

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ЦИНКОВЫХ ДИФОСФАТОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2023 г. Д. И. Цыганкова<sup>1, 2</sup>, О. Ю. Синельщикова<sup>1, \*</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия  
\*e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье приведены результаты исследования новых твердых растворов, формирующихся в системе дифосфатов щелочных элементов и цинка:  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ . Полученные материалы перспективны в качестве матриц для создания люминофоров. На образцах, полученных твердофазным синтезом, методом рентгенофазового анализа установлено формирование фаз, содержащих два щелочных катиона, представлены результаты исследования их термостабильности.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, дифосфаты щелочных металлов, твердые растворы

**DOI:** 10.31857/S0132665123600322, **EDN:** EMTKNK

## ВВЕДЕНИЕ

Сложные дифосфаты щелочных металлов представляют практический интерес как ионные проводники [1–3], сегнето- и пьезоэлектрические материалы [4, 5], основа для получения стекол, в том числе люминесцентных [4, 6–14]. Для кристаллических материалов также одним из наиболее интересных направлений использования является создание на их основе люминофоров, применимых в том числе для изготовления светодиодов, и оптических материалов, прозрачных в УФ-диапазоне [15–22]. Наиболее интересными среди дифосфатов являются соединения, проявляющие нелинейно-оптические свойства, примерами таких фаз являются:  $RbNaMgP_2O_7$  [23],  $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$  [24],  $\alpha$ - $Rb_2Mg_3(P_2O_7)_2$  [25],  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$  [26],  $K_4Mg_4(P_2O_7)_3$  и  $Rb_4Mg_4(P_2O_7)_2$  [27].

Для дифосфатов зачастую характерна достаточно высокая “гибкость” структуры за счет изменения ориентации димеров  $P_2O_7$ , что приводит к частому проявлению полиморфизма и широким изоморфным замещениям в кристаллической решетке [28, 29]. В стехиометрии  $M_2ZnP_2O_7$ , где М – щелочные металлы, подтверждено существование твердых растворов и соединений, содержащих до трех различных одновалентных катионов [1, 29–31].

В стехиометрии  $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$  известны кристаллизующиеся в нецентросимметричных пространственных группах:  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  – пр. группа  $P2_12_12_1$  [32] и  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$  – пр. группа  $P2_1$  [6], и имеющий центросимметричную пр. группу  $P2_1/c$  –  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  [26]. Твердые растворы, кристаллизующиеся в стехиометрии  $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$  и содержащие два щелочных металла ранее не рассматривались, поэтому изучение фа-

зообразования в системе  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  является актуальной задачей, оно даст новое представление о разработке дифосфатов на основе направленных изоморфных замещений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов в исследуемой системе осуществлялся методом твердофазных реакций. Для этого исходные реактивы  $KPO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ ,  $ZnO$  (марки “х. ч.”) и  $NH_4H_2PO_4$  (марки “ос. ч.”) брались в соотношениях, соответствующих стехиометрии крайних членов рассматриваемой системы:  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  и  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч при скорости 350 об./мин. Полученные таким образом порошки прессовались в таблетки диаметром 10 мм с усилием 4 т. Обжиг калиевого и цезиевого цинкофосфата производился в фарфоровых тиглях в две стадии. Первая проходила при 550°C, а вторая для  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  при 730°C и для  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  – 650°C. Длительность выдержки на каждой стадии составляла 18 ч, между стадиями образцы подвергались промежуточному измельчению и повторному прессованию.

Полученные таким образом составы измельчали и использовали как исходные для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  при  $x = 0.2$ – $1.8$  с шагом 0.2. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке в течение 15 мин, после чего прессовали, аналогично исходным составам, и обжигали при 650°C с выдержкой от 5 до 18 ч.

Фазовый состав образцов на различных стадиях обжига определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Съемки проводились на дифрактометре ДРОН-3М, (излучение  $CuK_\alpha$ ) при комнатной температуре в интервале Брэгговских углов  $2\theta$  10°–70° с шагом в 0.02 градуса.

