

УДК 546.185

*Н.Ю. Струтинська, М.В. Малюк, М.С. Слободяник, Т.Ю. Слива, Ю.О. Тітов***ФОРМУВАННЯ ФАЗ $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ В УМОВАХ ТВЕРДОФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ****Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна**

Досліджено особливості формування фосфато-ванадатів загального складу $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) в умовах твердофазної взаємодії в температурному інтервалі від 400 до 820(950) $^{\circ}C$ в залежності від складу фази. Встановлено вплив співвідношення вихідних компонентів на фазовий склад одержаних продуктів взаємодії: за значень $x=5$ та 7 одержано монофазні зразки складів: $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$ та $Sr_9Bi(VO_4)_7$, що кристалізуються в тригональній сингонії, просторової групи *R-3m*. Збільшення кількості фосфату у системі (значення $x=0$ та 2) приводить до формування суміші фаз, у тому числі і на основі $Sr_3(PO_4)_2$ (пальмієритовий структурний тип). В ІЧ-спектрах синтезованих $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$ та $Sr_9Bi(VO_4)_7$ коливальні моди в діапазоні 890–790 cm^{-1} підтверджують присутність VO_4 -тетраедру у їх складі, а смуги PO_4 -тетраедру знаходяться в частотному діапазоні 1150–890 cm^{-1} . На підставі досліджень оптичних властивостей синтезованих монофазних зразків встановлено, що ізовалентне заміщення фосфату ванадатною групою у матриці $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$ зменшує ширину забороненої зони від 3,12 eV до 3,0 eV (для $Sr_9Bi(VO_4)_7$). Це слугує підґрунтям для подальшого пошуку ефективних фотокаталізаторів у рядах сполук фосфато-ванадатів на основі стронцію та бісмуту.

Ключові слова: пальмієрит, фосфато-ванадат, твердофазна взаємодія, ІЧ-спектроскопія, ширина забороненої зони.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-157-162

Вступ

На сьогодні значний інтерес до заміщених складнооксидних сполук на основі $M^{II}_2(EO_4)_3$ ($M^{II} - Ca, Sr, E - P, V$) (вітлокітовий (β -модифікація) чи пальмієритовий структурні типи) зумовлений перспективами їх широкого застосування при створенні ефективних лазерів [1], нелінійно-оптичних матеріалів [2], фероелектриків [3], антифероелектриків [4], каталізаторів [5], матриці для ІЧ-лазерів, тощо [6].

Кристалічний каркас β - $M^{II}_2(EO_4)_3$ формують $M^{II}O_x$ -поліедри та EO_4 -тетраедри. Атоми лужноземельних елементів знаходяться в п'яти кристалографічно нееквівалентних позиціях – три позиції 18b (розташованих у паралельних площинах) та дві позиції 6a (розташованих на осі третього порядку). Позиції 18b повністю заповнені атомами M^{II} , яким відповідають два типи оксигенових поліедрів $M^{II}O_8$ та один $M^{II}O_9$, в одній позиції 6a атоми M^{II} мають шестикоординатне оксигенове оточення, а в іншій – зна-

ходиться в порожнинах зі значенням довжини зв'язку $M^{II}-O \geq 2,5$ Å. Атоми фосфору чи ванадію займають три кристалографічні позиції: дві 18b та одна 6a [7]. Гнучкість каркасу β - $M^{II}_2(EO_4)_3$ дозволяє реалізувати заміщення атомів M^{II} , зазвичай, в позиціях 6a, що мають шестикоординатне оксигенове оточення атомами тривалентних металів з утворенням вакансій в «порожнинних» позиціях. Як результат одержано значне розмаїття сполук, у тому числі і легованих РЗЕ: $Sr_9Sc(PO_4)_7$ [8], $Sr_9Lu(PO_4)_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ [9], $Sr_9Sc(PO_4)_7:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ [10] та $Sr_9A(PO_4)_7$ ($A=In, Ga$): Eu^{3+} [11]. Дослідження оптичних властивостей останніх сполук свідчать про значний потенціал їх використання при створенні люмінофорів. Серед представників ванадатних сполук відомі фази складу $ACa_9(VO_4)_7$ ($A - PЗЕ$ чи Bi^{3+}), значення магнітуди сигналу вторинної гармоніки для РЗЕ-вмісних сполук даного типу відповідає характеристикам відомого нелінійно-оптичного матеріалу KH_2PO_4 , а для Bi -вмісної фази

– перевищує останні у три рази [12].

