

УДК 548.31:544.011:544.22

К 100-летию кафедры кристаллографии  
Санкт-Петербургского государственного университета**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТРОЙНЫХ ФОСФАТОВ**  
**Sr–M<sup>2+</sup>–Ln<sup>3+</sup> (M<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>; Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>)**© 2025 г. И. В. Никифоров<sup>1,\*</sup>, К. Н. Яшина<sup>1</sup>, Е. С. Жуковская<sup>1</sup>,  
С. И. Гутников<sup>1</sup>, С. М. Аксенов<sup>2,3</sup>, Д. В. Дейнеко<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>Геологический институт, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Лаборатория арктической минералогии и материалов, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

E-mail: nikiforoviv@my.msu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2024 г.

После доработки 09.12.2024 г.

Принята к публикации 09.12.2024 г.

Рассмотрено фазообразование в системе тройных фосфатов Sr–M<sup>2+</sup>–Ln<sup>3+</sup> (M<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>; Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>). Изучены особенности формирования фазы стронциовитлокита, а также особенности изоморфизма в сериях фосфатов Sr<sub>9–x</sub>Mn<sub>x</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, Sr<sub>9–x</sub>Mg<sub>x</sub>Eu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> и Sr<sub>9–x</sub>Zn<sub>x</sub>Eu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0), полученных методом твердофазного синтеза. Показано, что непрерывная серия твердых растворов данных составов не образуется. Кристаллизация фаз в структурном типе стронциовитлокита наблюдается только для стехиометрических фосфатов Sr<sub>8</sub>MgEu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> и Sr<sub>8</sub>ZnEu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>. Проведен кристаллохимический анализ возможности фазообразования стронциовитлокита в изученных сериях. Показано, что образцы со структурой стронциовитлокита имеют centrosymmetric строение (пр. гр. R $\bar{3}m$ ) в отличие от родоначальника структурного семейства – минерала витлокита и его синтетических аналогов на основе кальция. Обозначены предпосылки формирования фосфатов со структурой стронциовитлокита. Изучены фотолюминесцентные свойства, показано, что образцы обладают стабильной фотолюминесценцией в красно-оранжевой области за счет излучения катионов Eu<sup>3+</sup>, тогда как в серии Sr<sub>9–x</sub>Mn<sub>x</sub>Tb(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> наблюдается тушение фотолюминесценции.

DOI: 10.31857/S0023476125030087, EDN: BDMDTO

**ВВЕДЕНИЕ**

Фосфаты кальция, изоструктурные минералу витлокит или его синтетическому аналогу трикальцийфосфату (β–Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), широко представлены в литературе [1–5]. Интерес к этой группе веществ обусловлен их практическим применением как заменителей костной ткани, используемых в контексте подходов регенеративной медицины. Также фотолюминесцентные свойства катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) могут быть эффективно реализованы при их введении в структуру трикальцийфосфата в рамках теории Джадда–Офельта [6]. Фосфаты стронция со структурой стронциовитлокита [7], который, как и витлокит, относится к структурному семейству витлокита супергруппы церита [8], представлены весьма значительно, хотя другие структурные модификации встречаются в литературе. Исследователи

их выбирают в качестве матриц для реализации люминесцентных свойств: Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+/3+</sup> [9], Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+/3+</sup> [10], β–SrGe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ln (Ln = Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) [11], Sr<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> [12], CaSr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup> [13], Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> (Ln = Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) [14]. Минерал стронциовитлокит Sr<sub>9</sub>□Mg(PO<sub>3</sub>OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> был открыт профессором С.Н. Бритвиным [7], было показано, что его строение схоже со структурой витлокита, в которой имеется разнообразие катионных позиций. Отметим, что при стандартных условиях незамещенный Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – это α-полиморф, т.е. α–Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, изоструктурный α–Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Фаза β–Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> стабильна выше 1300°C [15]. Для стабилизации β–Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при нормальных условиях необходимо замещение стронция ионом малого радиуса, например Mg<sup>2+</sup>, как в минерале. Это обязательное условие для возможности кристаллизации Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в

структуре стронциовитлокиита [15]. Зачастую замещенные фосфаты стронция называют витлокитами, однако более корректным является их отнесение к структуре стронциовитлокиита.

Твердые растворы со структурой стронциовитлокиита не ограничены только  $\beta$ -( $\text{Sr}_{2.57}\text{Mg}_{0.43}$ )( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>. Семейство было расширено фосфатами со следующими формулами:  $\text{Sr}_8\text{M}^{2+}\text{Ln}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ , где  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  [16],  $\text{Zn}^{2+}$  [17],  $\text{Mn}^{2+}$  [18],  $\text{Ca}^{2+}$  [19], а  $\text{Ln}^{3+} - \text{PЗЭ}$ ;  $\text{Sr}_8\text{Mg}_{1-m}\text{Zn}_m\text{Y}(\text{PO}_4)_7$  [20], где варьирование катиона в октаэдрической позиции  $M5$  не приводит к изменению структуры;  $\text{Sr}_9\text{M}^{2+}\text{M}^+(\text{PO}_4)_7$ , где  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , а  $\text{M}^+ = \text{K}^+$  [21],  $\text{Li}^+$  [22],  $\text{Na}^+$  [23];  $\text{Sr}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{M}^{3+} = \text{Ga}^{3+}$  [24],  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  [25],  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  [26];  $\text{Sr}_9\text{Fe}^{2+}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  [27].

Имеются кристаллохимические предпосылки для повышения интенсивности фотолюминесценции катионов РЗЭ в фосфатах, изоструктурных стронциовитлокииту, с одной стороны, за счет объемных катионных полиэдров, а с другой – благодаря возможной компенсации заряда. Фазаобразование в сериях соединений, изоструктурных стронциовитлокииту, изучено крайне мало в отличие от кальциевых аналогов, для которых было получено большое число непрерывных серий твердых растворов [28, 29]. Согласно литературным данным в структуре стронциовитлокиита зачастую изменяют вводимые катионы РЗЭ, например в  $\text{Sr}_9\text{MnK}(\text{PO}_4)_7$  [30],  $\text{Sr}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$  [31],  $\text{Sr}_8\text{CaM}(\text{PO}_4)_7 \cdot \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ) [32],  $\text{Sr}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7 \cdot \text{Eu}^{3+}$  [33]. Однако содержание катионов, располагающихся в структурообразующей октаэдрической позиции, не изменяют в отличие от кальциевых аналогов, для которых достаточно подробно изучены серии твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}^{2+}_x\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  [3, 34]. Было показано, что в сериях  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  [35] или  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  [36] изменение концентрации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  ведет к значительным изменениям интенсивности фотолюминесцентных свойств при неизменной концентрации ионов активаторов.

