

СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ ГАДОЛІНІЮ(III), ОДЕРЖАНІ З МОЛІБДАТНО-ФОСФАТНИХ РОЗПЛАВІВ

К. В. Терєбіленко^{1*}, В. О. Зозуля¹, І. І. Токменко², М. С. Слободяник¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

²Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця,
б-р Тараса Шевченка, 13, Київ 01601, Україна

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

Досліджено особливості вирощування монокристалів $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ із комбінованих фосфатно-молібдатних розплавів. Встановлено області утворення $GdPO_4$, $KGd(MoO_4)_2$ та їхні межі співкристалізації зі змішано-аніонною сполукою калію-гадолінію. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що в усіх сполуках молібден та фосфор знаходяться в тетраедричному оточенні, а фазовий склад підтверджено рентгенографією порошку. Кристалізацію цільової сполуки $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ спостерігаємо у псевдобінарному розрізі $K_2Mo_2O_7-KPO_3$. Запропоновані кристалохімічні критерії формування шаруватих каркасів змішано-аніонного типу, острівцевих структур і тривимірних каркасів на основі змішаних фосфатно-молібдатних систем і рідкісноземельних елементів.

Ключові слова: гадоліній, молібден, фосфат, розплав, поле кристалізації.

ВСТУП. Встановлення закономірностей синтезу оксидних сполук в умовах кристалізації з розчинів у розплаві та твердофазній взаємодії дозволяє не тільки оптимізувати умови одержання функціональних матеріалів, а й керувати модифікувати їхні властивості [1]. Яскравими представниками таких матеріалів є змішано-аніонні сполуки $K_2Ln(PO_4)(MO_4)$ ($Ln = La-Lu, Y$; $M = Mo, W$), для яких показано можливість керованого впливу на люмінесцентні [2–3] та фотокаталітичні [4] властивості шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення в катіонній або аніонній підґратці шаруватого каркасу.

Визначення умов утворення твердих розчинів у таких каркасах має як фундаментальне, так і практичне значення для розроблення сучасних люмінофорів. Із кристалохімічної точки зору каркас $K_2Ln(PO_4)(MO_4)$ складається з ланцюжків LnO_8 , які зв'язуються у мереживні сітки завдяки фосфатним групам, а молібдатні або вольфраматні тетраедри разом із катіонами калію знаходяться у міжшаровому просторі [5–6]. Такий характер розміщення тетраедричних груп відкриває перспективи контролюваного впливу на відстань між сітками $[LnPO_4]$, тобто розмір MO_4 ($M = Mo, W$)

відповідатиме за можливий перенос збудження між найближчими центрами люмінесценції. Крім цього, серед уже вивчених люмінесцентних систем наведеного складу показано ізовалентний механізм заміщення у разі легування рідкісноземельними катіонами [7–8].

Серед найбільш ефективних підходів до покращення люмінесцентних властивостей таких змішано-аніонних сполук є контрольоване заміщення на рідкісноземельні йони, яке реалізують як твердофазною, так і розчин-розплавною взаємодією оксидних компонентів. Для успішного легування таких складно-оксидних сполук люмінесцентними домішками із розплавів необхідно визначити області їхньої кристалізації у чистому вигляді та оптимізувати температурний інтервал їхнього формування.

Метою цього дослідження є встановлення області кристалізації $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ із комбінованих сольових розплавів K-Gd-Mo-P-O, визначення кристалохімічних передумов формування таких сполук та поля кристалізації суміжних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні реагенти використовували: Gd_2O_3 (х.ч.), MoO_3 (х.ч.), K_2CO_3 (х.ч.) та KH_2PO_4 (х.ч.) без попереднього очищення. Вихідні суміші готували із вказаних компонентів відповідно до запису псевдопотрійної системи $xK_2O-yP_2O_5-zMoO_3$, що містить 5 % мол. Gd_2O_3 . Суміш карбонату калію, фосфатів калію та оксиду молібдену(VI), що відповідає певній точці розплаву $xK_2O-yP_2O_5-zMoO_3$, поміщали в платиновий тигель та поступово нагрівали до 1100 °С. За цієї температури в одержаний розплав вносили розраховану кількість оксиду гадолінію при перемішуванні.

Оскільки його розчинення є лімітуючою стадією гомогенізації, то залежно від складу вихідного розплаву його витримували 1–2 год за 1100 °С. Отриманий розчин у розплаві охолоджували до 550–650 °С зі швидкістю 70–80°/год. На фінальній стадії залишки розплаву декантували на мідний лист, а отримані кристали відмивали від плаву у гарячій воді або розчині розбавленої сульфатної кислоти.

