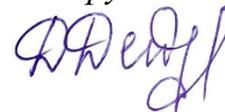


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



ДЕЙНЕКО Дина Валерьевна

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

1.4.15. Химия твердого тела

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**



Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный консультант: **Лазорьяк Богдан Иосипович**, доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Морозов Игорь Викторович**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН

Беккер Татьяна Борисовна, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, старший преподаватель кафедры химии твердого тела, ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

Защита диссертации состоится “19” апреля 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 по химическим наукам Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, аудитория 446.

Электронная почта: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), deynekommsu@gmail.com (Дейнеко Д.В., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2823>.

Автореферат разослан 16 февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8
кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Разработка и оптимизация люминофоров являются актуальной задачей, в связи с их повсеместным использованием в светодиодном освещении, или Light-Emitting Diode (LED) отрасли, а также в системах визуализации в различных областях спектра, в том числе, биовизуализации. Достижения в области твердотельного освещения привели к развитию новых типов неорганических/органических/гибридных люминофоров. Значимая часть мирового энергопотребления приходится на освещение, в том числе наружное, в котором могут быть использованы только неорганические люминофоры. Люминофоры для коммерческих применений должны отвечать следующим требованиям: превосходная химическая и термическая стабильность, долговечность и изотропность оптических свойств. Однако даже наличие всего комплекса перечисленных выше требований не дает достаточной гарантии того, что полученный люминофор будет доступным и простым в производстве. В этом случае необходимо использовать известный материал с выдающимися физико-химическими свойствами в качестве исходной матрицы для проектирования и разработки новых типов люминофоров.

Соединения, активированные катионами редкоземельных элементов (РЗЭ), со структурой β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1] (далее β -ТСР) различного химического состава активно изучаются в качестве новых неорганических люминофоров. Структура β -ТСР обладает широкой изоморфной емкостью, которая позволяет адаптировать замещения и получить ряд преимуществ для применения в технологии светодиодного освещения. Такие вещества могут рассматриваться как перспективные матрицы для создания неорганических материалов для LED, что подтверждается большим числом публикаций. Комбинация фосфатной матрицы с различными люминесцентно-активными ионами является основой люминофор-конвертируемых (phosphor converted) светодиодов (pc-LED). При этом исходная кристаллическая структура существенно влияет на люминесцентные свойства иона-активатора из-за особенностей строения и локального окружения.

Фосфатная матрица β -ТСР непосредственно не проявляет эффективных фотолюминесцентных свойств. Однако введение ионов-активаторов (преимущественно ионов РЗЭ) в кристаллическую структуру позволяет получать излучение в видимой области спектра. Эмиссионные переходы ионов РЗЭ³⁺ представлены узкими и интенсивными полосами за счет электронных переходов в 4f-оболочке из-за экранирования 5s- и 5p-электронами. В связи с повышением требований к качеству света,

узкополосное излучение является важным технологическим условием для люминофоров современных рс-LED сборок, так как световая отдача максимальна, когда ширина полосы излучения не превышает 20–50 нм.

Источником возбуждения в рс-LED устройствах является чип, состоящий из полупроводниковой гетероструктуры, в основном, на основе нитридов индия, галлия, алюминия (InGaN), демонстрирующей интенсивную электролюминесценцию. Использование покрытия из люминофора на поверхности возбуждающего InGaN чипа является коммерческой технологией, которая применяется повсеместно. Однако, на данный момент нерешенной проблемой является качество производимого излучения, а именно, увеличение индекса цветопередачи и цветовой чистоты при одновременном понижении коррелированной цветовой температуры. Несмотря на значительный интерес к люминесцентным материалам, прогресс в технологии светодиодного освещения сдерживается отсутствием доступных люминофоров как с узкими полосами излучения определенного спектрального диапазона, так и слабым возбуждением фотолюминесценции трехзарядных катионов РЗЭ (R^{3+}) при использовании коммерческого синего чипа [2].

До настоящего момента в литературе активно изучались замещения в катионной части фосфатов со структурой β -ТСР, в то время как замещения в анионной части уделено недостаточно внимания. Поиск и разработка современных люминесцентных материалов, в частности, люминофоров для светодиодного освещения, отвечает стратегии научно-технологического развития в области энергосбережения и энергоэффективности. Таким образом, проведение систематических исследований с целью определения кристаллохимических закономерностей улучшения люминесцентных свойств в классе фосфатов со структурой β -ТСР, позволит получить новые люминофоры с оптимальными функциональными оптическими характеристиками: максимальной интенсивностью узкой полосы свечения в заданной области видимого спектра, высоким квантовым выходом и стабильностью фотолюминесценции. Такие люминофоры представляют новые возможности для неорганического материаловедения в области светодиодного освещения и позволят значительно улучшить его качество.