Ранее было показано [37], что непрерывная серия стронциовитлокиита  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) не образуется. При  $x = 0$  вещества кристаллизуются в структурном типе пальмиерита и эвлитина. В структуре пальмиерита (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) имеются две независимые позиции: октаэдрическая  $\text{Sr}1$ , а также  $\text{Sr}2$ . Структура эвлитина уже нецентросимметричная (пр. гр.  $I\bar{4}3d$ ) и характеризуется одной кристаллографической позицией для катионов. Фаза стронциовитлокиита образуется только при  $x = 0.8$  и  $1.0$ . Элементарная ячейка самого стронциовитлокиита (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) включает в себя пять независимых позиций, доступных для заселения катионами металлов:  $M1$ ,  $M2$ ,  $M3_1$  и  $M3_2$ , наполовину занятую  $M4$  и октаэдрическую  $M5$ .

В настоящей работе проанализированы кристаллохимические аспекты фазаобразования и

формирования фосфатов в структурном типе стронциовитлокиита в сериях  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) с привлечением методов рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии и анализа нелинейно-оптической активности синтезированных фаз.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серии фосфатов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) получены из стехиометрических количеств  $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{MnCO}_3$  (99.99%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99.9%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%) или  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  (99.99%) методом твердофазного синтеза в муфельных печах с программируемым медленным нагревом во избежание бурного выделения газообразных веществ из зоны реакции и возможных потерь. Режим температурной обработки фосфатов составлял  $1100^\circ\text{C}$  в течение 48 ч с промежуточной гомогенизацией полупродуктов реакции. О полноте протекания синтеза судили по идентичности дифрактограмм, полученных при различных временах выдерживания в муфельной печи.

Съемку образцов для рентгенофазового анализа проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab SE (3 кВт, D/teX Ultra 250 с полупроводниковым детектором, вертикальная  $\theta$ – $\theta$ -геометрия, 2D-детектор NuPix-400) в интервале  $2\theta = 3^\circ$ – $80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ .

Нелинейно-оптические свойства поликристаллических образцов измеряли, генерируя вторую оптическую гармонику (ГВГ) на лабораторной установке с источником излучения YAG:Nd-лазер Minilite-I ( $\lambda = 1064$  нм) при комнатной температуре. Сигнал регистрировали в геометрии на отражение. Нелинейно-оптическую активность образцов оценивали по отношению к кварцевому эталону (поликристаллический  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  с размером частиц 3–5 мкм),  $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ .

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции были зарегистрированы при помощи флуоресцентного спектрометра Agilent Cary Eclipse с Хе-лампой в качестве источника возбуждения (75 кВ, продолжительность импульса  $\tau = 2$  мкс, частота импульса  $\nu = 80$  Гц, PMT Hamamatsu R298). Спектры фотолюминесценции всех образцов измеряли в одинаковых условиях при комнатной температуре.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) образцов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$   $x = 0.2$  и  $x = 1.0$  проводили с использованием спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK) ( $\text{AlK}_\alpha$ -излучение, 1486.6 эВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы серий фосфатов  $\text{Sr}_{9-x}\text{M}^{2+}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) и результаты количественного фазового анализа приведены рис. 1. Согласно полученным данным непрерывная серия твердых растворов при изменении концентрации катиона  $M^{2+}$  не образуется, и образцы с  $0 \leq x \leq 0.75$  могут быть охарактеризованы смесью различных фаз фосфатов. В структурном типе стронциовитлокиита кристаллизуются лишь предельные соединения при  $x = 1$ , т.е. отвечающие формулам  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ . Ранее в [38] на примере серии фосфатов  $\text{Sr}_8M^{2+}\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , где  $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ , было показано, что изменение катиона РЗЭ не влияет на заполнение октаэдрических позиций, так как вследствие большего размера ионы РЗЭ размещаются в более крупных координационных полиэдрах структуры. Такая серия твердых растворов может быть успешно получена во всем концентрационном диапазоне  $x$  (от нуля до единицы).

Согласно количественному рентгенофазовому анализу серии фосфатов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (рис. 1а) образец с  $x = 0$  содержит две различные фазы в сопоставимых концентрациях. Так, на дифрактограммах обнаружены фазы, изоструктурные пальмиериту  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 80-1614, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) и

эвлитину  $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$  (PDF-2 48-410, пр. гр.  $I\bar{4}3d$ ). При повышении степени замещения  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow M^{2+}$ , при  $0.25 \leq x \leq 0.75$ , начинается формирование фазы стронциовитлокиита – появляются рефлексы на дифрактограммах, отвечающие фосфату  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF-2 51-427, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ). Аналогичные закономерности наблюдались в серии  $\text{Sr}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (рис. 1б).

Отметим, что в концентрационном диапазоне  $0.25 \leq x \leq 0.5$  в  $\text{Sr}_{9-x}M^{2+}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  фаза стронциовитлокиита является примесной, в то время как пальмиерита  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  – основной. С увеличением концентрации катиона малого радиуса ( $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ) уменьшается содержание фаз, изоструктурных эвлитину и пальмиериту, а концентрация фазы стронциовитлокиита растет (рис. 1б, 1в).

В случае однофазных фосфатов  $\text{Sr}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) рефлексы сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ , что связано с введением в структуру катиона  $\text{Eu}^{3+}$  большего радиуса по сравнению с  $\text{Fe}^{2+}$ . Пространственная группа для веществ, кристаллизующихся в структурном типе стронциовитлокиита, была определена как неполярная  $R\bar{3}m$ . Подтверждением служит отсутствие сигналов ГВГ для  $\text{Sr}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ), тогда как при появлении примеси со структурой эвлитина сигнал появляется и значительно усиливается, что соответствует нецентросимметричной структуре.