В структурі $M^{II}_2(EO_4)_3$ (пр. гр. *R-3m* – палміритовий структурний тип) дві позиції атомів M^{II} (в одній атомі лужноземельних металів оточені шістьма атомами кисню, а в іншій – десятьма) та один тип EO_4 – тетраєдрів. Результати дослідження Mn^{5+} допованого $Sr_3(VO_4)_2$ передбачають перспективи створення на його основі суперконденсаторів та фотокаталізаторів [13].

Для системи $Ca_9Bi(VO_4)_7-Sr_9Bi(VO_4)_7$ встановлено формування твердих розчинів $Ca_{9-x}Sr_xBi(VO_4)_7$, що належать до структурного типу вітлокіту $Ca_9Bi(VO_4)_7$ ($0 \leq x \leq 5,25$) та палмериту $Sr_9Bi(VO_4)_7$ ($7,5 < x \leq 9$) [14]. Це вказує на значний вплив типу лужноземельного металу на структурні особливості сполук даного класу, що в подальшому матиме безпосередній вплив на їх властивості.

Метою роботи було встановити особливості формування фаз загального складу $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) в умовах твердофазної взаємодії та оцінити вплив аніонного заміщення фосфату ванадатною групою на значення ширини забороненої зони монофазних зразків.

Експериментальна частина

Особливості формування фосфато-ванадатів загального складу $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) досліджували в умовах твердофазної взаємодії в температурному інтервалі 500–950°C. Як вихідні компоненти використовували: $SrCO_3$ (“ч.д.а”), $(NH_4)_2HPO_4$ (“ч.д.а”) та V_2O_5 (“ч.д.а”). Розраховані кількості вихідних речовин ретельно перетирали в агатові ступці та ступінчасто (з кроком 50°C) нагрівали у температурному інтервалі від 400 до 820(950)°C. Кінцева температура нагрівання залежала від кількості оксиду ванадію в системі. Нагрівання при кожній температурі здійснювали протягом 20 год. Перед кожною стадією підвищення температури шихту ретельно перетирали та аналізували з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Фазовий склад синтезованих фосфато-ванадатів здійснювали методом порошкової рентгенографії. Рентгенограми записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, методом 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1,2°/хв в діапазоні $2\theta=5,0-70,0^\circ$. Ідентифікацію проводили шляхом порівняння експериментальних дифрактограм зі стандартами з бази даних PDF-2.

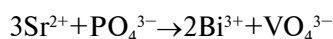
Присутність різних типів оксоаніонів вста-

новлювали методом ІЧ-спектроскопії. Спектри записано з використанням спектрометра «PerkinElmer Spectrum BX» для зразків запресованих у диски з KBr в діапазоні 400–4000 cm^{-1} .

З метою оцінки ширини забороненої зони для монофазних зразків записано електронні спектри дифузного відбиття на UV-VIS спектрометрі «SPECORD-40M» у діапазоні частот 12000–40000 cm^{-1} .

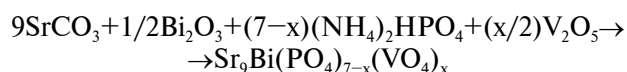
Результати та їх обговорення

Досліджено можливості реалізації комбінованого заміщення в катіонній (гетеровалентного) та аніонній (ізовалентного) підгратках $Sr_3(PO_4)_2$ за принципом:



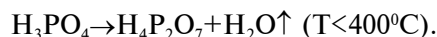
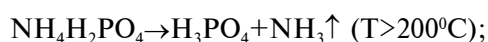
з формуванням фаз загального складу $Sr_9Bi(PO_4)_{7-x}(VO_4)_x$ (де $x=0, 2, 5, 7$).

Синтез зразків здійснювали твердофазним методом відповідно до схеми:



(де $x=0, 2, 5, 7$).