Целью работы является разработка фундаментальных основ управления люминесцентными свойствами в люминофорах со структурным типом β -ТСР путем определения взаимосвязи с кристаллохимическими факторами, такими как строение, влияние изменений в локальном окружении, изоморфная емкость твердых растворов.

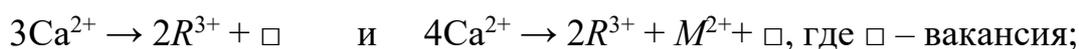
Задачи работы:

1. Определение условий синтеза, комплексный анализ состава и физико-химических свойств новых представителей фосфатов структурного семейства β -ТСР.
2. Определение особенностей строения полученных фосфатов.
3. Определение взаимосвязи строения, состава, морфологии с наблюдаемыми физико-химическими свойствами.
4. Разработка методов управления и повышения эффективности фотолюминесцентных свойств фосфатов со структурой β -ТСР.
5. Использование выявленных закономерностей для получения материалов на основе β -ТСР с заданными полифункциональными свойствами для возможности практического применения в фотонике.

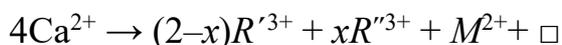
В качестве **объектов исследований** выбраны новые серии твердых растворов фосфатов со структурой β -ТСР:

1) с изовалентным замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$;

2) с гетеровалентным замещением



3) со-допированные фосфаты с замещением



4) с анионным замещением $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{TO}_4^{n-}$, со связанной компенсацией заряда.

Для полученных веществ были расширены и уточнены критерии формирования люминесцентных и диэлектрических свойств.

Научная новизна диссертационной работы определяется созданием кристаллохимического подхода к формированию свойств и повышению эффективности люминофоров со структурой β -ТСР, применимых и для других классов неорганических люминесцентных материалов.

Нижеприведенные важнейшие результаты получены **впервые**:

1. Впервые синтезированы 36 серий твердых растворов (включая 320 новых представителей фосфатов) со структурой β -ТСР. Для полученных веществ установлен химический состав и особенности строения, а также изучены их физико-химические свойства.
2. Определены области существования сегнето- и антисегнетоэлектрических фаз при изоморфных замещениях в структуре β -ТСР.
3. Впервые определено влияние строения на формирование люминесцентных свойств и на механизмы передачи возбуждений в синтезированных фосфатах.

4. Определено влияние химического состава, дефектности, искажения кристаллических структур, изменений в координационном окружении, морфологии и размера частиц на люминесцентные и диэлектрические свойства полученных твердых растворов.
5. Установлены границы насыщения структур активаторами и со-активаторами фотолюминесценции, области максимальной интенсивности и концентрационного тушения.
6. Предложен подход к повышению эффективности люминесцентных свойств материалов за счет создания композиционно-упорядоченных структур. Установлено, что снижение числа позиций, доступных для заселения активатором, ведет к существенному ускорению процесса создания ансамбля возбужденных люминесцентных центров в полученных фосфатах и эффективной передаче электронных возбуждений.
7. Предложены анионные схемы замещений для получения принципиально новых фосфатов с полифункциональными свойствами со структурой β -ТСР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Составы, строение и свойства новых фосфатов со структурой β -ТСР, полученных путем изо- и гетеровалентных замещений, позволяющие направленно конструировать новые фазы с необходимыми физико-химическими свойствами.
2. Закономерности влияния изменений в катионной и анионной частях структур на люминесцентные свойства (профиль спектров возбуждения и излучения фотолюминесценции, расщепление и интенсивность наблюдаемых полос электронных переходов, перераспределение интенсивностей, время жизни в возбужденном состоянии, квантовый выход и цветовые координаты, пути передачи энергии возбуждений) твердых растворов со структурой β -ТСР.
3. Факторы, влияющие на температуру фазовых переходов и диэлектрические свойства (сегнето-, антисегнетоэлектрические фазовые переходы, нелинейно-оптические характеристики) полученных фосфатов.
4. Критерии и подходы для создания люминесцентных фосфатов со структурой β -ТСР с улучшенными свойствами.
5. Новый класс неорганических люминофоров для люминесцентной термометрии.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в получении обширного экспериментального массива данных по синтезу, составу и строению фосфатов со структурой β -ТСР, а также в установленных закономерностях формирования люминесцентных и диэлектрических свойств. Определены

кристаллохимические факторы, ответственные за изменение люминесцентных свойств при неизменной концентрации ионов-активаторов. Сформулированы основные подходы для повышения эффективности люминесцентных свойств неорганических люминофоров на основе фосфатов со структурой β -ТСР. Результативность данных подходов подтверждена успешным использованием синтезированных веществ в качестве компонентов LED источников освещения с улучшенными люминесцентными характеристиками.