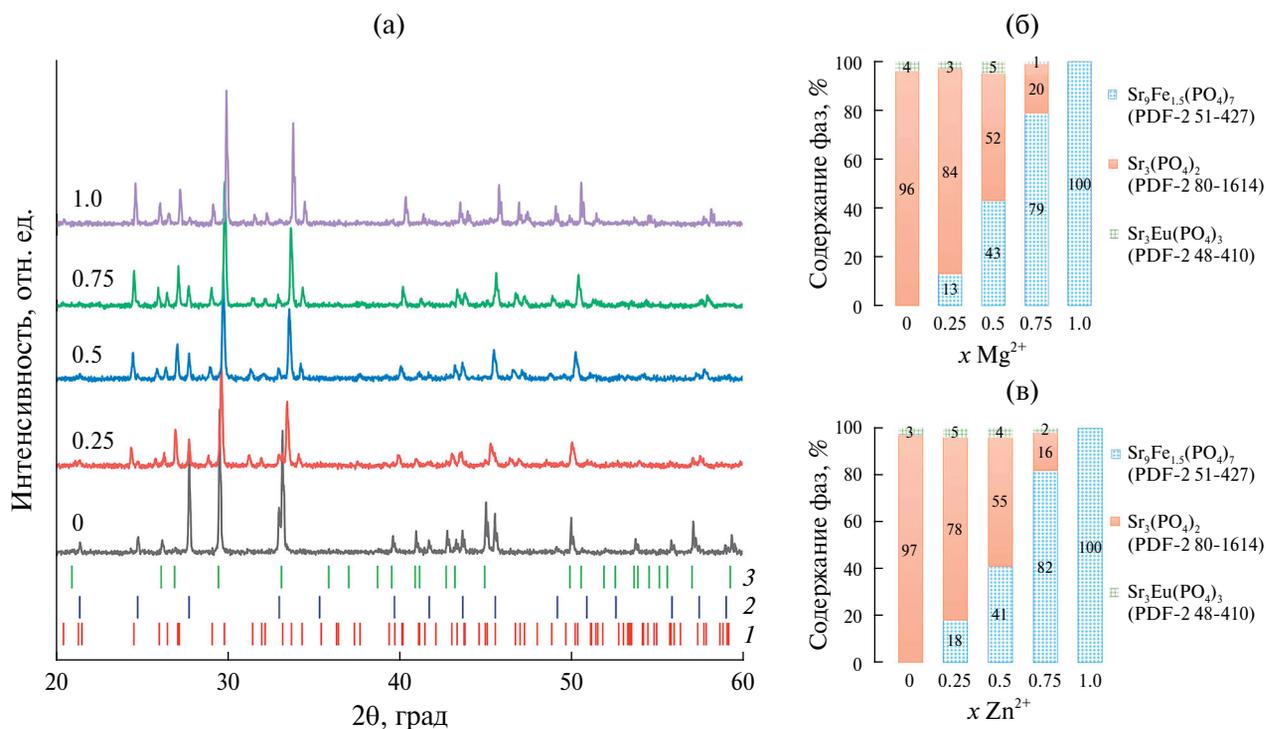


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и штрихдифрактограммы фаз  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF-2 51-427) (1),  $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$  (PDF-2 48-410) (2),  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 80-1614) (3) (а); процентное содержание фаз  $\text{Sr}_{9-x}M^{2+}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ,  $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  (б),  $\text{Zn}^{2+}$  (в).

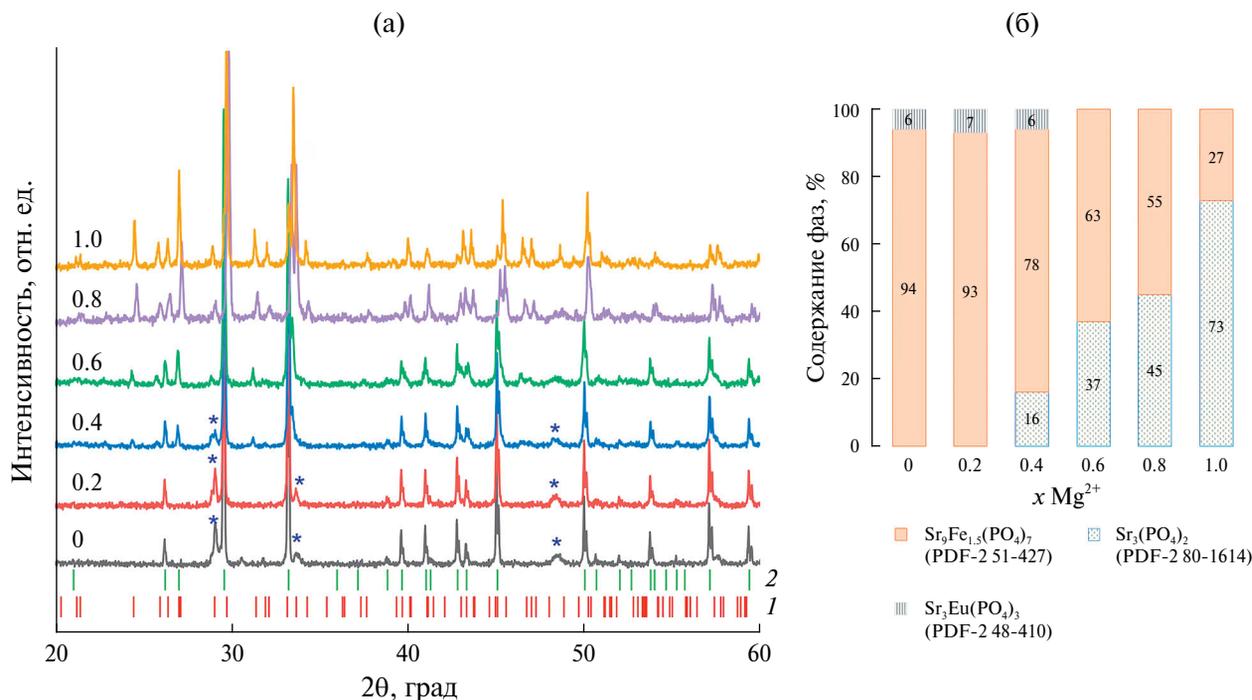


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  и штрихдифрактограммы фаз  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF-2 51-427) (1) и  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 80-1614) (2) (рефлексы фазы  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  (PDF-2 34-518) обозначены звездочкой) (а); процентное содержание фаз  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  (б).

Дифрактограммы серии фосфатов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и результаты количественного фазового анализа приведены на рис. 2. В этой серии, как и в  $\text{Sr}_{9-x}\text{M}^{2+}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ , непрерывная серия твердых растворов не образуется. Однако в отличие от  $\text{Mg}^{2+}$ - и  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих серий фаза стронциовитлоquita формируется при концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$   $x = 0.4$ , а при  $x = 1.0$  становится основной фазой. Тем не менее фаза  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  присутствует при всех концентрациях  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ .

В области концентраций  $0 \leq x \leq 0.4$  на дифрактограммах фиксируются рефлексы оксида тербия  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ . Для объяснения фазообразования в данной серии стоит обратиться к геометрическому анализу координационных полиэдров и вводимых ионов. Согласно правилу Гольдшмидта образование непрерывной серии твердых растворов возможно при разнице радиусов ( $D_r$ ) замещаемых и вводимых атомов, не превышающей 10–15%, которая рассчитывается по формуле

$$D_r = \left| \frac{r_h - r_d}{r_h} \right| \cdot 100,$$

где  $r_h$  и  $r_d$  – это радиусы замещаемого иона и катиона-допанта соответственно с одинаковым координационным числом (КЧ). По-видимому, вследствие небольшого ионного радиуса  $\text{Tb}^{3+}$  в координационном окружении восемью атомами кислорода  $r_{\text{VIII}} = 1.04 \text{ \AA}$  в сравнении со структурообразующими катионами

$\text{Sr}^{2+}$  в аналогичном окружении  $r_{\text{VIII}} = 1.26 \text{ \AA}$  ионы тербия стремятся заселить октаэдрическую позицию M5. В то же время эту позицию заселяют катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , что было ранее показано для фосфатов  $\text{Sr}_{19}(\text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{PO}_4)_{14} \cdot \text{Eu}^{2+}$  [18],  $\text{Sr}_9(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{K}(\text{PO}_4)_7 \cdot \text{Eu}^{2+}$  [21] и  $\text{Sr}_9\text{Mn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  [39], так как размер иона  $\text{Mn}^{2+}$  составляет  $r_{\text{VI}} = 0.83 \text{ \AA}$ . Это отвечает его заселению структурообразующей октаэдрической позиции и стабилизации структуры стронциовитлоquita. Таким образом, происходит конкуренция между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  за размещение в позиции октаэдра M5. Ранее в двойном фосфате  $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  [40] наблюдалось частичное заселение позиции M5 ионами  $\text{Tb}^{3+}$ . Превышающее порог значение  $D_r = 24$  для  $\text{Mn}^{2+}$  в кислородном окружении (КЧ = 8) свидетельствует в пользу стабилизации структуры стронциовитлоquita ионами  $\text{Mn}^{2+}$ .

Отметим, что присутствие оксида тербия в продуктах реакции объясняется низкой изоморфной емкостью структуры пальмиерита по отношению к  $\text{PЗЭ}^{3+}$ . Так как в элементарной ячейке  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  для катионов имеются две независимые кристаллографические позиции с КЧ = 10 и 12, различие в ионных радиусах между катионами структуры и допантом становится слишком существенным.

В [37] было показано, что в серии  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  возможно образование однофазных веществ со структурой стронциовитлоquita при  $x \geq 0.8$ . По-видимому, основным фактором здесь

служило спонтанное самовосстановление катиона  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$ , который близок по ионному радиусу к катиону стронция  $\text{Sr}^{2+}$ .

Разница ионных радиусов  $D_r$  в случае фосфатов  $\text{Sr}_8\text{MnEu}(\text{PO}_4)_7$  составляет 14% для катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , изоморфно замещающих катионы стронция, тогда как в фосфатах  $\text{Sr}_8\text{MnTb}(\text{PO}_4)_7$  эта величина – 17%, и на дифрактограммах наблюдаются примесные фазы в виде пальмиерита.

#### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Форма РФЭ-спектра  $\text{Mn}2p$  образца  $\text{Sr}_8\text{MnTb}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 1.0$ ) (рис. 3а) типична для двухвалентного состояния марганца [41]. В спектре ярко выражены спутники встряски (shake-up), смещенные от основных пиков приблизительно

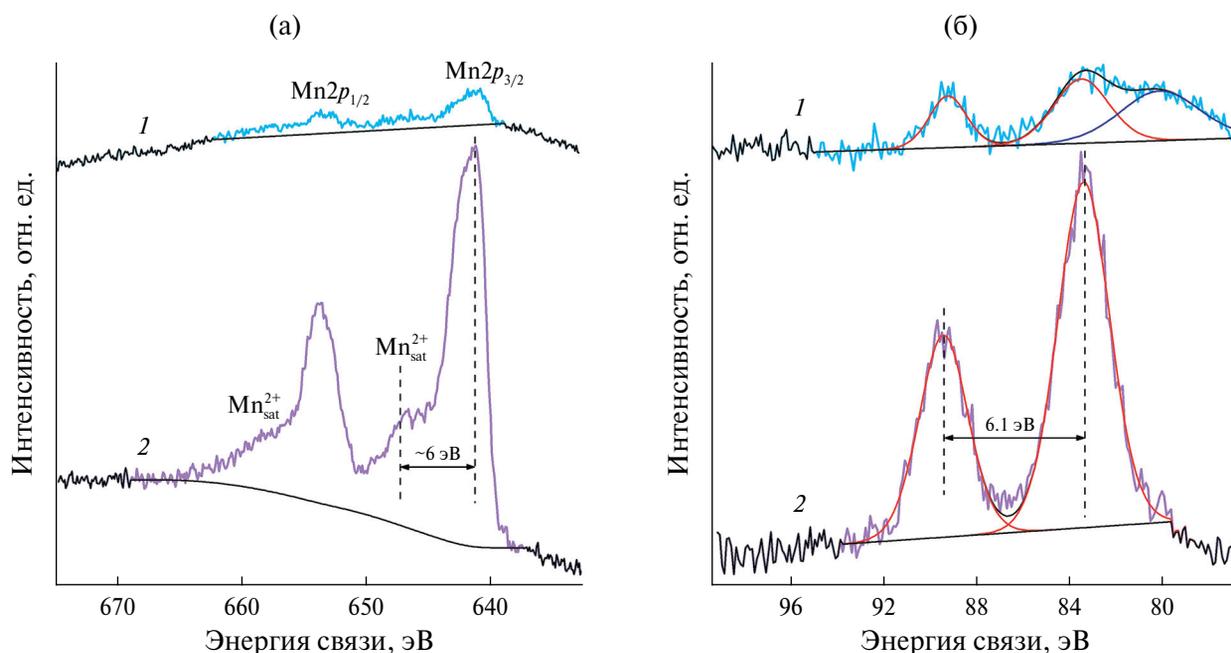
**Таблица 1.** Относительное положение спутника ( $\Delta\text{Mn}2p_{\text{sat}}$ ) в РФЭ-спектрах  $\text{Mn}2p$  и расщепление ( $\Delta\text{Mn}3s$ ) РФЭ-спектров  $\text{Mn}3s$  образцов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.2, 1.0$ ) и референсных оксидов марганца

Образец	$\Delta\text{Mn}2p_{\text{sat}}$ , эВ	$\Delta\text{Mn}3s$ , эВ	Литература
$x = 1.0$	~6.0	6.1	Настоящая работа
$x = 0.2$	~6.0	5.8	Настоящая работа
$\text{MnO}$	~6.0	6.1	[42, 43]
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	10.1	5.4	[44]
$\text{MnO}_2$	11.8	4.4	[45]