На першому етапі вихідні шихти, зі співвідношенням елементів Sr:Bi:P:V=9:1:(7-x):x ($x=0, 2, 5, 7$), нагрівали до температури 400°C. Згідно з літературними даними [15] нагрівання до 400°C приводить лише до втрати води та певних перетворень фосфатної компоненти, що відображають наведені нижче схеми:



Встановлено, що кінцева температура нагрівання шихти залежить від співвідношення вихідних компонентів, а саме від кількості ванадію в системі. Спікання зразків складів $Sr_9Bi(PO_4)_2(VO_4)_5$ та $Sr_9Bi(VO_4)_7$ було відмічено вже при температурі 820°C, тому в подальшому їх нагрівали в ізотермічних умовах при 800°C впродовж 80 годин. У випадку зразків $Sr_9Bi(PO_4)_7$ та $Sr_9Bi(PO_4)_5(VO_4)_2$ кінцева температура нагрівання була вищою – 950°C.

За даними порошкової рентгенографії для синтезованих зразків встановлено вплив кількості ванадію у вихідній шихті на фазовий склад одержаних продуктів. Так, у випадку зразка

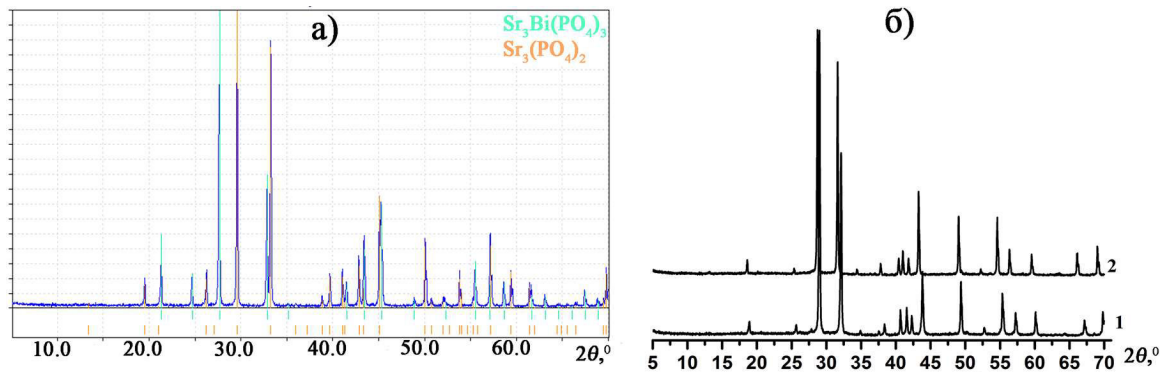
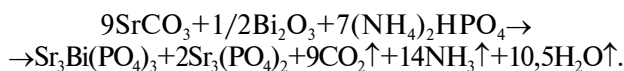


Рис. 1. Порошкові рентгенограми синтезованих зразків: (а) – суміш $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ (PDF№2 #00-033-1319) та $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF№2 #01-080-1614) та (б) – монофазних $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ (крива 1) і $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ (крива 2)

заданого вихідного складу $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$ одержано суміш фаз: $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ (PDF№2 #00-033-1319) та $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF№2 #01-080-1614 – палмієритовий структурний тип) (рис. 1,а), що вказує на реалізацію взаємодії у системі згідно схеми:



При додаванні ванадату у вихідну суміш, що передбачало реалізацію ізоморфного заміщення близько 30% фосфату на ванадатну групу, у випадку складу $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_2$ також одержано суміш кристалічних фаз, основною з яких є фаза на основі $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (палмієритовий тип – PDF№2 #01-080-1614) та $\text{Bi}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$, а також наявна аморфна компонента, про присутність якої свідчить широке гало в діапазоні $2\theta=15-45^\circ$ на дифрактограмі зразка.

Формування монофазного фосфато-ванадату відмічено, лише при суттєвому зростанні кількості ванадату у системі (мольне співвідношення $\text{P}/\text{V}=2:5$), а саме для зразка складу $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$, а також чистого ванадату $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ (рис. 1,б). Так, за даними порошкової рентгенографії синтезовані фази $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ кристалізуються в тригональній сингонії, пр. гр. $R-3m$, що свідчить про їх приналежність до палмієритового структурного типу ($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ – PDF№2 #01-080-1614). Розраховані параметри комірок для $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ ($a=5,432(1)$ Å та $c=19,95(1)$ Å) є дещо меншими за відповідні для $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ ($a=5,51(1)$ Å та $c=20,25(1)$ Å), що корелює з різним вмістом більшого за розміром ванадат-аніону в їх складі.