Методики синтеза, структурные аспекты, люминесцентные характеристики фосфатов со структурой β -ТСР, определенные в работе, могут быть использованы в качестве справочных данных, а также основ технологии создания LED устройств. Предложенные схемы изо-, гетеровалентных и анионных замещений, установленные границы изоморфной емкости фосфатов со структурой β -ТСР могут использоваться для прогнозирования состава и строения веществ, актуальных для биомедицинских применений, в частности, для получения костных имплантатов и биовизуализации.

Результаты уточнения кристаллических структур и дифрактограммы поликристаллических образцов новых фосфатов вошли в международные базы дифракционных (ICDD-PDF4) и структурных (COD, ICSD) данных. Определенные закономерности формирования люминесцентных свойств включены в курс лекций “Современные методы создания функциональных материалов”.

Методология и методы исследования

Для изучения свойств полученных веществ использовался комплекс современных физических методов, приведенных ниже.

1. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометрах Rigaku SmartLAB SE, Bruker D8 ADVANCE, SIEMENS D500, Thermo ARL X'TRA. Для расчетов использовались программы: Jana2006, RietToTensor, Stoe WinXPow. Исследования методом электронной дифракции получены на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20. Размер кристаллитов вычисляли по методу Шеррера, для учета инструментального уширения использован стандарт LaB_6 .
2. Ряд данных для уточнения кристаллических структур получен на синхротронной линии BL15XU SPring-8 (National Institute for Materials Science, Япония).
3. Определение химического состава производилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3, оснащенном энергодисперсионным спектрометром, а также методом оптической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на установке Agilent Technologies 720-ES.

4. Анализ фазовых переходов проводился методами генерации второй гармоники (ГВГ) на лабораторной установке, с использованием YAG:Nd-лазера Minilite-I, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоаналитическом комплексе STA Jupiter 409C NETZSCH, диэлектрической спектроскопии на установке, оборудованной прецизионным вольтметром Solartron 7081 и частотным анализатором Solartron 1260.

4. Инфракрасные спектры получены на спектрометре FSM 1201 FTIR на спрессованных с KBr таблетках. Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{151}Eu получены на спектрометре MS1104Em, обработка проводилась с использованием программы UnivemMS.

5. Фотолюминесцентные спектры и характеристики получены с использованием установок Agilent Cary Eclipse, Edinburgh Instruments FS5, Bruker IFS 125 HR, Lot-Oriel MS-257 с CCD детектором Marconi.

При анализе и обработке массивов данных применялось специализированное программное обеспечение, доступные базы данных, а также стандартные программные пакеты.

Личный вклад автора

Автору принадлежит ключевая роль в формулировании направлений исследований, определении задач для реализации поставленных целей, выборе и осуществлении экспериментальных подходов для их решения, а также интерпретации полученных результатов. Диссертационная работа представляет собой обобщение экспериментальных данных, полученных в лаборатории технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ лично автором и совместно с аспирантами и студентами, работавшими под научным руководством диссертанта, а также с сотрудниками кафедры в период с 2014 по 2023 гг.

Часть рентгеноструктурных исследований выполнена в соавторстве с сотрудниками ФИЦ КНЦ РАН. Измерения люминесцентных характеристик выполнены в соавторстве с сотрудниками НИИ Ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ, Института химии твердого тела УрО РАН и Института спектроскопии РАН, университета г. Тарту (Эстония). Исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии выполнены при участии коллег из Центра электронной микроскопии и материаловедения Университета Антверпена (Бельгия).

Во всех опубликованных работах вклад диссертанта является определяющим. Автор принимал решающее участие в постановке задач, проведении измерений люминесцентных и диэлектрических свойств,

интерпретации полученных результатов, подготовке работ к публикации, предоставлении в печать и сопровождении при рецензировании.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и свойств полученных фосфатов. Для обработки экспериментальных данных использовалось современное программное обеспечение. Результаты характеризуются высокой воспроизводимостью. Все полученные данные и сделанные на их основе выводы находятся в согласии с опубликованными в научной литературе данными о кристаллохимии и структурных особенностях соединений β -ТСР типа. Кристаллические структуры полученных твердых растворов (более 40) депонированы в международные кристаллографические базы данных JCPDS (ICDD) и ICSD (CCDC).