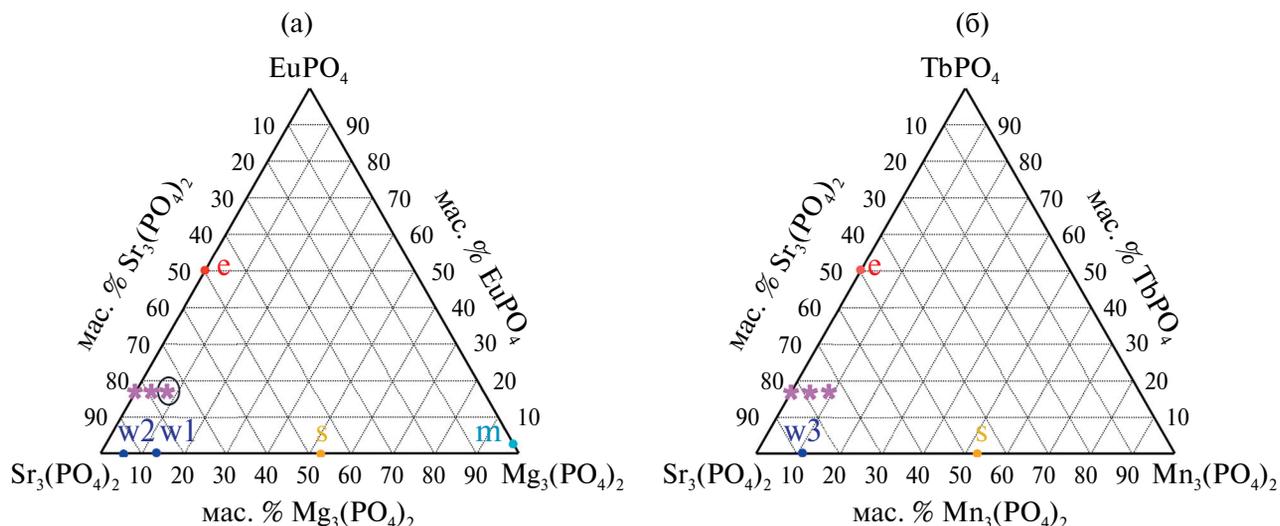
на 6 эВ в сторону больших значений энергии связи. Аналогично в спектре  $\text{Mn}3s$  образца с  $x = 1.0$  (рис. 3б) наблюдается типичное для двухвалентного марганца расщепление (табл. 1). Спектры  $\text{Mn}2p$  и  $\text{Mn}3s$  образца  $\text{Sr}_{8.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  по своей форме близки к спектрам образца  $\text{Sr}_8\text{MnTb}(\text{PO}_4)_7$ . Однако из-за существенно меньшего содержания марганца в этом образце (приблизительно в 10 раз) в спектрах больше шума, что затрудняет достоверное определение их параметров (форму линий, положение спутников в  $\text{Mn}2p$ -спектре и расщепление  $\text{Mn}3s$ -линии), особенно если учесть наложение спектров на линии других элементов. В табл. 1 для сравнения приведены данные для  $\text{MnO}$  [42, 43],  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [44] и  $\text{MnO}_2$  [45].

#### Фазовая диаграмма в системе фосфатов $\text{Sr}-\text{M}^{2+}-\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; \text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$ )

Анализ составов в работе о формировании фаз в трехкомпонентных системах  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2-\text{EuPO}_4$  (аналогичное поведение  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2-\text{EuPO}_4$ ) и  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2-\text{TbPO}_4$  можно выполнить с помощью концентрационного треугольника Розебома (рис. 4). Построение треугольника трехкомпонентных систем позволяет получить следующие результаты. Стронциовитлокит существует в очень узкой области концентраций в случае  $\text{EuPO}_4$ , в то время как в системе  $\text{TbPO}_4-\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  формирования стронциовитлокита обнаружено не было. Дополнительно из литературных данных известно о существовании следующих стронциовитлокитов:  $(\text{Sr}_{0.86}\text{Mg}_{0.14})_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 47-1895) и  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 14-491) ( $w_1$  и  $w_2$  на диаграмме), а также цинксодежащих



**Рис. 3.** РФЭ-спектры  $\text{Mn}2p$  (а) и  $\text{Mn}3s$  (б)  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  при  $x = 0.2$  (1), 1.0 (2).



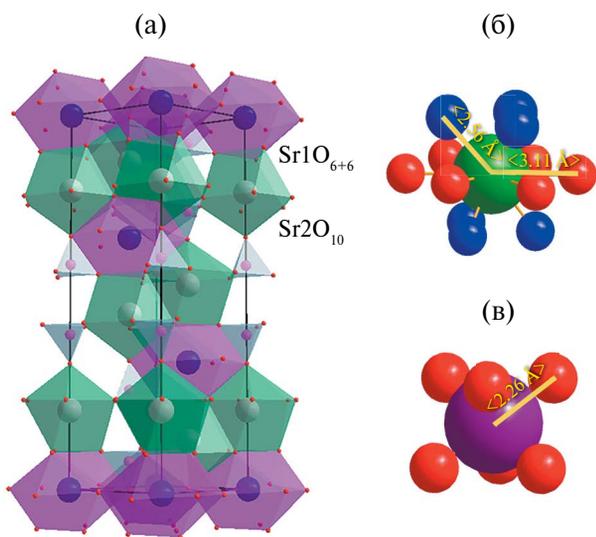
**Рис. 4.** Концентрационный треугольник Розебома для систем  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--EuPO}_4$  (а) и  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{--TbPO}_4$  (б): е – фаза эвлитина  $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Sr}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ ); s –  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ ); m –  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{Eu}^{3+}$ ; w1 –  $(\text{Sr}_{0.86}\text{Mg}_{0.14})_3(\text{PO}_4)_2$ , w2 –  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.04})_3(\text{PO}_4)_2$ , w3 –  $\text{Sr}_9\text{Mn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  [39]; звездочкой отмечены составы, полученные в настоящей работе (звездочка в кружке – однофазный состав).

аналогов  $(\text{Sr}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF-2 14-207). Для пары Sr–Mn известно о существовании  $\text{Sr}_9\text{Mn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  [39] (w3 на диаграмме). В строциовитлоките наименьшая по объему октаэдрическая позиция M5, однако именно она стабилизирует фазу стронциовитлокита [46]. Отметим, что эта позиция структурообразующая и в магниевом витлоките, что показано в классических работах [47]. То же относится к синтетическому магниевому витлокиту  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$  [48], а также к костному витлокиту  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$  [49].