Кристалічний залишок досліджували ІЧ-спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від ретельно перетертих та запресованих у алюмінієву кювету полікристалічних зразків (випромінювання $CuK\alpha$ з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ 2\theta/\text{хв}$; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $60,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі Perkin Elmer Spectrum BX у таблетках KBr для діапазону частот від 400 до 1200 см^{-1} .

Закономірності формування кристалічних фаз для бінарних розрізів $KPO_3-K_2Mo_2O_7$ та $K_4P_2O_7-K_2Mo_2O_7$, що містили Gd_2O_3 , нами досліджено в інтервалі температур $1100-550^\circ\text{C}$. Попередньо було встановлено, що розчинність оксиду гадолінію досить низька і потребує значного часу для процесу гомогенізації. Важливо відмітити, що у димолібдатних системах процеси формування гомогенного скла відбувалися значно швидше (до 1 год).

У результаті проведення процесів повільного охолодження з розчинів у розплаві зафіксовано формування сполук чо-

тирьох типів: GdPO_4 , $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 1).

GdPO_4 кристалізується у вигляді безбарвних призматичних кристалів розміром до 0,1 мм за максимального вмісту KPO_3 у розплаві, а також при співвідношенні $\text{K/P} = 0,20\text{--}0,50$ та при $\text{K}/(\text{Mo}+\text{P}) = 0,25\text{--}0,33$. Кристали не розчинні у воді, але гарно розчиняються в розчинах розбавлених кислот і розчині ЕДТА. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1067 (с.), 1001 (пл.), 967 (пл.), 622 (с.), 584 (пл.), 540 (с.). Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 6,921(1) \text{ \AA}$, $b = 6,388(1) \text{ \AA}$, $c = 8,070(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98,04(3)^\circ$, $V = 289,167(1) \text{ \AA}^3$

$\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ формується у вигляді безбарвних лусочок із характерними насічками неправильної форми за мінімального вмісту фосфатної компоненти P_2O_5 до 25 % мол. Кристали розтріскуються при кип'ятінні у воді і мутніють, легко розчиняються в кислотах (розбавлені HCl , H_3PO_4). ІЧ-спектр, cm^{-1} : 860 (с.), 754(с.), 660 (с.), 516 (с.), 505 (сл.) Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $\text{C}2/\text{c}$, $Z = 2$, $a = 7,554(4) \text{ \AA}$, $b = 7,554(3) \text{ \AA}$, $c = 7,8961(3) \text{ \AA}$, $\beta = 88,237^\circ$.

$\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ кристалізуються у вигляді прозорих пластинок, які не розчинні у воді, але розчинні у кислотах при нагріванні. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1100 (с.), 1080 (с.), 966 (с.), 622 (сл.), 572 (с.), 531 (сл.) Сполука кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. $\text{I}b\text{ca}$, $Z = 8$, $a = 19,694(4) \text{ \AA}$, $b = 12,260(3) \text{ \AA}$, $c = 6,961(3) \text{ \AA}$.

$\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується у вигляді безбарвних призматичних кристалів, які розчинні в кислотах при нагріванні. Умови одержання: співвідношення $\text{K/P} = 1,7\text{--}3,3$, що практично відповідає розрізу $\text{K}_2\text{MoO}_4 -$

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1100 (с.), 1080 (с.), 982 (с.), 674 (сл.), 512 (с.), 531 (сл.) Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $\text{P}2_1/\text{m}$, $Z = 2$, $a = 5,6206(4) \text{ \AA}$, $b = 9,4450(3) \text{ \AA}$, $c = 7,4132(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,727^\circ$.

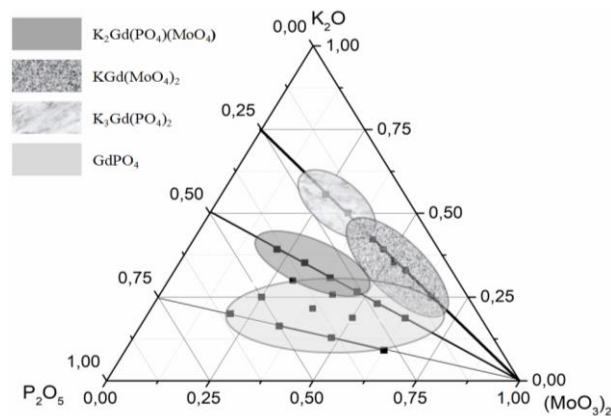


Рис. 1. Області кристалізації сполук у системі $\text{K} - \text{Gd} - \text{Mo} - \text{P} - \text{O}$, нанесені на діаграму складу вихідних розплавів

Детальний розгляд особливостей взаємодії у комбінованих фосфатно-молібдатних розплавах, що містять оксиди або фториди рідкісноземельних катіонів, виявив поля кристалізації таких сполук: GdPO_4 , $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та подвійного молібдату (рис.1).