Результаты обсуждались на следующих конференциях: Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2013, 2016, 2018, Приэльбрусье 2021), IV всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященной 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты, 2023), 3rd BIOMAN Conference Biomaterials and Novel Technologies for Healthcare (Рим, Италия, 2022), International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (Турция, 2023, 2022, 2018), «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиум «термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2022), XXVIII Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Уральская минералогическая школа-2022» (Екатеринбург, 2022), XVIII Российское Собрание по экспериментальной минералогии (Иркутск, 2022), Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2022, 2018, 2015), Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2021), Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью» (Красновидово, 2021, 2020, 2018, 2016), International Conference on Photonics Research (Interphotonics 2021) (Турция, 2021, 2018), Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика (Москва, 2021), Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2023, 2021, 2019), Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2021, 2020, 2016),

Конференция и Школа для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов (ТРРН-4)» (Санкт-Петербург, 2020), Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (CEMWOQ) (США, 2020), XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019), 27th Annual meeting of the German Crystallographic Society (DGK) (Лейпциг, 2019), XVII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (XVII Феофиловский симпозиум) (Екатеринбург, 2018), The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (Черногория, 2018), European Conference on Applications of Polar Dielectrics (Москва, 2018), Юшкинские чтения – 2018 (Сыктывкар, 2018), 20-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO) (Ростов-на-Дону, 2017, 2015), International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (EESD2017) (Таиланд, 2017), The 15th European Powder Diffraction Conference (EPDIC15) (Италия, Бари, 2016), XVIII International Conference on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopic Studies of Minerals (CCXRDS-18) (Екатеринбург, 2014), ECSSC14 European Conference on Solid State Chemistry (Франция, Бордо, 2014).

Материалы диссертационной работы использованы в курсах лекций «Введение в специальность» и «Современные методы создания функциональных материалов», читаемых автором на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, в научно-популярных лекциях «Летней школы учителей химии», «1-го Московского педагогического форума», в программе «Ученый свет» на радио «Говорит Москва», научно-популярном фильме «Да будет LED!».

Исследования по теме диссертационной работы были поддержаны премией Правительства Москвы молодым учёным за 2023 год, грантами Российского научного фонда (23-73-10007, 19-77-10013, 19-77-10013-П, 18-33-00221), стипендией Президента РФ (СП-859.2021.1), грантами Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2016.7926.5, МК-3502.2018.5, МК-4990.2014.5) и грантами Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-01100, 16-33-00197).

Под руководством диссертанта защищены две диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Никифоровым И.В. и Дихтяром Ю.Ю.

Публикации по теме диссертации

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в 37 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе 24 статьи в научных изданиях первого (Q1) и 9 статей второго (Q2) квартилей, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 444 страницах с учетом приложений. Работа содержит 311 рисунков, 66 таблиц и 418 литературных ссылок. Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение, обзор литературы, описание материалов и методов исследования, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы и приложение на 76 страницах.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа является существенным вкладом в развитие новых неорганических материалов с полифункциональными свойствами, а также применении современных методов исследования физико-химических свойств. Материалы, изложенные в диссертационной работе, соответствуют п. 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов» и п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро-и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1** приведено введение, рассмотрено современное состояние исследований в области разработки люминофоров, обоснована актуальность исследований, пути оптимизации люминофоров, сформулированы цели и задачи, объекты исследований, указано направление выполнения диссертационной работы.

В **Главе 2** приведен обзор литературы, сформулирована проблематика разработки и получения неорганических люминесцентных материалов. В разделах 2.1–2.3 подробно рассмотрена кристаллохимия природных (группа церита) и синтетических веществ со структурой β -ТСП, а также показано их строение. В структуре фосфатов β -ТСП содержатся пять катионных позиций традиционно обозначаемых как $M1$ – $M5$ (Рис. 1), среди которых позиции $M1$ – $M3$ имеют координацию из восьми атомов кислорода и заселены полностью, позиция $M5$ имеет октаэдрическую координацию и также заселяется полностью. Позиции $M4$ и $M5$ – находятся на оси третьего порядка, причем позиция $M4$ может имеет переменную заселенность, которая варьируется от полностью занятой до полностью вакантной.

