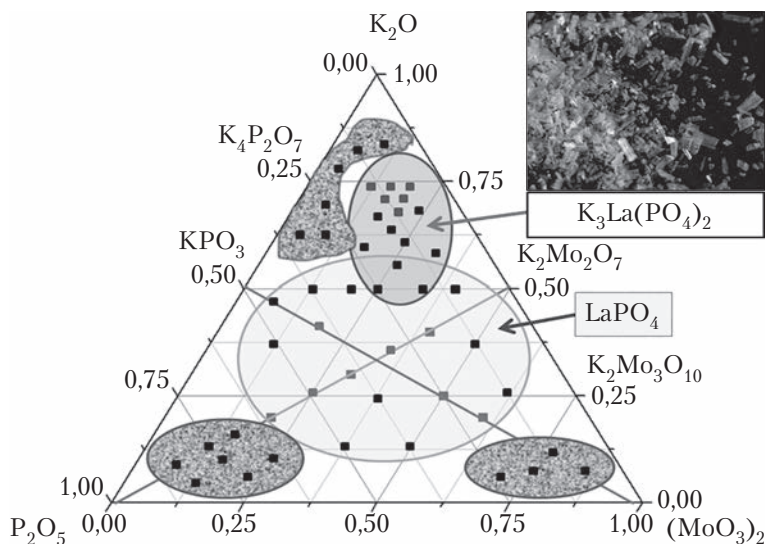
Подвійний фосфат  $K_3La(PO_4)_2$  кристалізується в моноклінній сингонії, параметри ґратки:  $a = 9,632(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,66(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,514(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,55(1)^\circ$ ,  $V = 409,62(2) \text{ \AA}^3$  [10, 11].

ІЧ-спектр сполуки характеризується складною композицією смуг поглинань, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови: інтенсивні смуги в області  $950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$  належать  $\nu_{as}$  та  $\nu_s(P-O)$  в тетраедрі  $PO_4$ , а в діапазоні  $400\text{--}650 \text{ см}^{-1}$  — до відповідних деформаційних [10].

Фосфат лантану  $LaPO_4$ , у свою чергу, отримано в розплавах із співвідношеннями К/Мо нижче 1,25 та К/Р 5,0 (див. рис. 1). Це досить стійка сполука, що кристалізується в моноклін-

#### Склад розчинів—розплавів, співвідношення реагентів та утворені кристалічні фази

Склад розплаву, % мол + 10 % мол. $LaF_3$			Початкові співвідношення реагентів			Отримані кристалічні фази
$K_2O$	$P_2O_5$	$MoO_3$	К/Мо	К/(Мо+Р)	К/Р	
33,30	33,30	33,30	2,00	0,67	1,00	$LaPO_4$
36,20	33,30	20,50	3,53	0,83	1,09	$LaPO_4$
38,20	33,30	18,50	4,13	0,90	1,15	$LaPO_4$
40,20	33,30	16,50	4,87	0,97	1,21	$LaPO_4$
41,20	33,30	15,50	5,32	1,00	1,24	$LaPO_4$
43,20	33,30	13,50	6,40	1,08	1,30	$LaPO_4$
45,20	33,30	11,50	7,86	1,16	1,36	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
47,20	33,30	9,50	9,94	1,24	1,42	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
49,20	33,30	7,50	13,12	1,33	1,48	$K_3La(PO_4)_2$
36,00	20,50	33,50	2,15	0,97	1,76	$LaPO_4$
38,00	18,50	33,50	2,27	1,08	2,05	$LaPO_4$
40,00	16,50	33,50	2,39	1,20	2,42	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
42,00	14,50	33,50	2,51	1,34	2,90	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
44,00	12,50	33,50	2,63	1,50	3,52	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
46,00	10,50	33,50	2,75	1,69	4,38	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
48,00	8,50	33,50	2,87	1,90	5,65	$K_3La(PO_4)_2 + LaPO_4$
50,00	20,00	20,00	5,00	1,67	2,50	$K_3La(PO_4)_2$
60,00	15,00	15,00	8,00	2,67	4,00	$K_3La(PO_4)_2$
55,00	10,00	25,00	4,40	2,44	5,50	$K_3La(PO_4)_2$
53,00	15,00	22,00	4,82	2,04	3,53	$K_3La(PO_4)_2$



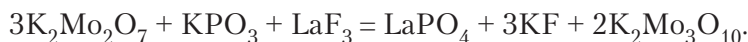
**Рис.1.** Области кристалізації в системі К–La–Мо–Р–О для вмісту  $\text{LaF}_3$  10 % мол., сірим кольором виділено поля склування

ній сингонії, параметри ґратки  $C2/c$ :  $a = 8,25(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,09(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,47(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 126,16(1)^\circ$ ,  $V = 305,55(2) \text{ \AA}^3$ .