Як було продемонстровано у [9], молібдатні розплави як розчинники володіють низкою переваг для вирощування монокристалів різної природи: широкий діапазон можливих співвідношень, низькі температури плавлення та висока здатність до розчинення тугоплавких оксидів. Для вирощування монокристалів подвійного фосфату успішно використовують комбінований розчин-розплав у розрізі $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, до якого вносять розраховану кількість

Gd₂O₃. Реакція проходить за схемою в присутності K₂MoO₄:

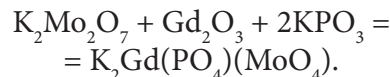


Шарувата структура K₃Gd(PO₄)₂ утворена шляхом поєднання ізольованих поліедрів GdO₇, геометрія яких близька до одношарового **октаедра зв'язаних** спільними вершинами і ребрами з ізольованими фосфатними групами. Найменша відстань між сусідніми Gd–Gd становить 4,9 Å. В структурі виділено два типи фосфатних тетраедрів: один тип має спільні кисневі вершини з одним поліедром GdO₇, формуючи спільне ребро, а з іншими сусідніми GdO₇ групами тільки спільними вершинами [10].

Розглянемо детальніше роль молібдатної компоненти у таких розплавах, а саме: як співвідношення K/P та K/Mo впливають на склад отриманої кристалічної фази та характер зміни топології утвореного каркасу.

Для всіх лантаноїдів у розплавах бінарного розрізу KPO₃–K₂Mo₂O₇ утворюються лише ортофосфати LnPO₄, які належать до одного з двох структурних типів: монацитовий (La–Gd, моноклинна сингонія, пр. гр. P2₁/n) та ксенотимовий (тетрагональна сингонія, пр. гр. I4₁/amd). Важливо відмітити, що молібдат не впливає на склад та симетрію отриманих фосфатів і виступає в ролі інертного розчинника. Якщо у розрізі KPO₃–K₂Mo₂O₇ кристалізуються ортофосфати монацитового та ксенотимового ряду, то при переході до розрізу KPO₃–K₂Mo₂O₇ (рис. 1) характер кристалювання значно змінюється. Для лантаноїдів ряду La–Nd зберігається тенденція до утворення LnPO₄ (монацитовий структурний тип), однак вже у випадку самарію додатково з'являється нова криста-

лічна фаза K₂Sm(PO₄)(MoO₄) [11]. У системі K–Gd–Mo–P–O таку взаємодію відображає схема:



Проаналізувавши закономірності утворення змішано-аніонних сполук типу K₂Ln(PO₄)(MoO₄), слід відзначити, що їхнє формування спостерігають для певного інтервалу іонних радіусів тривалентних елементів із КЧ= 8. Так, у ряду від La (R_{іон} = 0,117 нм) до Lu (R_{іон} = 0,100 нм) йонний радіус поступово зменшується. Поява змішано-аніонних сполук в умовах кристалізації з розчинів-розплавів для калій-вмісних систем відбувається лише для ряду Sm–Tm, що відповідає R_{іон} = 0,110–0,102 нм, а співвідношення радіусів катіонів R(K⁺)/R(Ln) = 1,40–1,52 (рис. 2).

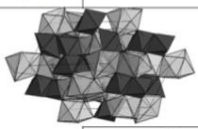
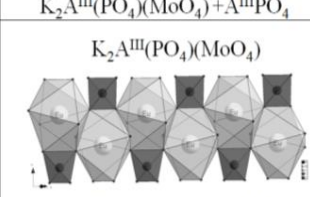
Співвідношення К/Мо у початковому розплаві			
A ^{III}	0,5–1,1	1,2–1,5	1,6–3,0
La		A ^{III} PO ₄	K ₃ A ^{III} (PO ₄) ₂
Ce			
Pr			
Nd			
Sm			
Eu		K ₂ A ^{III} (PO ₄)(MoO ₄)	
Gd			
Tb			
Dy			
Ho			
Er			
Tm			
Yb			
Lu			

Рис. 2. Схема зміни полів кристалізації у **розчин-розплавах**, що містять фосфат і молібдат калію

Такий висновок підтверджує формування за аналогічних умов синтезу також K₂Y(PO₄)(MoO₄) [10] (R_{іон} для Y становить

0,102 нм, а співвідношення йонних радіусів $R(K^+)/R(Ln) = 1,48$).