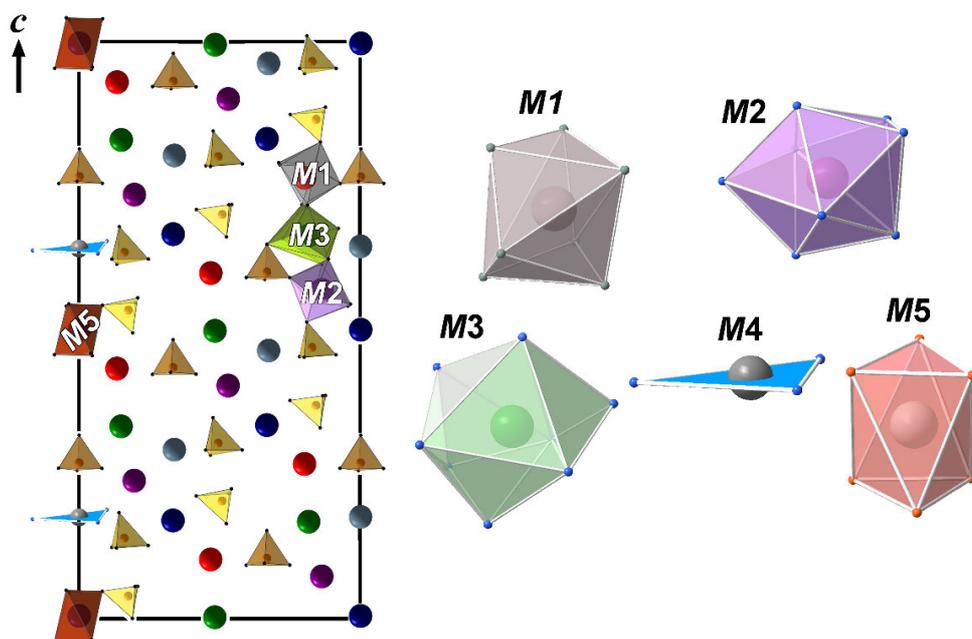


Рис. 1. Проекция структуры β -ТСП вдоль оси c и координационные полиэдры $M1$ – $M5$.

В разделах 2.4–2.5 приводится обзор методов синтеза представителей структурного семейства β -ТСП, а также особенности химического состава в контексте изоморфных замещений и фазообразования. Показано, что фосфаты со структурой β -ТСП характеризуются большой изоморфной емкостью. В разделе 2.6 обсуждаются типы наблюдаемых фазовых переходов в известных

представителях и их анализ методами диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной дифракции.

В разделе 2.7 особое внимание уделено люминесцентным свойствам фосфатов со структурой β -ТСП, а также некоторым особенностям, таким как тушение фотолюминесценции, термостимулированная люминесценция и процессы передачи энергии. Приведены литературные данные и их систематизация по люминесцентным свойствам фосфатов, активированных ионами РЗЭ. На основе проведенного анализа имеющихся данных отмечено, что подавляющее большинство исследований посвящено поиску концентрационных зависимостей, в отсутствие анализа влияния строения на фотолюминесцентные свойства. Это послужило обоснованием для выбора объектов исследований, формулировки цели, задач и алгоритма проведения исследований в настоящей работе.

На основе литературных данных показано, что фосфаты со структурой β -ТСП являются перспективными люминофорами за счет превосходной стабильности матрицы, возможности введения существенного количества ионов РЗЭ без эффекта концентрационного тушения из-за особенностей строения, в частности, достаточно большого расстояния между кристаллографическими позициями, доступными для заселения ионами R^{3+} .

В **Главе 3** представлены материалы и методы проведения экспериментов, приведены характеристики и подготовка прекурсоров для последующих синтезов. Подавляющее большинство синтезированных фосфатов было получено методом высокотемпературного твердофазного синтеза; часть фосфатов получали осаждением из раствора. Приведены методы исследований, оборудование, программное обеспечение.

Глава 4. Изовалентные замещения $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$ в структурном типе β -ТСП

Глава 4 разделена на два раздела: *Раздел I* посвящен изовалентным замещениям $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$ с получением серий $Ca_{10.5-x}M_x^{2+}(PO_4)_7$, $M^{2+} = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ и их исследованиям. Уточнение кристаллических структур показало, что катионы M^{2+} заполняют позицию *M5* вплоть до состава $Ca_{9.5}M^{2+}(PO_4)_7$, и при дальнейшем повышении x – концентрации ионов M^{2+} – локализуются в позициях *M1–M2*, а не в позиции *M4*, как сообщалось ранее [3] для фосфата $Ca_9Cu_{1.5}(PO_4)_7$. Несмотря на то, что координационное число (КЧ) более шести для ионов Cu^{2+} встречается достаточно редко, средние расстояния $Cu-O$ изученных структур хорошо согласуются с последними статистическими данными для неорганических соединений, в частности, оксосолей [4]. По-видимому, позиция *M3* является наиболее адаптивной для замещения,

несмотря на ее сравнительно большой объем по отношению к октаэдру $M5$. Также изучены особенности формирования твердых растворов фосфатов, допированных ионами Ni^{2+} и Co^{2+} .

В разделе II представлены результаты изучения фазообразования и строения твердых растворов $Ca_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$, полученных путем изоморфных замещений в двойных фосфатах $Ca_9R^{3+}(PO_4)_7$ по схеме $4Ca^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + M^{2+} + \square$ с образованием вакансии \square , где $M^{2+} = Mg, Zn, Cd, Sr, Ni, Co, Cu$, и $R^{3+} = PЗЭ$. Показаны особенности распределения катионов R^{3+} и M^{2+} по позициям в кристаллических структурах полученных твердых растворов.