В структуре пальмиерита также присутствует октаэдрическая позиция (рис. 5), однако истинный полиэдр атома стронция в этой позиции – двенадцативершинник, который можно рассматривать как  $\text{SrI}_{\text{O}_{6+6}}$  [50]. Расстояния Sr–O в ближайшем октаэдрическом окружении  $\text{SrI}_{\text{O}_6}$  составляют слишком малые величины  $\langle d_{\text{SrI-O}} \rangle = 2.58 \text{ \AA}$ , что сопоставимо с суммой ионных радиусов этих элементов, тогда как во второй координационной сфере расстояния Sr–O  $\sim 3.11 \text{ \AA}$  (рис. 5б). Тем не менее условный октаэдр  $\text{SrI}_{\text{O}_6}$  по своему объему значительно превышает октаэдр  $\text{M5O}_6$  структуры витлокита, в котором среднее расстояние составляет  $\langle d_{\text{M5-O}} \rangle = 2.26 \text{ \AA}$  (рис. 5в). Катионы двухвалентных металлов малого радиуса ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) предпочитают октаэдрическое окружение. Ионный радиус катиона  $\text{Mn}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.83 \text{ \AA}$ ) больше, чем  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) или  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.73 \text{ \AA}$ ) [51], что и ведет к формированию пальмиерита, в то время как стронциовитлоakit будет примесной фазой.

**Фотолуминесцентные свойства**

На рис. 6 приведены спектры возбуждения и излучения фотолуминесценции (ФЛ) для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ . В спектрах возбуждения ФЛ наблюдаются широкая полоса, соотносящаяся с полосой переноса заряда (с уровней  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ ), и стандартные переходы, отвечающие переходам с основного уровня  ${}^7F_0$  на возбужденные уровни катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Эти линии находятся при 319 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$ ), 360 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 375 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_1$ ), 382 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ), 395 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 415 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ) и 464 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^3D_2$ ). В спектрах ФЛ наблюдаются стандартные  $f\text{--}f$ -переходы катиона  $\text{Eu}^{3+}$  с нижнего возбуж-



**Рис. 5.** Структура пальмиерита  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (а) и сравнение октаэдрических позиций  $\text{SrI}_{\text{O}_{6+6}}$  в пальмиерите (б) и  $\text{M5O}_6$  в стронциовитлоките (в) с указанием средних расстояний между центральным атомом и кислородом.

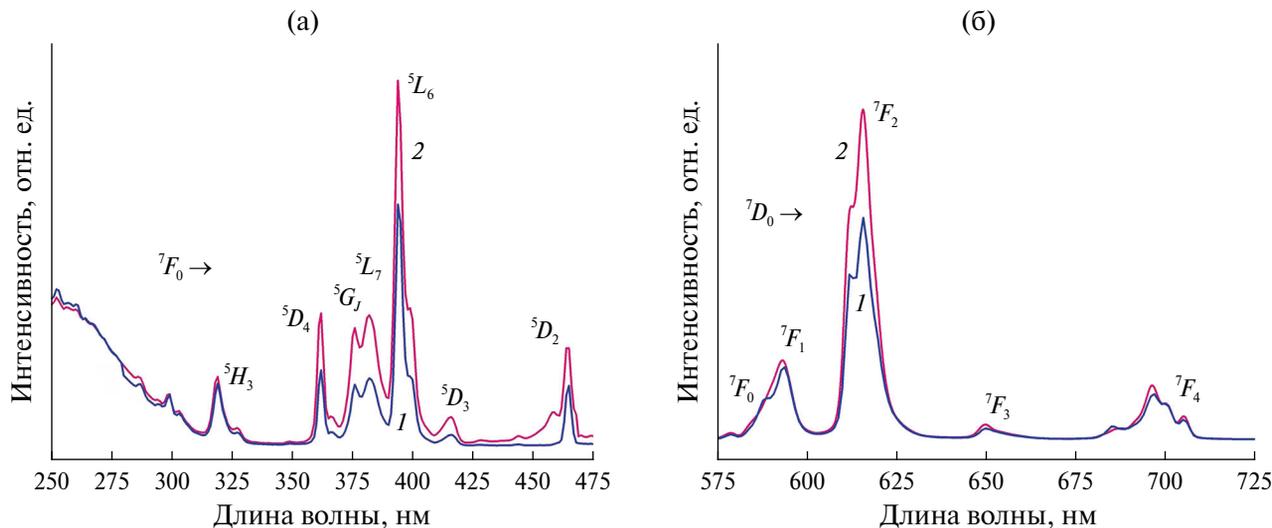


Рис. 6. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{изл}} = 615$  нм) (а) и излучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм) (б) ФЛ  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (2).

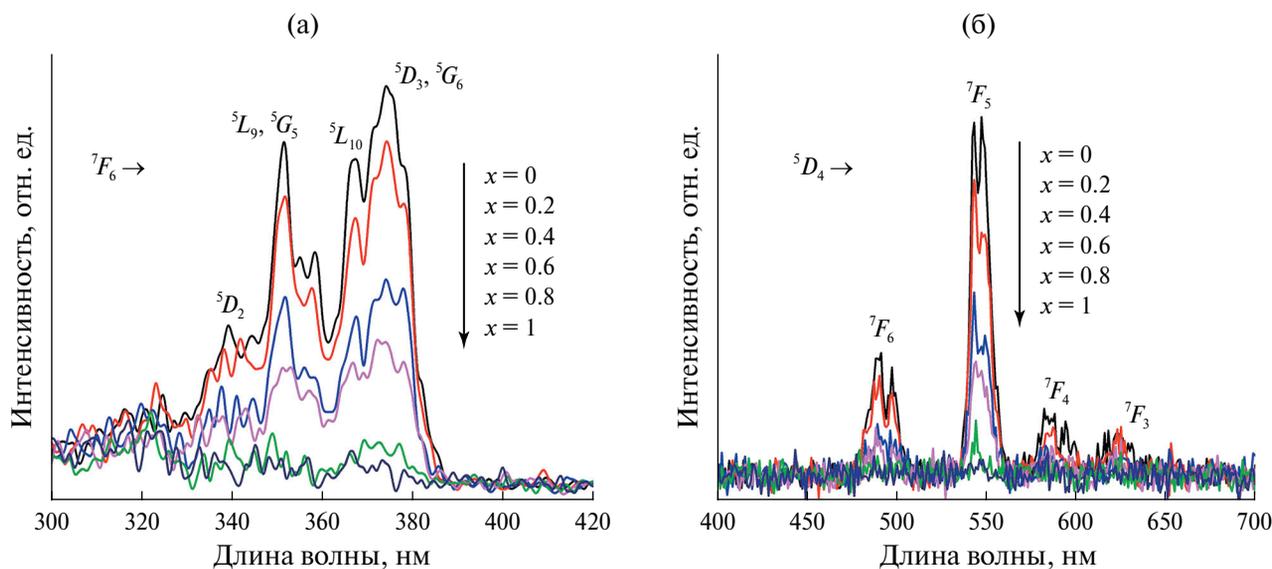


Рис. 7. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{изл}} = 547$  нм) (а) и излучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм) (б) ФЛ  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ .

денного уровня  $^5D_0$ . Полосы переходов наблюдаются при 579 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 593 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 615 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 649 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ) и 696 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ). Число и положение линий в спектрах не зависит от  $M^{2+}$  в  $\text{Sr}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ , однако профиль спектров незначительно изменяется. Наибольшей интенсивностью характеризуется переход при 615 нм, что соответствует нахождению ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в нецентросимметричном окружении. Интенсивность ФЛ фосфата  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  больше по сравнению с  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , что было получено и для других структурных семейств люминофоров [52, 53]. В спектрах ФЛ не зарегистрированы переходы, отвечающие  $\text{Eu}^{2+}$ , что указывает на отсутствие спонтанного самовосстановления этого катиона в процессе синтеза стронциевых фосфатов [37, 50].

Спектры возбуждения ФЛ при  $\lambda_{\text{изл}} = 547$  нм для  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  представлены на рис. 7а. Серии линий при 303, 319, 341, 351, 365 и 375 нм соответствуют электронным переходам из основного состояния  $^7F_6$  на возбужденные уровни  $^7F_6 \rightarrow ^5H_6$ ,  $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$ ,  $^7F_6 \rightarrow ^5L_{7,8}$ ,  $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ ,  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  и  $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ ,  $^5L_{10}$  катиона  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно. Наибольшей интенсивностью характеризуется переход  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$  при 375 нм.

Спектры ФЛ при  $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм для  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  показаны на рис. 7б. Для всех образцов серии наблюдаются характерные линии в области видимого спектра при 490, 547, 587 и 621 нм, что соответствует  $f-f$ -переходам катиона  $\text{Tb}^{3+}$   $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ , где  $J = 6, 5, 4, 3$  соответственно. Самый интенсивный пик при 547 нм соответствует

электродипольному переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Для всех составов  $Sr_{9-x}Mn_xTb(PO_4)_7$  дополнительные переходы  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) в коротковолновой области видимого спектра не зарегистрированы, что связано с высокой концентрацией катиона-активатора  $Tb^{3+}$  и проявлением эффекта кросс-релаксации. Самый интенсивный переход в этой серии –  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , наименее интенсивный –  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ . С увеличением содержания  $Mn^{2+}$  общая интегральная интенсивность уменьшается, что может быть связано с процессами переноса энергии с уровней катиона тербия на уровни  $Mn^{2+}$ , люминесценция которого более быстрая по сравнению с  $Tb^{3+}$ , поэтому при одинаковых условиях эксперимента не была зарегистрирована. Отметим, что в спектрах не регистрируются переходы катиона  $Mn^{4+}$ , что может говорить об отсутствии окислительно-восстановительных процессов и сохранении степени окисления  $Mn^{2+}$  в ходе синтеза, что также было подтверждено РФЭ-спектрами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано фазообразование в системах  $Sr_3(PO_4)_2-Mg_3(PO_4)_2-EuPO_4$ ,  $Sr_3(PO_4)_2-Zn_3(PO_4)_2-EuPO_4$  и  $Sr_3(PO_4)_2-Mn_3(PO_4)_2-TbPO_4$  с целью поиска новых фаз со структурой стронциовитлокаита. Серии фосфатов  $Sr_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ ,  $Sr_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$  и  $Sr_{9-x}Mn_xTb(PO_4)_7$  получены методом твердофазного синтеза и изучены с помощью методов рентгеновской дифракции, ГВГ для определения симметрии пространственной группы и фотолюминесцентной спектроскопии. Показано, что непрерывная серия твердых растворов указанных составов не образуется. Формирование фазы стронциовитлокаита наблюдается только в случае стереохимических фосфатов  $Sr_8MgEu(PO_4)_7$  и  $Sr_8ZnEu(PO_4)_7$ , тогда как фосфата состава  $Sr_8MnTb(PO_4)_7$  не существует, а при заложенной стехиометрии образуется смесь фаз. Фазообразование обсуждалось в рамках геометрического анализа координационных полиэдров в структурах. Однофазные вещества кристаллизуются в структурном типе стронциовитлокаита в пр. гр.  $R\bar{3}m$ , подтвержденной отсутствием сигнала ГВГ. Обозначены предпосылки образования фосфатов со структурой стронциовитлокаита, а именно стабилизация структуры за счет введения катиона двухвалентного металла небольшого радиуса, такого как  $Zn^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ , и формирование октаэдрической позиции. Введение более крупного катиона, такого как  $Mn^{2+}$ , ведет к конкурированию между  $Mn^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  за заселение октаэдрической структурообразующей позиции, поэтому фаз со структурой стронциовитлокаита в серии  $Sr_{9-x}Mn_xTb(PO_4)_7$  не обнаружено. Фотолюминесцентные свойства изучены на однофазных фосфатах  $Sr_8MgEu(PO_4)_7$  и  $Sr_8ZnEu(PO_4)_7$ . Показано, что образцы проявляют стабильную люминесценцию в красно-оранжевой области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10007), <https://www.rscf.ru/project/23-73-10007/>. Рентгенофазовый анализ проведен в рамках государственного задания (№ 122011300125-2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Z.-W., Wu Y.-N., Shen X.-H. et al. // Opt. Laser Technol. 2014. V. 62. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2014.02.014>
2. Zhu D., Liao M., Mu Z., Wu F. // J. Electron. Mater. 2018. V. 47. № 8. P. 4840. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6380-9>
3. Deyneko D.V., Aksenov S.M., Nikiforov I.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 10. P. 6461. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00637>
4. Нукифоров И.В., Дейнеко Д.В., Снасский Д.А., Лазорьяк Б.И. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 859. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19070121>
5. Nord A.G. // Monatshefte. 1983. V. 11. P. 489.
6. Judd B.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 2. P. 839. <https://doi.org/10.1063/1.1726774>
7. Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba V.I. // Can. Mineral. 1991. V. 29. № 1. P. 87.
8. Atencio D., Azzi A.d.A. // Mineralog. Mag. 2020. V. 84. № 6. P. 928. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.86>
9. Szyszka K., Nowak N., Kowalski R.M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. № 23. P. 9092. <https://doi.org/10.1039/D2TC00891B>
10. Chen J., Liang Y., Zhu Y. et al. // J. Lumin. 2019. V. 214. P. 116569. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116569>
11. Jiang Y., Liu W., Cao X. et al. // J. Rare Earths. 2017. V. 35. № 2. P. 142. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60892-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60892-5)
12. Leng Z., Li L., Che X., Li G. // Mater. Des. 2017. V. 118. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.038>
13. Dai S., Zhang W., Zhou D. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 17. P. 15493. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.097>
14. Cheng L., Zhang W., Li Y. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 14. P. 11244. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.174>
15. Sarver J.F., Hoffman M.V., Hummel F.A. // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 12. P. 1103. <https://doi.org/10.1149/1.2427964>
16. Sun W., Li H., Li B. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. № 10. P. 9421. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01272-6>
17. Huang C.H., Chiu Y.C., Yeh Y.T. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 12. P. 6661. <https://doi.org/10.1021/am302014e>