Таким чином, перехід до дифосфатного розрізу $K_4P_2O_7-K_2Mo_2O_7$ зумовлює появу домішкових фаз $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ (рис. 2) і для інших лантанідів $Ln = Ho-Tm$. Отже, при переході відметафосфатного розрізу до дифосфатного у випадку молібдатних розплавів спостерігають поступову зміну типу аніона кристалічної матриці за принципом: $LnPO_4 \rightarrow K_2Ln(PO_4)(MoO_4) \rightarrow KLn(MoO_4)_2$. Отримані закономірності розширюють уявлення про закономірності формування складно-оксидних сполук у комбінованих розчинах у розплаві.

ВИСНОВКИ. Встановлено область кристалізації $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ в умовах кристалізації з розчинів у розплавах. Ключовим фактором утворення складно-оксидних сполук рідкісноземельних елементів із комбінованих молібдатно-фосфатних розплавів є співвідношення K/Mo у вихідному розчині-розплаві: 1) при $K/Mo = 0,5-1,1$ формуються ортофосфати $LnPO_4$, що характеризуються каркасною структурою з мереживних сіток на основі конденсованих у тривимірний каркас поліедрів LnO_7/LnO_8 ; при $K/Mo = 1,2-1,5$ формуються змішано-аніонні сполуки складу $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ ($Ln = Gd-Tb$) із шаруватою будовою, де LnO_8 утворюють зигзагоподібні ланцюжки; 3) при $K/Mo = 1,6-3,0$ утворюються подвійні ортофосфати складу $K_3Ln(PO_4)_2$ з острівцевою структурою.



Дослідження проводили в рамках науково-дослідних робіт держбюджетної теми №21БФ037-01 Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

GADOLINIUM(III) COMPLEX OXIDE COMPOUNDS OF OBTAINED FROM MOLYBDATE-PHOSPHATE MOLTEN SALT.

**S.V. Terebilenko^{1*}, V.O. Zozuliia¹,
I.I. Tokmenko², M.S. Slobodyanik¹**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine

²National Medical University O.O. Bogomolets, 13 b. Taras Shevchenko, 01601 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebylenko@gmail.com

Abstract. The peculiarities of $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ single crystal growth from combined phosphate-molybdate melts have been investigated. The formation regions of $GdPO_4$, $KGd(MoO_4)_2$ and their cocrystallization fields with the mixed anionic compound potassium – gadolinium have been established. IR spectroscopy showed that in all compounds molybdenum and phosphorus are in a tetrahedral environment, and the phase composition was confirmed by X-ray powder. Crystallization of the target compound $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ is observed in the pseudobinary section $K_2Mo_2O_7-KPO_3$ orthiorhombic system, space group $Ibca$, $Z = 8$, $a = 19,694(4) \text{ \AA}$, $b = 12,260(3) \text{ \AA}$, $c = 6,961(3) \text{ \AA}$. Double phosphate $K_3Gd(PO_4)_2$ crystallizes in the form of colorless prismatic crystals from the melts with the initial ratio $K/P = 1.7-3.3$, which practically corresponds to the section $K_2MoO_4 - K_4P_2O_7$. Phosphate $GdPO_4$ crystallizes in the form of colorless prismatic crystals up to 0.1 mm in size at the maximum KPO_3 content in the melt, which corresponds to K/P ratio = 0.20–0.50 and $K/(Mo+P) = 0.25-0.33$. Crystal-chemical criteria for the formation of

mixed-anion-type layered frameworks, island structures, and three-dimensional frameworks based on mixed phosphate-molybdate systems and rare earth elements are proposed. The key factor in the formation of complex oxide compounds of rare earth elements from combined molybdate-phosphate melts is the ratio of K/Mo in the initial solution - melt: 1) at K/Mo = 0.5–1.1, LnPO_4 orthophosphates are formed, which are characterized by a 3D framework on the basis of $\text{LnO}_7/\text{LnO}_8$ polyhedra condensed into a three-dimensional framework; at K/Mo = 1.2–1.5, mixed anionic compounds of the composition $\text{K}_2\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (Ln – Gd- Tb) with a layered structure are formed, where LnO_8 forms zigzag chains; 3) at K/Mo = 1.6–3.0, double orthophosphates of the composition $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ with an island structure are formed.

Keywords: gadolinium, molybdenum, phosphate, melt, crystallization field.