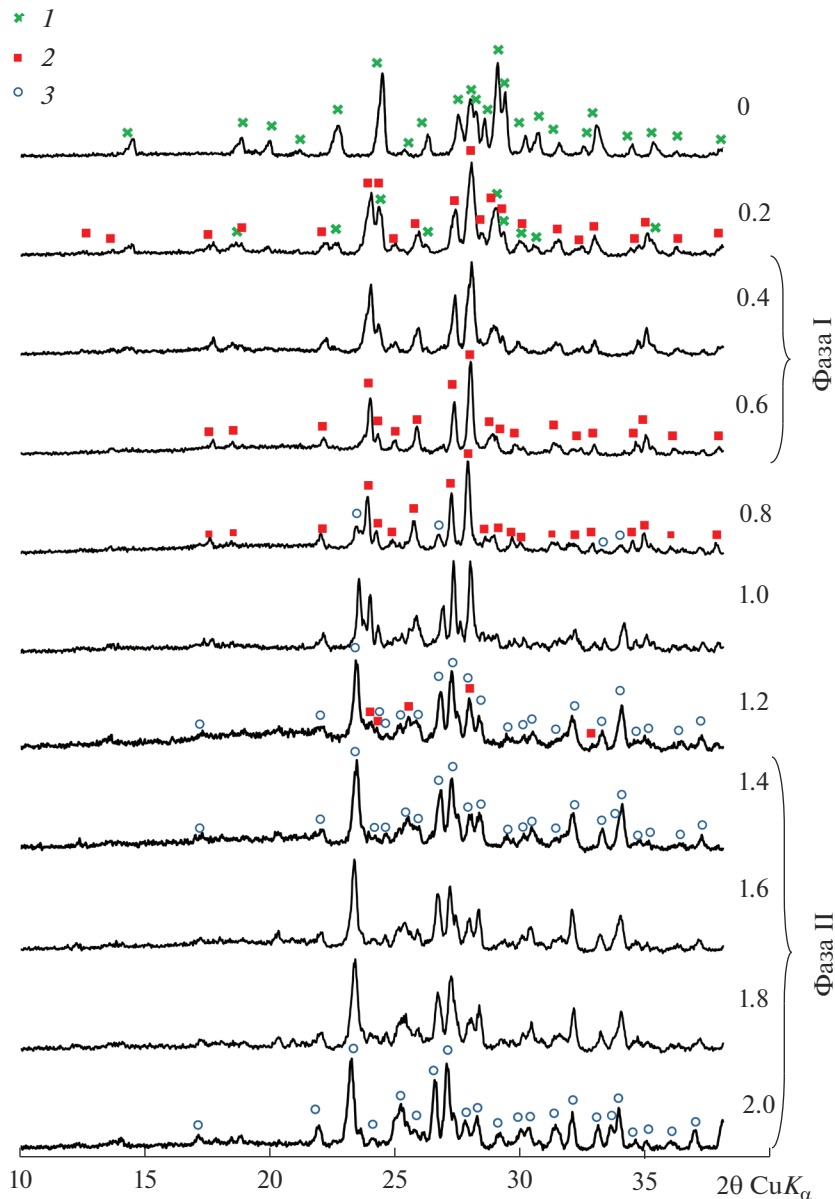
Термическое поведение синтезированных образцов изучали на термоанализаторе STA 429 (Netzsch) в интервале температур 25–1000°C. Масса навески составляла 30–100 мг. Съемка производилась с использованием платиновых тиглей в режиме нагревания со скоростью 10°C/мин. Начало термического эффекта определяли по пересечению касательных к базовой линии кривых ДСК и к начальной ветви кривой термического эффекта.