ІЧ-спектр сполуки характеризується складною композицією смуг поглинань, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови: інтенсивні смуги в області  $950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$  належать  $\nu_{\text{as}}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{P}\text{--}\text{O})$  в тетраедрі  $\text{PO}_4$ , а в діапазоні  $400\text{--}650 \text{ см}^{-1}$  — до відповідних деформаційних.

Фосфат лантану  $\text{LaPO}_4$ , у свою чергу, отримано в розплавах зі співвідношеннями К/Мо нижче 1,25 та К/Р 5,0 (див. рис. 1). Це досить стійка сполука, що кристалізується в моноклінній сингонії, параметри ґратки  $C2/c$ :  $a = 8,25(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,09(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,47(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 126,16(1)^\circ$ ,  $V = 305,55(2) \text{ \AA}^3$ .

З урахуванням присутності саме димолібдат-аніонів взаємодія компонентів під час утворення цього фосфату може бути зображена таким чином:



У кожному з розглянутих випадків молібдатна компонента виступає у ролі високотемпературного розчинника, однак, як нами встановлено, на відміну від синтезу  $\text{LaPO}_4$ , додавання  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  створює підвищену “лужність” відповідного розплаву. Як наслідок, зсув рівноваги у такій системі спричиняє появу нового фосфату, формування якого в розплавах К–La–Р–О раніше не спостерігалось [11].

Отримані нами результати використані для аналізу кислотно-основної рівноваги у розплавах, що містять фосфатні і молібдатні аніони. Для кожної з наведених систем рівновага розглядається як конкуренція за основний оксид “ $\text{K}_2\text{O}$ ” двох гіпотетичних оксидів “ $\text{P}_2\text{O}_5$ ” та “ $\text{MoO}_3$ ” кислотної природи. Враховуючи більш кислотний характер саме “ $\text{P}_2\text{O}_5$ ”, рівновага має бути зміщена в бік утворення фосфатів з вищим співвідношенням К/Р:



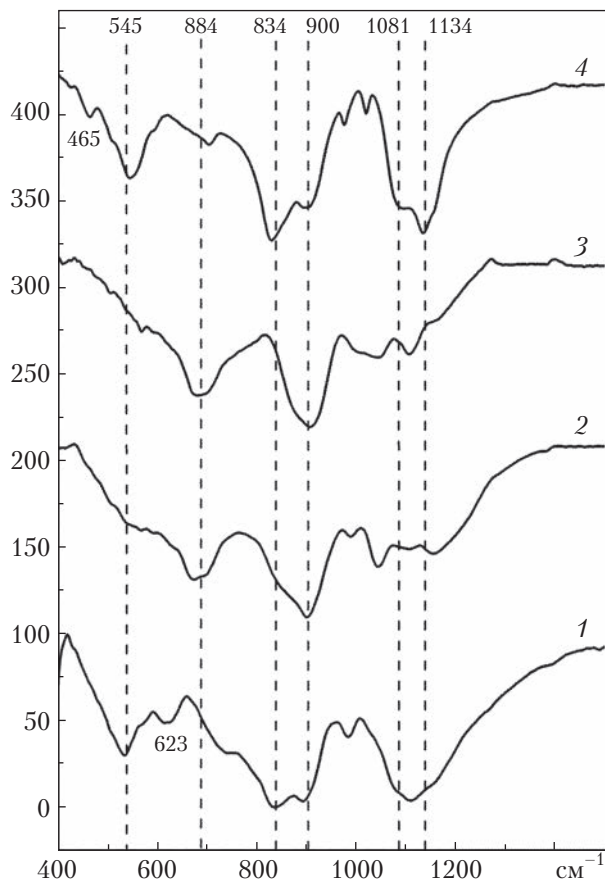
**Рис. 2.** ІЧ-спектри розплавів  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (1),  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  (3),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (4)

Для перевірки цього припущення вивчено ІЧ-спектри відповідних стехіометричних сумішей після ізотермічної гомогенізації. На рис. 2 (крива 1) зображено набір смуг, що відповідають присутності декількох солей. Так, у області валентних коливань фосфатних тетраедрів  $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$  значне уширення відповідає за співіснування як метафосфатних, так і дифосфатних груп. Однозначна присутність у розплаві саме димолібдату підтверджується характеристичними смугами біля  $545$  та  $834 \text{ cm}^{-1}$ . Таким чином, підвищена кислотна функція  $\text{KPO}_3$  зміщує рівновагу в димолібдатно-дифосфатну область таким чином, що у складі розплаву переважають  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  та  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