ЛІТЕРАТУРА

1. You L., Wang X., Zhang Q., Chi X., Yang P., Hu Y., Wang J. Self-Regulated Chemical Substitution in a Highly-Strained Perovskite Oxide // *Adv. Func. Mat.*, 2022. P. 2112463.
2. Jia Z., Zhang X., Hua X., Dong Y., Li H., Feng C., Wang, Y., Xia M. Engineering mixed polyanion red-emitting $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with negligible thermal quenching and high quantum yield // *J. Alloys Compd.*, 2020. **844**. P.155875.
3. Terebilenko K.V., Chornii V.P., Zozulia V.O., Il'ya A., Shova S.G., Nedilko S.G., Slobodyanik M.S. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ // *RSC Adv.*, 2022. **12(15)**. P. 8901–8907.
4. Huang H., Chen G., Wang S., Kang L., Lin Z., Zhang Y. A novel Bi-based phosphomolybdate photocatalyst $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$: Crystal structure, electronic structure and photocatalytic activity // *Mater. Res. Bull.*, 2014. **51**. P. 455–459.
5. Terebilenko K.V., Zatonvsky I.V., Baumer V. N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. $\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ // *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online*, 2008. **64(11)**. P. i75–i75.
6. Han L., Zhao L., Zhang J., Wang Y., Guo L., Wang Y. Structure and luminescence properties of the novel multifunctional $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Tb, Eu, Yb, Er, Tm, Ho) phosphors // *RSC Adv.*, 2013. **3(44)**. P. 21824–21831.
7. Guo Y., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Kim J.H. Multi-wavelength excited white-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(1-x)(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):x\text{Dy}^{3+}$ phosphors with satisfactory thermal properties for UV-LEDs // *RSC Adv.*, 2017. **7(37)**. P. 23083–23092.
8. Fan G., Tian Z., Wang X., Tang S., Chen Y. High quantum efficiency red-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Sm}^{3+}$ phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018. **29(20)**. P.17681–17688.
9. 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.*, 2008. **53(10)**. P. 1800158.
10. Zhang X., Chen M., Zhang J., Qin X., Gong M. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphor for NUV LED // *Mater. Res. Bull.*, 2016. **73**. P. 219–225.
11. Теребіленко К. В., Затовський І. В., Теребіленко Л. В., Слободяник М. С. Синтез $\text{M}_2^1\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{I}}-\text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{VI}}-\text{Mo}, \text{W})$ в умовах кристалізації з розчинів-розплавів // *Доп. Нац. акад. наук України*, 2011. **8**. С. 117–122.

REFERENCES

1. You L., Wang X., Zhang Q., Chi X., Yang P., Hu Y., Wang J. Self-Regulated Chemical Substitution in a Highly-Strained Perovskite Oxide. *Advanced Functional Materials*. 2022. 2112463.
2. Jia Z., Zhang X., Hua X., Dong Y., Li H., Feng C., Wang Y., Xia M. Engineering mixed polyanion red-emitting $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with negligible thermal quenching and high quantum yield. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **844**: 155875.
3. Terebilenko K.V., Chornii V.P., Zozulia V.O., Il'ya A., Shova S.G., Nedilko S.G., Slobodyanik M.S. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$. *RSC Advances*. 2022. **12(15)**: 8901–8907.
4. Huang H., Chen G., Wang S., Kang L., Lin Z., Zhang Y. A novel Bi-based phosphomolybdate photocatalyst $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$: Crystal structure, electronic structure and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*. 2014. **51**: P. 455–459.
5. Terebilenko K.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. $\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2008. **64(11)**: 75–i75.
6. Han L., Zhao L., Zhang J., Wang Y., Guo L., Wang Y. Structure and luminescence properties of the novel multifunctional $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) phosphors. *RSC Advances*. 2013. **3(44)**: 21824–21831.
7. Guo Y., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Kim J.H. Multi-wavelength excited white-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(1-x)(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):x\text{Dy}^{3+}$ phosphors with satisfactory thermal properties for UV-LEDs. *RSC Advances*. 2017. **7(37)**: 23083–23092.
8. Fan G., Tian Z., Wang X., Tang S., Chen Y. High quantum efficiency red-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Sm}^{3+}$ phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. **29(20)**:17681–17688.
9. 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 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$. *Crystal Research and Technology*. 2008. **53(10)**: 1800158.
10. Zhang X., Chen M., Zhang J., Qin X., Gong M. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4): \text{Eu}^{3+}$ phosphor for NUV LED. *Materials Research Bulletin*. 2016. **73**: 219–225.
11. Terebilenko K.V., Zatovsky I.V., Terebilenko L.V., Slobodyanik M.S. Synthesis of $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{I}}-\text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{VI}}-\text{Mo}, \text{W})$ from molten salts. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2011. **8**: 117–122.

Стаття надійшла 05.10.2022.