ИК-спектры полученных составов измеряли на приборе Инфраспек ФСМ 2202 в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400  $cm^{-1}$  при комнатной температуре. Эталонном сравнения выступал  $KBr$ , его смесь с исследуемым составом помещалась в пресс-форму из которой в течение 10 мин откачивали воздух, а затем запрессовывалась в таблетки диаметром 12 мм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

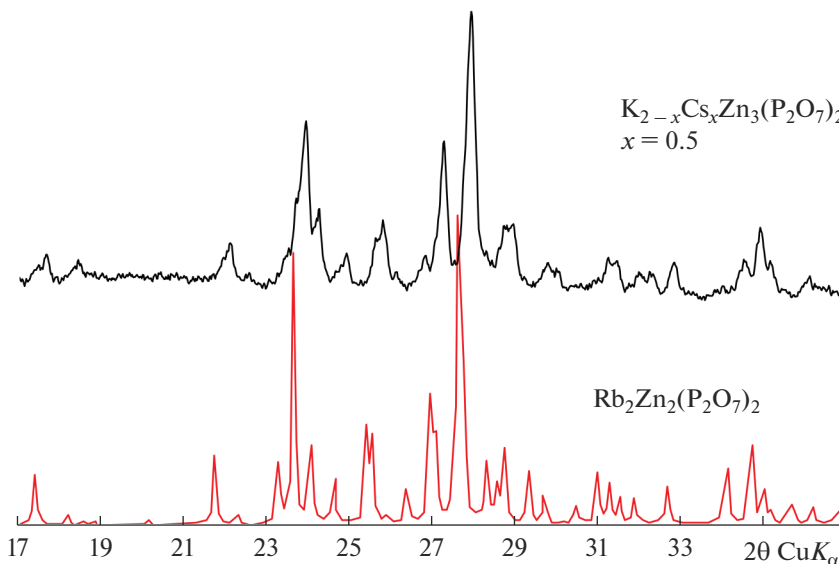
Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов приведены на рис. 1.

Как видно из дифрактограмм, образец при  $x = 0.0$  соответствует однофазному  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , образцы при содержании цезия:  $x = 0.4$ – $0.6$  представляют собой ограниченный твердый раствор (далее фаза I), который может быть идентифицирован в пространственной группе  $P2_1$ . Данная структура ранее была обнаружена у соединения  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$  [26]. Для нее характерно наличие бесконечных туннелей в цинко-фосфатном каркасе, заполненных атомами щелочных металлов. Центральная часть дифрактограммы одного из составов фазы I в сравнении с теоретической дифрактограммой изоструктурного рубидий-цинкового дифосфата приведена на рис. 2. Калий и цезий в полученном твердом растворе, вероятно, аналогично рубидиевому аналогу,



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов состава  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ , при различном содержании цезия ( $x$ , указаны на рисунке). Условные обозначения рефлексов: 1 –  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ ; 2 – фаза I; 3 – фаза II.

координированы девятью атомами кислорода. Интересно заметить, что в  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  реализуются полиэдры  $KO_8$ , а в  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2 - CsO_n$  ( $n = 9, 12$ ). Средний кристаллический радиус по Шеннону для щелочных катионов в реализующейся координации для полученного твердого раствора ( $R_K = 1.60...1.64 \text{ \AA}$ ), что близко к размеру ионов рубидия ( $R_K = 1.69 \text{ \AA}$ ). Более детальное описание кристаллических струк-



**Рис. 2.** Экспериментальная дифрактограмма образца состава  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ , при  $x = 0.5$  в сравнении с теоретической дифрактограммой  $Rb_2Zn_2(P_2O_7)_2$ , построенной по структурным данным [26].

тур с визуализацией указанных полиэдров и кристаллического строения каркаса для рассматриваемых фаз приведено в работах [26, 32].

Образец при  $x = 0.2$  — двухфазный, содержит калиевый цинкофосфат и фазу I. При  $x \geq 1.4$  формируется твердый раствор  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  на основе соединения  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , обладающий пространственной группой  $P2_1/c$  (далее фаза II). Двухфазными, содержащими смесь фаз I и II, являются составы, лежащие в концентрационной области от  $x = 0.8$  до 1.2.