Зменшення співвідношення К/Р та К/Мо у розчин-розплавах, що відповідає переходу до розрізів  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  і  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , не порушує встановлену раніше рівновагу. ІЧ-спектри (криві 2 та 3 на рис. 2) є подібними і відображають присутність  $\text{PO}_3^-$  (смуга при  $884 \text{ cm}^{-1}$  та  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ) та переважно  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Варто також відзначити, що у тримолібдатному розрізі (крива 3 на рис. 2) не виділено коливань, що належать конденсованим молібдатним принаймні тримолібдату, що може бути пов'язано з частковою втратою молібдену(VI) оксиду за рахунок сублимації при досліджуваній температурі. Найбільш основним за своїми властивостями є розріз  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ , який відповідає максимально можливій ємності щодо калію, а набір смуг в ІЧ-спектрі однозначно підтверджує присутність  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (смуги при  $465, 545, 1008, 1020, 1081, 1134 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Таким чином, у розглянутих розрізах найбільш стабільними є дифосфат-аніон та димолібдат.

Тобто для формування ортофосфату наявність молібдатної компоненти створює умови для поглинання "зайвої" лужної компоненти, яка здійснює перетворення димолібдату в молібдат. Збільшення співвідношення К/Р та К/Мо у розчин-розплавах обумовлює зміну схеми взаємодії з чергуванням полів кристалізації від  $\text{LaPO}_4$  у випадку  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  та  $\text{KPO}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , до  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$  у дифосфатному розрізі. У випадку синтезу  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$  наявність молібдату калію забезпечує високу лужність відповідного розплаву, що, в свою чергу, визначає передумови для формування саме острівкової структури з високим вмістом лужного елемента.



ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yang Z., Yuan G., Duan X., Liang S., Sun G. HDEHP assisted solvothermal synthesis of monodispersed  $\text{REPO}_4$  (RE = La–Lu, Y) nanocrystals and their photoluminescence properties. *New J. Chem.* 2020. **44**, № 11. P. 4386–4393. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05829J>
2. Sousa Filho P.C., Gacoin T., Boilot J.P., Walton R.I., Serra O.A. Synthesis and luminescent properties of  $\text{REVO}_4\text{--REPO}_4$  (RE = Y, Eu, Gd, Er, Tm, or Yb) heteronanostructures: a promising class of phosphors for excitation from NIR to VUV. *J. Phys. Chem. C.* 2015. **119**, № 42. P. 24062–24074. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08249>
3. Wu X., Bai W., Hai O., Ren Q., Zheng J., Ren Y. Tunable color of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$  via energy transfer: a single-phase white-emitting phosphor. *Opt. Laser Technol.* 2019. **115**. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.021>
4. Bedyal A.K., Ramteke D.D., Kumar V., Swart H.C. Blue photons excited highly chromatic red light emitting  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ :  $\text{Pr}^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes. *Mater. Res. Bull.* 2018. **103**. P. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.034>
5. Zhao D., Ma F.X., Fan Y.C., Li H.Y., Zhang L. Self-activated luminescent material  $\text{K}_3\text{Dy}(\text{PO}_4)_2$ : Crystal growth, structural analysis and characterizations. *Optik.* 2016. **127**, № 22. P. 10297–10302. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.057>
6. Gupta P., Kumar V. Structural, optical and spectral studies of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$  bulk and nanophosphors synthesized by different methods. *Mater. Focus.* 2016. **5**, № 3. P. 227–242. <https://doi.org/10.1166/mat.2016.1319>
7. Ju G., Hu Y., Chen L., Wang X., Mu Z., Wu H., Kang F. A reddish orange-emitting stoichiometric phosphor  $\text{K}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$  for white light-emitting diodes. *Opt. Laser Technol.* 2012. **44**, № 1. P. 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2011.05.013>
8. Nie C.-K., Zhao D., Duan P.-G., Fan Y.-C., Zhang R.-J. Structure twinning and photoluminescence properties of sodium dysprosium phosphate  $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{PO}_4)_2$ . *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. **29**, № 2. P. 1664–1671. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8079-8>
9. Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Richardson J. Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates. *J. Alloys Compd.* 2016. **655**. P. 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.124>
10. 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  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ . *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. **61**, № 3. P. 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.042>
11. 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  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ . *Cryst. Res. Technol.* 2018. **53**, № 10. 1800158. <https://doi.org/10.1002/crat.201800158>

