

ВЗАЄМОВПЛИВ ПОЛІВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ НА ФАЗОФОРМУВАННЯ ФОСФАТІВ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Ni, Co$).

Огородник І.В., Затовський І.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
vtatyanav@mail.ru

При використанні методу розчин-розплавної кристалізації вдається не лише синтезувати складні оксидні сполуки, а й вирощувати їх монокристали. Отримання монокристалів має важливе значення як для фундаментальних досліджень структури і властивостей нових сполук, так і для створення функціональних матеріалів у сучасній оптиці та мікроелектроніці. Це в повній мірі стосується складних фосфатів лужних та полівалентних металів. Проведення розчин-розплавної кристалізації у системах типу $M^I_2O-P_2O_5-M^II_xO_y$ дозволило отримати різноманітні за складом та будовою кристалічних фосфатних матриць, багато з яких володіють цінними нелінійно-оптичними характеристиками, суперіонною провідністю та ін. На фазоформування в таких системах першочергово впливає співвідношення M^I/P у розчин-розплаві та природа полівалентного металу. В той же час, питання стосовно взаємовпливу полівалентних металів на кристалізацію та можливість утворення нових сполук (за принципами гетеро- та гомовалентного заміщення) досліджено лише епізодично.

Ми розглядали фазоформування складних фосфатів у розчин-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Ni, Co$). Розчинність подвійних фосфатів калію-титану у калійфосфатних розчин-розплавах значно нижча, ніж для нікелю та кобальту. При цьому, для системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2$ в інтервалі температур 1000-750°C та вмісті $TiO_2 = 8-12$ %мас. утворюються дві сполуки: $KTi_2(PO_4)_3$ ($K/P = 0,6-1,15$) та $KTiOPO_4$ ($K/P = 1,2 - 1,6$). Розчинність NiO та CoO за даних умов значно перевищує 8 %мас., а кристалізація подвійних фосфатів звичайно спостерігається нижче 800°C. Тому для систем $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Ni, Co$) слід очікувати утворення титановмісних кристалічних матриць.

Дослідження процесів розчин-розплавної кристалізації у системах $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{II}O$ ($M^{II} - Ni, Co$) проводили в діапазоні співвідношень K/P від 0,7 до 1,4 для температурного інтервалу 1100-680°C. При цьому змінювали мольне співвідношення M^{II}/Ti у межах 0,5-2,0 для ізоконцентраційних розрізів вмісту титану у системі. Для обох систем виявлено області кристалізації фосфатів трьох структурних типів. Фазоформування ортофосфатів складу $KTi_2(PO_4)_3$, що леговані нікелем та кобальтом, характерно для області співвідношень $K/P = 0,7 - 0,9$. Кристалоутворення ізоструктурних лангбейніту складних фосфатів спостерігається при співвідношенні K/P від 0,9 до 1,1. Їх описує формула $K_{1+2x}Ti_{2-x}M^{II}_x(PO_4)_3$ ($M^{II} - Ni, Co; x \leq 0,5$), а склад та параметри кристалічної ґратки залежать від вихідних співвідношень M^{II}/Ti та K/P у розчин-розплаві. Зростання співвідношення K/P у системі до 1,1-1,2 призводить спочатку до одночасної кристалізації лангбейнітової фази та фосфатів ізоструктурних $KTiOPO_4$ (КТР), а при співвідношеннях $K/P = 1,2 - 1,4$ одержано лише леговані нікелем чи кобальтом кристали $KTiOPO_4$. Для одержаних сполук спостерігається зміна забарвлення в залежності від типу кристалічної матриці, що пов'язано із зміною геометрії локального координаційного оточення двовалентного металу у хромофорі $[M^{II}O_6]$.

Синтезовані складні фосфати було досліджено методами ІЧ- та електронної спектроскопії. Параметри їх кристалічних ґраток розраховано за даними порошкової рентгенографії.