Параметры элементарной ячейки полученных в данной работе фаз I и II, рассчитанные с использованием метода наименьших квадратов, а также индивидуальных соединений, указанные по литературным данным, приведены в табл. 1. Повышение содержания цезия сопровождается увеличением размеров кристаллической ячейки, однако для крайнего состава твердого раствора фазы I при  $x = 0.6$  он остается меньше, чем у рубидиевого аналога (см. табл. 1).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что объем, занимаемый формульной единицей (рис. 3), по мере увеличения содержания цезия растет, что справедливо для всех трех реализуемых в разрезе структур. Этот результат хорошо согласуется с увеличением среднего ионного радиуса щелочного металла.

Область “отпечатков пальцев” ИК-спектров ряда полученных образцов, включающих область кристаллизации фазы I приведена на рис. 4. Пики поглощения с максимумами, лежащими при  $1210\text{--}1110\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным, а при  $975\text{--}950\text{ см}^{-1}$  — к симметричным валентным колебаниям P—O в тетраэдрах  $PO_4$ . Полоса поглощения около  $735\text{--}765\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям мостиков P—O—P. Кроме того, пики поглощения в диапазоне от  $645$  до  $527\text{ см}^{-1}$  можно отнести к асимметричным деформационным колебаниям O—P—O и симметричным деформационным коле-

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки синтезированных твердых растворов в сравнении с известными соединениями той же стехиометрии

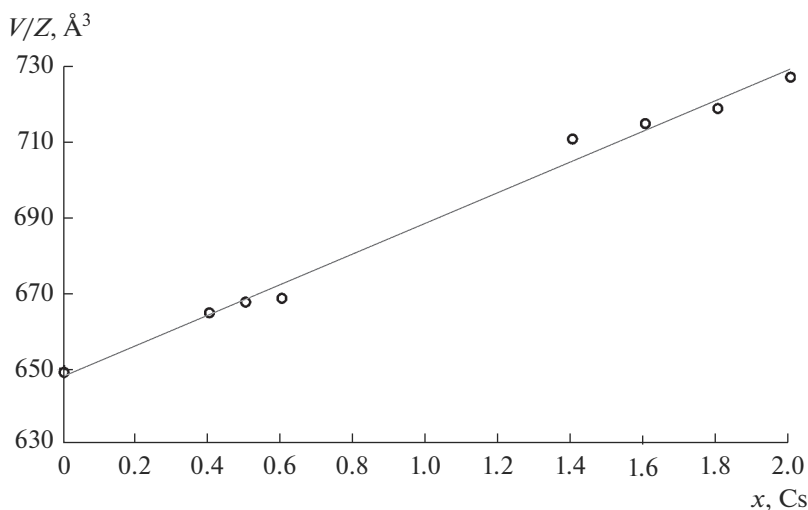
| Химическая формула                     | $x$ | Пр. гр       | $a$ , Å     | $b$ , Å    | $c$ , Å     | $\beta$ , град | $V$ , Å <sup>3</sup> |
|----------------------------------------|-----|--------------|-------------|------------|-------------|----------------|----------------------|
| $K_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$                  | 0.0 | $P2_12_12_1$ | 12.901(8)   | 10.102(6)  | 9.958(1)    | 90             | 1297.955(9)          |
| $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$<br>Фаза I  | 0.4 | $P2_1$       | 7.1164(10)  | 7.1459(9)  | 13.0773(15) | 91.37(1)       | 664.82(11)           |
|                                        | 0.5 |              | 7.1292(8)   | 7.1622(11) | 13.0793(15) | 91.34(1)       | 667.66(11)           |
|                                        | 0.6 |              | 7.1335(9)   | 7.1675(11) | 13.0831(17) | 91.55(1)       | 668.68(11)           |
| $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$<br>Фаза II | 1.4 | $P2_1/c$     | 13.3297(26) | 7.3605(10) | 14.4952(17) | 90.89(1)       | 1422.01(28)          |
|                                        | 1.6 |              | 13.3869(20) | 7.3608(09) | 14.5151(17) | 90.96(1)       | 1430.09(24)          |
|                                        | 1.8 |              | 13.4040(22) | 7.3756(10) | 14.5495(18) | 91.04(1)       | 1438.16(26)          |
| $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$                 | 2.0 | $P2_1$       | 13.453(5)   | 7.407(3)   | 14.603(5)   | 91.203(5)      | 1454.9(9)            |
| $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$                 | —   |              | 7.1950(3)   | 7.2206(3)  | 13.2128(5)  | 92.1120(1)     | 685.97(5)            |