4.1. Строение фосфатов $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$

Установлено, что в фосфатах с общей формулой $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$ наблюдаются отличия в строении типичном для $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ (пространственная группа (ПГ) $R3c$), в частности, формирование центра симметрии, сопровождающееся изменением ПГ до $R\bar{3}c$, что было доказано методами ГВГ, диэлектрической спектроскопии и электронной дифракции. Большая часть исследований посвящена группе фосфатов, где $R^{3+} = Eu^{3+}$, ввиду того, что данный ион дополнительно служит структурной пробой для определения тонких изменений локального окружения и симметрии. Кристаллические структуры $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) близки к двойному фосфату $Ca_9Eu(PO_4)_7$ (ПГ $R3c$), и их основу составляет гетерополиэдрический каркас, состоящий из 12-ти слоев двух типов, образованных полиэдрами $M_3O_7 + M_5O_6 + P_2O_4$ (L_1 -слой; Рис. 2) и полиэдрами $M_1O_8 + P_1O_4$ (L_2 -слой; Рис. 2). Оба слоя чередуются вдоль направления $[001]$ в следующем порядке $\dots|L_1L_2L_1L_2|\dots$

Позиция $M3$ в фосфатах с общей формулой $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) расположена близко к центру симметрии (с координатами $1/2, 0, 0$), а позиции $M1$ и $M2$ симметрически эквивалентны (из-за наличия центра симметрии). Полиэдры M_3O_8 , связаны общими ребрами и образуют тример $[M_3O_{22}]$ в структурах с ПГ $R3c$ (Рис. 2б), а разупорядочение позиции $M3$ в структурах с ПГ $R\bar{3}c$ приводит к образованию двумерной сетки из связанных по общим ребрам и граням M_3O_8 полиэдров (Рис. 2а).

Анионный фрагмент становится центросимметричным в результате переворота половины P_1O_4 тетраэдров по сравнению с их положением в нецентросимметричных структурах, например $Ca_9Eu(PO_4)_7$. Разупорядочение тетраэдров P_1O_4 приводит к образованию двух M_1O_8 полиэдров, а разупорядочение позиций $M3$ в структурах с ПГ $R\bar{3}c$ приводит к превращению полиэдров M_3O_8 (ПГ $R3c$) в M_3O_7 (ПГ $R\bar{3}c$) (Рис. 3).

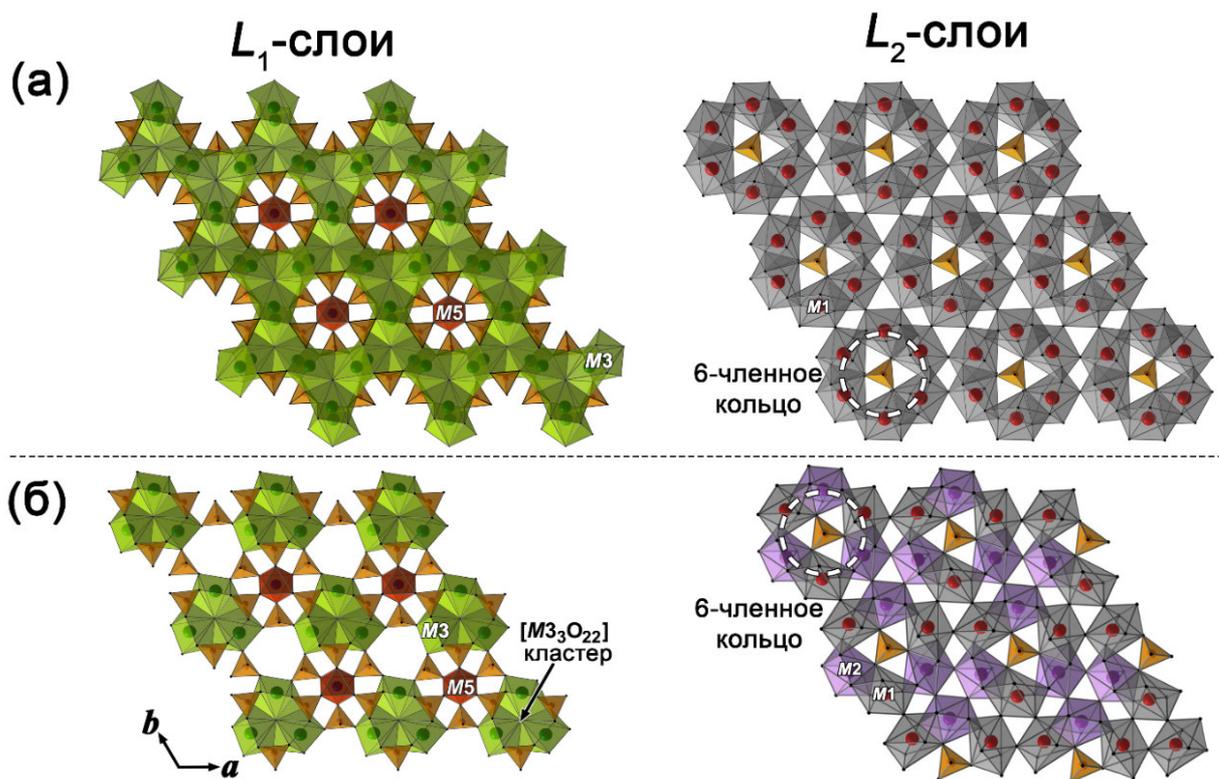


Рис. 2. Идеализированные L_1 и L_2 слои в кристаллических структурах $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) (а) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R3c$) (б).