ІЧ-спектри синтезованих монофазних зразків $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ наведено на рис. 2 (криві 1 та 2, відповідно). У випадку

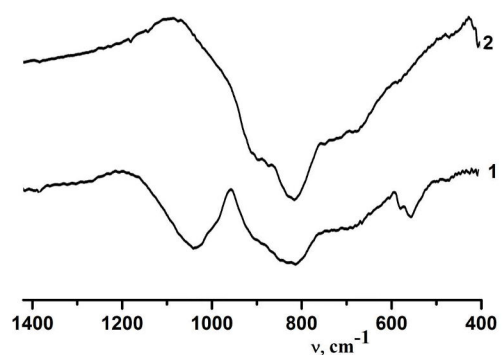


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих монофазних зразків: $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ (крива 1) та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ (крива 2)

$\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ широка смуга в частотному діапазоні $890-790$ cm^{-1} відповідає суперпозиції ν_{as} та ν_s коливань тетраедру VO_4 , а коливальні моди в інтервалі $1150-890$ cm^{-1} – ν_s та ν_{as} PO_4 -тетраедру (рис. 2, крива 1). Слід відмітити, що відносна інтенсивність коливальної моди фосфату є дещо меншою за відповідну для смуги ванадату, що корелює з їх вмістом у складі фосфато-ванадату. В спектрі $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ спостерігається лише одна уширена смуга в частотному діапазоні $780-920$ cm^{-1} , що є суперпозицією асиметричних (ν_{as}) та симетричних (ν_s) коливань тетраедру VO_4 .

Таким чином, дослідження комбінованого заміщення в катіонній (гетеровалентного: атомів стронцію – бісмутом) та аніонній (ізовалентного: фосфату – ванадатом) підгратках $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ з формуванням фаз загального складу $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) виявило, що формування структури палмієритового типу при заміщенні атомів стронцію бісмутом є можливим при одночасному заміщенні 70% фосфату, більшим за розміром ванадат-аніоном. У відсутності ванадату у системі реалізується формування суміші фаз.

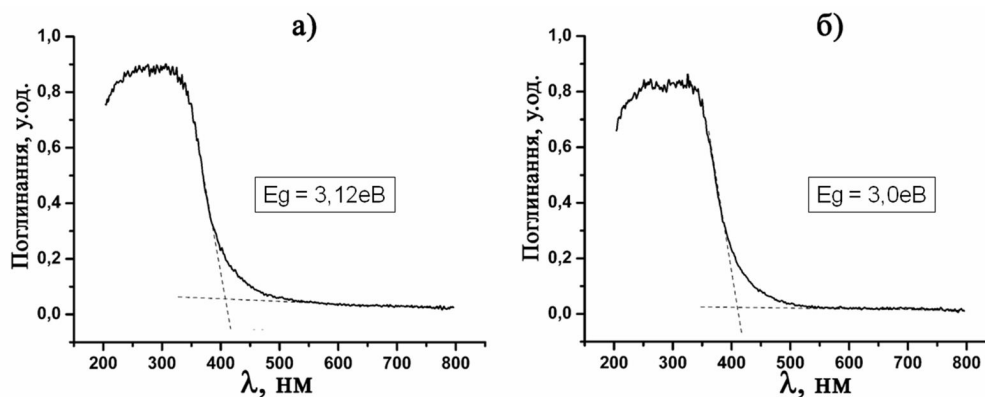


Рис. 3. Спектри поглинання синтезованих складнооксидних сполук: $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ (а) та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ в УФ/видимій ділянці

З метою оцінювання можливості застосування синтезованих фаз палмієритового структурного типу в якості фотокаталізаторів розраховано та проаналізовано одержані значення ширини забороненої зони з їх спектрів поглинання. Ширину забороненої зони розраховували екстраполяцією лінійної частини смуги поглинання на вісь абсцис. Розрахунок ширини забороненої зони для монофазних фосфато-ванадату $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ та ванадату $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ палмієритового структурного типу виявив також звуження ширини забороненої зони від 3,12 еВ до 3,0 еВ (для чистого ванадату) (рис. 3), що свідчить про вплив модифікації аніонної підґратки структури на оптичні властивості фаз.

Висновки

Дослідження особливостей утворення фосфато-ванадатів загального складу $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) в умовах твердофазної взаємодії виявило можливості формування палмієритового типу каркасу (тригональна сингонія, пр. гр. $R-3m$) на основі кисневих полієдрів стронцію та бісмуту лише за умови формування аніонної підґратки з фосфат-аніонів, заміщених на 70% ванадатними групами.