\* Литературные данные [26, 32].

баниям O—P—O в  $PO_4$  соответственно [26, 27]. Наличие всех указанных выше рефлексов подтверждает построение структуры рассматриваемых фаз из димеров  $P_2O_7$ .

Для изучения поведения полученных керамических материалов при нагревании использовался комплексный термический анализ. На основании данного исследования и сведений о концентрационных границах существования обнаруженных твердых растворов была построена предварительная диаграмма фазовых равновесий, приведенная на рисунке 5. Линии солидуса и ликвидуса изображены пунктиром в связи с недостаточным количеством рассматриваемых образцов и будут уточнены в дальнейшем.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) для образцов, отвечающих области кристаллизации нецентросимметрич-

**Рис. 3.** Зависимость кристаллографического объема, занимаемого формульной единицей, от содержания цезия (линией показана аппроксимация).

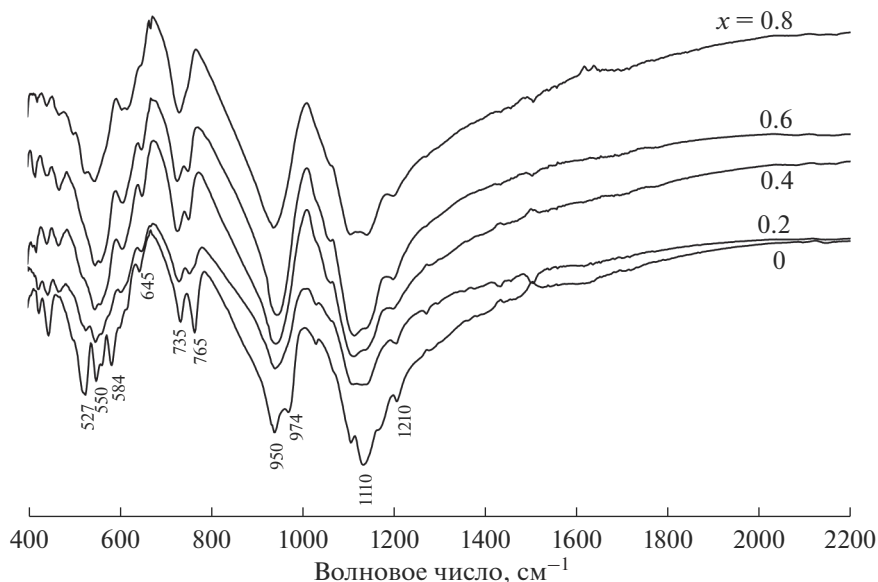


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных образцов при  $0.0 \leq x \leq 0.8$ .

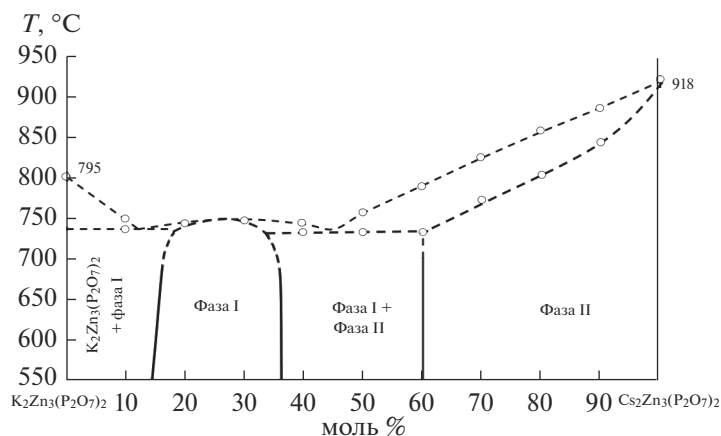


Рис. 5. Предполагаемая диаграмма фазовых равновесий изучаемой системы.