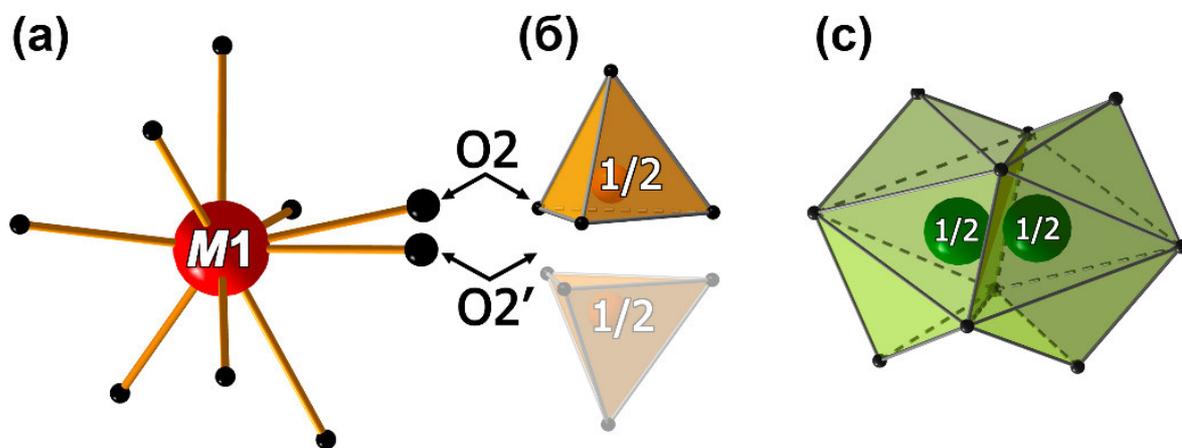


Рис. 3. Особенности катионного и анионного разупорядочения в структурах с ПГ $R\bar{3}c$: (а) изменение $M1O_8$ полиэдра за счет разупорядочения $P1O_4$ тетраэдров (б) и два полиэдра $M3O_7$ статистически разупорядоченные из-за наличия центра симметрии (с).

Средние длины связей в полиэдрах $M1O_8$ кристаллических структур $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) близки к таковым в полиэдрах $M1O_8$ и $M2O_8$ для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Таблица 1). Искажение координационных полиэдров

оценивалось с помощью расчета индекса дисторсии (DI – distortion index)¹; наибольшая величина наблюдалась для полиэдра $M1O_8$ в $Ca_9Eu(PO_4)_7$, тогда как в фосфатах $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Mg, Zn, Cd$) полиэдр $M3O_7$ демонстрировал большую среднюю длину связи и искажение (Таблица 1).

Определены особенности распределения катионов РЗЭ по позициям в кристаллических структурах $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Mg, Zn, Cd$). Установлено, что катионы начала ряда ($La^{3+} - Nd^{3+}$) предпочтительно занимают позиции $M3$, в то время как катионы с меньшим радиусом ввиду лантаноидного сжатия, размещаются в позициях $M1$. Несмотря на значительное сокращение ионных радиусов в ряду РЗЭ даже представители конца ряда не обнаруживаются в позиции $M5$, тогда как в двойных фосфатах $Ca_9R^{3+}(PO_4)_7$ катионы РЗЭ, начиная с Tb^{3+} , частично ее заселяют [11].

Таблица 1. Заселенность позиций $M1-M3$ катионами Eu^{3+} , избранные межатомные расстояния и геометрические характеристики полиэдров кристаллических структур фосфатов $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ ($M = Mg, Zn, Cd, Ca$).

Параметр	ПГ $R\bar{3}c$			ПГ $R3c$
	Mg	Zn	Cd	Ca [8]
$r_{VI}(M^{2+})$, Å	0.72	0.74	0.95	1.00
Число атомов* Eu в:				
$M1$	4.05	4.28	4.58	2.86
$M2$	-	-	-	1.93
$M3$	1.95	1.72	1.42	1.22
Eu1–O, Å	2.368–2.743	2.360–2.683	2.352–2.750	2.240–2.860
$\langle Eu1-O \rangle$, DI (КЧ=8)	2.48, 0.036	2.47, 0.030	2.46, 0.044	2.47, 0.073
Eu2–O, Å	-	-	-	2.320–2.780
$\langle Eu2-O \rangle$, DI (КЧ=8)	-	-	-	2.47, 0.047
Eu3–O, Å	2.298–2.845	2.259–2.924	2.259–2.934	2.250–2.920
$\langle Eu3-O \rangle$, DI (КЧ=7)	2.50, 0.047	2.49, 0.049	2.51, 0.050	2.55, 0.087
$\langle Eu3-O \rangle$, DI (КЧ=9)	2.58, 0.060	2.58, 0.065	2.60, 0.067	2.60, 0.050
$M5-O6$	6×2.107	6×2.052	$6 \times 2.235(3)$	3×2.25
$M5-O9$	-	-	-	3×2.31
Eu2–O9	-	-	-	2.377
$M1-M5$	3.504	3.486	3.543(1)	3.48
$M2-M5$	-	-	-	3.57
$M3-M3$	1.122	1.154	1.162(3)	0.99