Розрахунок ширини забороненої зони для монофазних $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ виявив звуження ширини забороненої зони від 3,12 еВ до 3,0 еВ (для чистого ванадату), що вказує на можливості впливу на оптичні властивості фаз палмієритового типу шляхом модифікації їх аніонної підґратки. Знайдені умови формування монофазних $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ та $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ можуть в подальшому бути використані при розробці ефективних фотокаталізаторів на їх основі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Growth and spectral properties of a new nonlinear laser crystal of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$* / Sun S., Lin Z., Zhang L., Huang Y., Wang G. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol.551. – P.229-232.
2. *Crystal structure, dielectric, and optical properties of β -calcium orthophosphates heavily doped with ytterbium* / Zhukovskaya E.S., Deyneko D.V., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Leonidov I.I., Ishchenko A.V., Stefanovich S.Y., Morozov V.A., Lazoryak B.I. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol.787. – P.1301-1309.
3. *Ferroelectric solid solutions in the $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - BiVO_4 system* / Baryshnikova O.V., Malakho A.P., Kobyletskii K.K., Fursina A.A., Leonidova O.N., Morozov V.A., Leonidov I.A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol.50. – P.823-832.
4. *Antiferroelectric properties and site occupations of R^{3+} cations in $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ luminescent host materials* / Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Savon A.E., Baryshnikova O.V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Y., Hadermann J., Lazoryak B.I. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol.699. – P.928-937.
5. *Characterisation of the active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium-copper and calcium-sodium-copper phosphates* / Benarafa A., Kacimi M., Coudurier G., Ziyad M. // *Appl. Catal. A.* – 2000. – Vol.196. – P.25-35.
6. *Du P., Hua Y., Yu J.S. Energy transfer from VO_4^{3-} group to Sm^{3+} ions in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:3x\text{Sm}^{3+}$ microparticles: a bifunctional platform for simultaneous optical thermometer and safety sign.* // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol.352. – P.352-359.
7. *Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction* / Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol.175. – P.272-277.
8. *Yellow-emitting $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor with energy transfer for potential application in white light-emitting diodes* / Dong X., Zhang J., Zhang L., Zhang X., Hao Z., Luo Y.S.

// Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol.2014. – P.870-874.

9. Color-tunable luminescence and energy transfer of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ phosphors for white LEDs / Cui J., Wang L., Shi Q., Tian Y., Huang P., Cui C. // *Polyhedron*. – 2018. – Vol.141. – P.284-288.

10. Luminescence and energy transfer mechanism in $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor / Dong X., Zhang J., Zhang X., Hao Z., Luo Y. // *J. Lumin.* – 2014. – Vol.148. – P.60-63.

11. Luminescence properties of Eu^{3+} ions doped in novel host materials $\text{Sr}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (R = In, Ga) / Ma B., Su K., Zhang Q., Shi Y., Xiong B., Ma X. // *J. Lumin.* – 2018. – Vol.204. – P.626-632.

12. Evans J.S.O., Huang J., Sleight A.W. Synthesis and structure of $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$ compounds, A=Bi or a rare earth // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol.157. – P.255-260.

13. Interplay of photoabsorption, electronic structure, and recombination rate of charge carriers on visible light driven photocatalytic activity of Cu- and N- doped $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ / Veldurthi N.K., Bandipalli P., Ravi G., Reddy J.R., Palla S., Bhanuprakash K., Vitha M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Vol.2014. – P.5585-5595.

14. Solid solutions in the $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7-\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ system: the structure, ferroelectric properties, and nonlinear-optical properties / Malakho A.P., Kobyletskii K.K., Baryshnikova O.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2003. – Vol.48. – P.1700-1712.

15. Abdel-Kader A., Ammar A.A., Saleh S.I. Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25–600°C // *Thermochim. Acta.* – 1991. – Vol.176. – P.293-304.