ной фазы I приведены на рис. 6. Температура плавления, определенная построением касательных к кривой ДСК обоих представленных составов составляет  $750\text{--}752^\circ\text{C}$ . На основании характера кривых ДСК можно сделать вывод о конгруэнтном характере плавления предполагаемого соединения  $\text{K}_3\text{CsZn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$  с очень близкими температурами солидуса и ликвидуса в области формирования твердого раствора (фазы I). Такой характер плавления позволяет надеяться на возможность выращивания монокристаллов данного соединения методом кристаллизации из расплава.

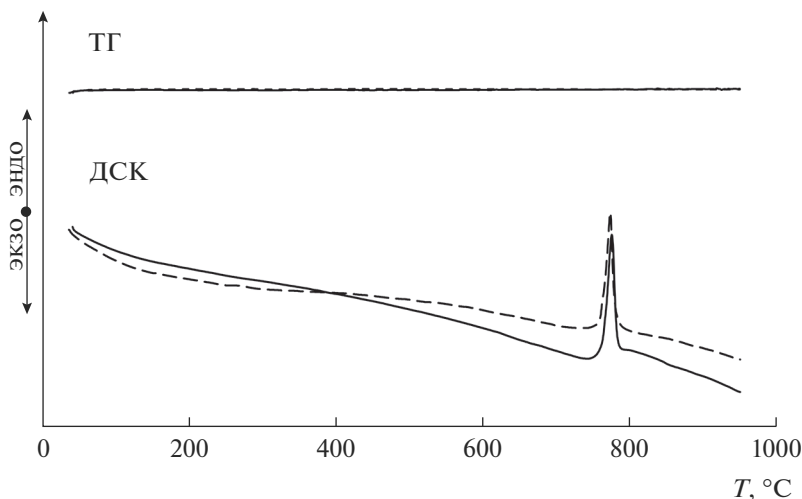


Рис. 6. Результаты комплексного термического анализа образцов состава  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  при  $x = 0.4$  сплошная линия и  $x = 0.6$  – пунктирная (фаза I).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый цинкофосфат, кристаллизующийся в пространственной группе  $P2_1$  был обнаружен в концентрационной области  $0.4 \leq x \leq 0.6$  составов  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  (фаза I). По аналогии с изоструктурными цинкофосфатами можно ожидать наличие у данной фазы нелинейнооптических свойств совместно с высокой прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне. Также подтверждено формирование твердого раствора при  $1.4 \leq x \leq 2.0$  на основе соединения  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  (фаза II).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0008)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkov S., Petrova M., Sinel'shchikova O., Firsova V., Popova V., Ugolkov V., Krzhizhanovskaya M., Bubnova R. Crystal structure and thermal properties of the  $Li_xNa_{1-x}KZnP_2O_7$  solid solutions and its relation to the  $MM'ZnP_2O_7$  diphosphate family // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 486–493
2. Sunitha A.M., Gopalakrishna G.S., Byrappa K. Comparative study of impedance properties of  $LiH_2Zn(P_2O_7)$ ,  $Na_2ZnP_2O_7 \cdot HCl$  and  $KH_2ZnP_2O_7$  crystals // Journal of international academic research for multidisciplinary. 2016. V. 4. № 2. P. 329–339.
3. Voronin V.I., Sherstobitova E.A., Blatov V.A., Shekhtman G.Sh. Lithium-cation conductivity and crystal structure of lithium diphosphate // J. Solid State Chem. 2014. V. 211. P. 170
4. Saha S., Rousse G., Fauth F., Pomjakushin V., Tarascon J.-M. Influence of Temperature-Driven Polymorphism and Disorder on Ionic Conductivity in  $Li_6Zn(P_2O_7)_2$  // Inorg. Chem. 2019 V. 58. № 3. P. 1774.
5. Kharroubi M., Assad H., Gacem L., Henn F. Study of Dielectric Relaxation Phenomena of  $Na_2ZnP_2O_7$  Diphosphate Glass Doped with Cobalt (II) By Impedance Spectroscopy // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2014. V. 4. № 7. P. 49.
6. Averbuch-Pouchot M.T. Crystal data on  $Zn_3Rb_2(P_2O_7)_2$  and  $Co_3Rb_2(P_2O_7)_2$ . Crystal structure of  $Zn_3Rb_2(P_2O_7)_2$  // Zeitschrift für Kristallographie. 1985. V. 171. P. 113–119.
7. Caldiño U., Lira A., Meza-Rocha A.N., Camarillo I., Lozada-Morales R. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  and  $Dy^{3+}/Eu^{3+}$  for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 231.