Надійшло до редакції 11.05.2022

REFERENCES

1. Yang, Z., Yuan, G., Duan, X., Liang, S. & Sun, G. (2020). HDEHP assisted solvothermal synthesis of monodispersed  $\text{REPO}_4$  (RE = La–Lu, Y) nanocrystals and their photoluminescence properties. *New J. Chem.*, 44, No. 11, pp. 4386-4393. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05829J>
2. Sousa Filho, P. C., Gacoin, T., Boilot, J. P., Walton, R. I. & Serra, O. A. (2015). Synthesis and luminescent properties of  $\text{REVO}_4\text{--REPO}_4$  (RE = Y, Eu, Gd, Er, Tm, or Yb) heteronanostructures: a promising class of phosphors for excitation from NIR to VUV. *J. Phys. Chem. C*, 119, No. 42, pp. 24062-24074. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08249>
3. Wu, X., Bai, W., Hai, O., Ren, Q., Zheng, J. & Ren, Y. (2019). Tunable color of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$  via energy transfer: a single-phase white-emitting phosphor. *Opt. Laser Technol.*, 2019, 115, pp. 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.021>
4. Bedyal, A. K., Ramteke, D. D., Kumar, V. & Swart, H. C. (2018). Blue photons excited highly chromatic red light emitting  $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ :  $\text{Pr}^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes. *Mater. Res. Bull.*, 103, pp. 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.034>

5. Zhao, D., Ma, F. X., Fan, Y. C., Li, H. Y. & Zhang, L. (2016). Self-activated luminescent material  $K_3Dy(PO_4)_2$ : Crystal growth, structural analysis and characterizations. *Optik*, 127, No. 22, pp.10297-10302. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.057>
6. Gupta, P. & Kumar, V. (2016). Structural, optical and spectral studies of  $Sm^{3+}$  doped  $K_3GD(PO_4)_2$  bulk and nanophosphors synthesized by different methods. *Mater. Focus*, 5, No. 3, pp.227-242. <https://doi.org/10.1166/mat.2016.1319>
7. Ju, G., Hu, Y., Chen, L., Wang, X., Mu, Z., Wu, H. & Kang, F. (2012). A reddish orange-emitting stoichiometric phosphor  $K_3Eu(PO_4)_2$  for white light-emitting diodes. *Opt. Laser Technol.*, 44, No. 1, pp. 39-42. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2011.05.013>
8. Nie, C.-K., Zhao, D., Duan, P.-G., Fan, Y.-C., Zhang, L. & Zhang, R.-J. (2018). Structure twinning and photoluminescence properties of sodium dysprosium phosphate  $Na_3Dy(PO_4)_2$ . *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29, No. 2, pp. 1664-1671. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8079-8>
9. Farmer, J. M., Boatner, L. A., Chakoumakos, B. C., Rawn, C. J. & Richardson, J. (2016). Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates. *J. Alloys Compd.*, 655, pp. 253-265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.124>
10. Benarafa, L., Rghioui, L., Nejjar, R., Idrissi, M. S., Knidiri, M., Lorriaux, A. & Wallart, F. (2005). Etude théorique et expérimentale des spectres de vibration des phosphates  $K_3Ln(PO_4)_2$ . *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 61, No. 3, pp. 419-430. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.042>
11. Terebilenko, K. V., Kyselov, D. V., Baumer, V. N., Slobodyanik, M. S., Petrenko, O. V., Khomenko, O. V. & Dotsenko, V. P. (2018). Flux synthesis, monoclinic structure, and luminescence of europium(III)-doped  $K_3La(PO_4)_2$ . *Cryst. Res. Technol.*, 53, No. 10, 1800158. <https://doi.org/10.1002/crat.201800158>

Received 11.05.2022

K.V. Terebilenko, <https://orcid.org/0000-0003-2403-4347>

S.E. Shnuikov, <https://orcid.org/0000-0003-1338-5272>

M.S. Slobodyanik, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: ktirebilenko@gmail.com

#### PECULARITIES OF LANTHANUM PHOSPHATE FORMATION IN MOLTEN PHOSPHATE-MOLYBDATE MELTS

It is established that the nature of crystal formation in the melts of the K–P–Mo–La–O–F system is determined by the ratio K/Mo and P/Mo. Crystallization fields of framework  $LaPO_4$  and  $K_3La(PO_4)_2$  with arcanite structure have been established. It is shown that the key factor in the formation of complex oxide compounds of rare earth elements from combined molybdate-phosphate melts is the K/Mo ratio in the initial solution – melt: at K/Mo = 0.5 ÷ 1.0  $LnPO_4$  orthophosphates are formed, characterized by a framework structure of on  $LnO_7/LnO_8$ ; and at K/Mo = 1.5 ÷ 2.5, double orthophosphates of the composition  $K_3Ln(PO_4)_2$  with an island structure are formed.

**Keywords:** lanthanum, molybdate, vanadate, glass structure, melt.