18. Luo J., Zhou W., Fan J. et al. // *J. Lumin.* 2021. V. 239. P. 118369.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118369>
19. Zhou J., Chen M., Ding J. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 22. P. 31940.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.080>
20. Tang W., Xue H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 107. P. 62230.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA10274F>
21. Zhou W., Fan J., Luo J. et al. // *Mater. Today Chem.* 2023. V. 27. P. 101263.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101263>
22. Chi F., Dai W., Jiang B. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 27. P. 15632.  
<https://doi.org/10.1039/D0CP02544E>
23. Ding X., Wang Y. // *Acta Mater.* 2016. V. 120. P. 281.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.070>
24. Ma X., Sun S., Ma J. // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. № 11. P. 116207.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab47c6>
25. Yu Q., Wang L., Huang P. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 1. P. 196.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-0501-3>
26. Kim D., Seo Y.W., Park S.H. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 127. P. 110856.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110856>
27. Belik A.A., Lazoryak B.I., Pokholok K.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 162. № 1. P. 113.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9363>
28. Gallyamov E.M., Titkov V.V., Lebedev V.N. et al. // *Materials.* 2023. V. 16. № 12. P. 4392.  
<https://doi.org/10.3390/ma16124392>
29. Mosafar H.S.R., Paszkowicz W., Minikayev R. et al. // *Crystals.* 2023. V. 13. № 5. P. 853.  
<https://doi.org/10.3390/cryst13050853>
30. Xie G., Wu M., Li T. et al. // *Phys. Status Solidi. B.* 2022. V. 259. № 11. P. 2200259.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.202200259>
31. Helode S.J., Kadam A.R., Dhoble S.J. // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 325. P. 124149.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124149>
32. Zhou J., Chen M., Zhang J. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. P. 131869.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131869>
33. Zhang C., Yao C. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 24. P. 34721.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.011>
34. Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф. // *ФТТ.* 2020. Т. 62. Вып. 5. С. 766.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.05.49243.19M>
35. Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A. et al. // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. № 35. P. 5235.  
<https://doi.org/10.1039/C9CE00931K>
36. Deyneko D.V., Morozov V.A., Vasin A.A. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 223. P. 117196.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117196>
37. Nikiforov I.V., Spassky D.A., Krutyak N.R. et al. // *Molecules.* 2024. V. 29. № 1. P. 124.  
<https://doi.org/10.3390/molecules29010124>
38. Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 887. P. 161340.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161340>
39. Belik A.A., Izumi F., Ikeda T. et al. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2002. V. 177. № 6–7. P. 1899.  
<https://doi.org/10.1080/10426500212245>
40. Bessière A., Benhamou R.A., Wallez G. et al. // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 19. P. 6641.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.034>
41. Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 366. P. 475.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>
42. Langell M.A., Hutchings C.W., Carson G.A., Nassir M.H. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1996. V. 14. № 3. P. 1656.  
<https://doi.org/10.1116/1.580314>
43. Soares E.A., Paniago R., de Carvalho V.E. et al. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 3. P. 035419.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035419>
44. Stranick M.A. // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. № 1. P. 39. <https://doi.org/10.1116/1.1247889>
45. Stranick M.A. // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. № 1. P. 31.  
<https://doi.org/10.1116/1.1247888>
46. Никифоров И.В., Тутков В.В., Аксенов С.М. и др. // *Журн. структур. химии.* 2024. Т. 65. № 8. С. 131548.  
[https://doi.org/10.26902/jsc\\_id131548](https://doi.org/10.26902/jsc_id131548)
47. Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E. // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 10. № 3. P. 232.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90030-9)
48. Gopal R., Calvo C., Ito J., Sabine W.K. // *Can. J. Chem.* 1974. V. 52. № 7. P. 1155.  
<https://doi.org/10.1139/v74-181>
49. Batool S., Liaqat U., Babar B., Hussain Z. // *J. Korean Ceram. Soc.* 2021. V. 58. № 5. P. 530.  
<https://doi.org/10.1007/s43207-021-00120-w>
50. Deyneko D.V., Spassky D.A., Antropov A.V. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2023. V. 165. P. 112296.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112296>
51. Shannon R. // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
52. Han Y.-j., Wang S., Liu H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 844. P. 156070.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156070>
53. Lakshminarayana G., Buddhudu S. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. V. 102. № 2. P. 181.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.020>

## PHASEFORMATION IN TRIPLE SYSTEMS PHOSPHATES $\text{Sr}-M^{2+}-Ln^{3+}$ ( $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ; $Ln^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ )

I. V. Nikiforov<sup>a,\*</sup>, K. N. Yashina<sup>a</sup>, E. S. Zhukovskaya<sup>a</sup>, S. I. Gutnikov<sup>a</sup>,  
 S. M. Aksenov<sup>b,c</sup>, D. V. Deyneko<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>c</sup>*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Centre,  
 Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

\*E-mail: nikiforoviv@my.msu.ru

**Abstract.** The phase formation in a system of triple phosphates  $\text{Sr}-M^{2+}-Ln^{3+}$  ( $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $Ln^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) has been investigated. The crystallization of strontio whitlockite like structure and isomorphism in a series  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  and  $\text{Sr}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) was described. The species were synthesized through solid-state reaction. It was shown that unlimited series of solid solutions can not be formed. The formation of a strontio whitlockite-like structure was observed for only stoichiometric compositions  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  and  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ . Crystal chemical aspects of the formation of the strontio whitlockite structure in the series were analysed. Samples with the strontio whitlockite structure are crystallized in centrosymmetric space group (sp. gr.  $R\bar{3}m$ ) compared to a mother structure, mineral whitlockite, and its synthetic modifications based on calcium phosphate. The conditions for the formation of phosphates with the structure of strontio whitlockite are indicated. The photoluminescence properties were described, and it was shown that samples exhibit intense emission in the red-orange region, due to the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. A quenching effect in  $\text{Sr}_{9-x}\text{Mn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  was detected.