8. Soriano-Romero O., Lozada-Morales R., Meza-Rocha A.N., Carmona-Téllez S., Caldiño U., Flores-Desirena B., Palomino-Merino R. Cold bluish white and blue emissions in Cu<sup>+</sup>-doped zinc phosphate glasses // J. Lumin. 2020. V. 217. 116791.
9. Shwetha M., Eraiah B. Influence of Dy<sup>3+</sup> ions on the physical, thermal, structural and optical properties of lithium zinc phosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 555. 120622.
10. Quinn C.J., Beall G.H., Dickenson J.E. Alkali Zinc Pyrophosphate Glasses for Polymer Blends // Bull. Span. Soc. Ceram. Classes. 1992. V. 4. P. 79.
11. Rivera F.L.F., Velázquez D.Y.M., Aldaya I., Pérez-Sánchez G.G. Characterization of the optical gain in erbium-ytterbium-doped zinc and sodium-zinc phosphate glasses // Opt. Mater. Express. 2022. V. 12. P. 4491–4498.
12. Khelloufi M., Kharroubi M., Gacem L., Balme S., Assad H. Electrical conductivity and dielectric properties of rare earth ions (Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>) doped in zinc sodium phosphate glass // J. Non-Crystal. Solids. 2021. V. 567. 120933.
13. Rayan D.A., Elbashar Y.H. Spectroscopic analysis of potassium zinc phosphate glass matrix doped CuO for optical filter applications // J. Opt. 2020. V. 49. P. 564–572.
14. Langar A., Bouzidi Ch., Elhouichet H., Férid M. Er–Yb codoped phosphate glasses with improved gain characteristics for an efficient 1.55µm broadband optical amplifiers // J. Lumin. 2014. V. 148. P. 249–255.
15. Liu Q., Dang P., Zhang G., Lian H., Li G., Molokeev M.S., Cheng Z., Lin J. Broad luminescence tuning in Mn<sup>2+</sup>-doped Rb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> via doping level control based on multiple synergies // Cryst-EngComm. 2022. V. 24. P. 5622–5629.
16. Zhu Sh.-Y., Zhao D., Liu W. A broad emission band of phosphor Cs<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> induced by multi-sites of Mn<sup>2+</sup> // Inorg. Chem. Comm. 2023. V. 150. 110397.
17. Rim B., Lakhdar G., Bachir B., Hassan A.A., Mohamed Toufik S., Elhadj Ahmed G., Ahmed G., Guerbous L. Synthesis and luminescence spectroscopy study of a novel Orange-Red (OR) color emissions phosphor based on Tb<sup>3+</sup> ion doped Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Luminescence. 2021. V. 36. № 2. P. 489.
18. Bhake A.M., Parauha Y.R., Dhoble S.J. Synthesis and photoluminescence study of Ce<sup>3+</sup> ion-activated Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrophosphate phosphors // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 548.
19. Guerbous L., Gacem L. Synthesis and Luminescent Properties of Eu<sup>3+</sup> Doped Crystalline Diphosphate Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Acta Phys. Pol., A. 2012. V. 122. № 3. P. 535.
20. Amara A., Gacem L., Gueddim A., Belbal R., Soltani M.T., Guerbous L. Luminescence properties of Cr<sup>3+</sup> ions in Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal // Physica B. 2018. V. 545. P. 408.
21. Fhoula M., Dammak M. Optical spectroscopy of thermal stable Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>3+</sup>/(Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) phosphors // J. Lumin. 2019. V. 210. P. 1.
22. Belbal R., Gacem L., Bentria B. Blue emission of Co<sup>2+</sup> in K<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 97. P. 39.