Надійшла до редакції 20.02.2020

THE FORMATION OF $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ PHASES UNDER CONDITIONS OF SOLID STATE REACTION AND THEIR CHARACTERIZATION

N.Yu. Strutynska *, M.V. Maluk, M.S. Slobodyanik, T.Yu. Sliva, Y.O. Titov

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

The features of the formation of phosphate-vanadates of a general composition $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x=0, 2, 5, 7$) under conditions of solid state reaction have been investigated in the temperature range of 400–820 (950)°C depending on their composition. The influence of the ratio of initial components on the phase composition of crystal products was established. Single-phase samples of $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ and $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ were synthesized at the values $x=5$ and 7, which belong to trigonal system, space group $R\bar{3}m$. An increase in the amount of phosphate in the system ($x=0$ and 2) led to the formation of mixtures based on $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (palmierite-related ones). FTIR spectra of the synthesized $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ and $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ showed that the vibration modes in the range of 890–790 cm^{-1} confirmed the presence of VO_4 -tetrahedra in their composition, while the modes of the PO_4 -tetrahedra were found in the range of 1150–890 cm^{-1} . The investigation of the optical properties of the prepared single-phase phosphate-vanadates revealed that a

partial isovalent substitution of phosphate by vanadate group in the $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_5$ matrix resulted in a decrease in the band gap from 3.12 eV to 3.0 eV (for $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$). This result can be used for the creation of efficient photocatalysts based on strontium- and bismuth-containing phosphate-vanadates.

Keywords: palmierite; phosphate-vanadate; solid state reaction; FTIR spectroscopy; band gap.

REFERENCES

1. Sun S., Lin Z., Zhang L., Huang Y., Wang G. Growth and spectral properties of a new nonlinear laser crystal of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 551, pp. 229-232.

2. Zhukovskaya E.S., Deyneko D.V., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Leonidov I.I., Ishchenko A.V., Stefanovich S.Y., Morozov V.A., Lazoryak B.I. Crystal structure, dielectric, and optical properties of β -calcium orthophosphates heavily doped with ytterbium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 787, pp. 1301-1309.

3. Baryshnikova O.V., Malakho A.P., Kobyletskii K.K., Fursina A.A., Leonidova O.N., Morozov V.A., Leonidov I.A., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Ferroelectric solid solutions in the $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2-\text{BiVO}_4$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 50, pp. 823-832.

4. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Savon A.E., Baryshnikova O.V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Yu., Hadermann J., Lazoryak B.I. Antiferroelectric properties and site occupations of R^{3+} cations in $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ luminescent host materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 699, pp. 928-937.

5. Benarafa A., Kacimi M., Coudurier G., Ziyad M. Characterisation of the active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium-copper and calcium-sodium-copper phosphates. *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol. 196, pp. 25-35.

6. Du P., Hua Y., Yu J.S. Energy transfer from VO_4^{3-} group to Sm^{3+} ions in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:3x\text{Sm}^{3+}$ microparticles: a bifunctional platform for simultaneous optical thermometer and safety sign. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 352, pp. 352-359.

7. Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, vol. 175, pp. 272-277.

8. Dong X., Zhang J., Zhang L., Zhang X., Hao Z., Luo Y. Yellow-emitting $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor with energy transfer for potential application in white light-emitting diodes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 2014, pp. 870-874.

9. Cui J., Wang L., Shi Q., Tian Y., Huang P., Cui C. Color-tunable luminescence and energy transfer of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ phosphors for white LEDs. *Polyhedron*, 2018, vol. 141, pp. 284-288.

10. Dong X., Zhang J., Zhang X., Hao Z., Luo Y. Luminescence and energy transfer mechanism in $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Journal of Luminescence*, 2014, vol. 148, pp. 60-63.

11. Ma B., Su K., Zhang Q., Shi Y., Xiong B., Ma X. Luminescence properties of Eu^{3+} ions doped in novel host materials $\text{Sr}_3\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (R = In, Ga). *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 204, pp. 626-632.

12. Evans J.S.O., Huang J., Sleight A.W. Synthesis and structure of $\text{ACa}_9(\text{VO}_4)_7$ compounds, A=Bi or a rare earth. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, vol. 157, pp. 255-260.

13. Veldurthi N.K., Bandipalli P., Ravi G., Reddy J.R., Palla S., Bhanuprakash K., Vitha M. Interplay of photoabsorption, electronic structure, and recombination rate of charge carriers on visible light driven photocatalytic activity of Cu- and N- doped $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 2014, pp. 5585-5595.

14. Malakho A.P., Kobyletskii K.K., Baryshnikova O.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Solid solutions in the $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ – $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ system: the structure, ferroelectric properties, and nonlinear-optical properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, pp. 1700-1712.

15. Abdel-Kader A., Ammar A.A., Saleh S.I. Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25–600°C. *Thermochimica Acta*, 1991, vol. 176, pp. 293-304.