23. Zhao S.G., Yang X.Y., Yang Y., Kuang X.J., Lu F.Q., Shan P., Sun Z.H., Lin Z.S., Hong M.C., Luo J.H. Noncentrosymmetric RbNaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with Unprecedented Thermo-Induced Enhancement of Second Harmonic Generation // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1592–1595.
24. Zhao S.G., Gong P.F., Luo S.Y., Bai L., Lin Z.S., Ji C.M., Chen T.L., Hong M.C., Luo J.H. Deep-ultraviolet transparent phosphates RbBa<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> and Rb<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> show nonlinear optical activity from condensation of [PO<sub>4</sub>]<sup>3–</sup> Units // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 8560–8563.
25. Wu H., Liu S., Cheng S., Yu H., Hu Zh., Wang J., Wu Y. Syntheses, characterization, and theoretical calculation of Rb<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> polymorphs with deep-ultraviolet cutoff edges // Sci. China Mater. 2020. V. 63. P. 593–601.
26. Song Z., Yu H., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric Rb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> and centrosymmetric Cs<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (M = Zn, Mg) // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3482–3490.
27. Yu H., Young J., Wu H., Zhang W., Rondinelli J.M., Halasyamani P.Sh. M<sub>4</sub>Mg<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (M = K, Rb): Structural Engineering of Pyrophosphates for Nonlinear Optical Applications // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 1845–1855.
28. Srivastava A.M., Comanzo H.A., Camardello S., Chanry S.B., Aycibin M., Happek U. Unusual luminescence of octahedrally coordinated divalent europium ion in Cs<sub>2</sub>M<sup>2+</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M<sup>2+</sup> = Ca, Sr) // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 919–925.
29. Лапшин А.Е., Петрова М.А. Синтез и кристаллическая структура низкотемпературной модификации LiKZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 841–847. [Lapshin A.E., Petrova M.A.,



- Synthesis and crystal structure of the low-temperature modification of lithium potassium zinc diphosphate  $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$  // *Glass. Phys. Chem.* 2009. V. 35. P. 637–642]
30. Петрова М.А., Синельщикова О.Ю. Триангуляция в системе  $\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{--Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  // Журн. Неорганической Химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 216–223. [*Petrova M.A., Sinel'shchikova O.Yu.* Triangulation in the  $\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{--Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. V. 67. № 2. P. 209–215.]
  31. Song H., Zhang Sh., Li Y., Liu W., Lin Z., Yao J., Zhang G. Syntheses, crystal structures, and characterizations of three new pyrophosphates  $\text{CsNaZnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RbNaZnP}_2\text{O}_7$ , and  $\text{RbLiMgP}_2\text{O}_7$  // *Solid State Sciences*. 2019. V. 95. 105940.
  32. Ji L.N., Cai G.M., Li J.B., Luo J., Liang J.K., Zhang J.Y., Liu Y.H., Rao G.H., Chen X.L. Crystal structure and thermal properties of compound  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  // *Powder Diffraction*. 2008. V. 23. № 4. P. 317–322.