* Максимальное число катионов европия в $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ равно 6, $Z = 6$.

Установлено, что начиная с Sm^{3+} вплоть до конца ряда, ионы РЗЭ предпочтительно локализируются в позиции $M1$ структур $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$:

$$^1 DI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$$

процентное соотношение числа атомов РЗЭ в позициях $M1:M3$ варьируется от 65%:35% в фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Sm}(\text{PO}_4)_7$ до 90%:10% в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ и 100%:0% в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$. Такое распределение обусловлено возникновением структурного разупорядочения в позиции $M3$, которая образует полиэдры $M3O_7$ (Рис. 3) с КЧ равным 7, для которых, очевидно, наблюдается меньший объем по сравнению с полиэдром $M1O_8$. Общий характер распределения катионов по позициям в кристаллических структурах соединений с общей формулой $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ представлен на Рис. 4. Можно утверждать, что направленное замещение кальция на РЗЭ в позиции $M1$ происходит именно за счет разупорядочения позиции $M3$ и образования полиэдра с меньшим объемом.

Из установленной закономерности распределения РЗЭ в структурах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ выпадают представители начала ряда ($\text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$), которые, исходя из описанной выше тенденции, должны занимать именно позицию $M1$, а не $M3$ ввиду геометрических факторов. Данные структурные особенности объясняются при анализе межатомных расстояний в полиэдрах $M1$ и $M3$ фосфатов $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ при $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$. Значения самых удаленных межатомных расстояний в полиэдре $M3O_{7+2}$ для $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$ составляют $d_{(M3-O2)} = 3.082 \text{ \AA}$, $d_{(M3-O3)} = 2.844 \text{ \AA}$ и $d_{(M3-O3)} = 2.742 \text{ \AA}$ (Рис. 5а). Длина связи $M3-O2$, составляет значительно бóльшую величину, чем сумма радиусов ионов Ca^{2+} и O^{2-} , $d_{\Sigma r} = 2.53 \text{ \AA}$, а отклонение $d_{(M3-O2)}$ от $d_{\Sigma r}$ составляет 20%, тогда как в двойных фосфатах $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R3c$), например $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ [8], отклонения расстояний от $d_{\Sigma r}$ в полиэдрах $M1O_8$, $M2O_8$ или $M3O_8$ не превышают 11%. Таким образом, кислород $O2$ не принадлежит полиэдру позиции $M3_{7+2}$ (Рис. 5б) и имеет место формирование полиэдра $M3O_8$. Объемы полиэдров позиций $M1$ и $M3$ в $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$ составляют $V_{M1} = 25.92 \text{ \AA}^3$ и $V_{M3} = 27.06 \text{ \AA}^3$, соответственно, что объясняет распределение более крупных катионов РЗЭ от La^{3+} до Nd^{3+} в полиэдре позиции $M3$ с большим объемом.

В случае преимущественной локализации РЗЭ в позиции $M1$, например в $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$, уточнение кристаллической структуры показало, что наиболее длинное расстояние $d_{(M3-O2)}$ составляет 2.914 \AA , в то время как $d_{(M3-O3)} = 2.840 \text{ \AA}$ и $d_{(M3-O3)} = 2.711 \text{ \AA}$ (Рис. 5в) изменяются незначительно при рассмотрении структур $\text{Ca}_8\text{Mg}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$. Исходя из того, что разница между расстояниями $M3-O2$ и $M3-O3$ становится не столь существенной, то полиэдр позиции $M3$ может быть рассмотрен с КЧ = 7+2 (Рис. 5г). Рассчитанный объем полиэдра в таком случае составляет $V_{M3} = 17.6 \text{ \AA}^3$, что значительно меньше, чем объем $M1$ полиэдра ($V_{M1} = 25.75 \text{ \AA}^3$), и обуславливает локализацию ионов РЗЭ, начиная с Sm^{3+} , преимущественно в $M1$. Соотношение числа катионов

Dy^{3+} в позициях $M1$ и $M3$ для $Ca_8MgDy(PO_4)_7$ составляет $M1 : M3 = 0.9 : 0.1$. Таким образом, позиция $M1$ заселена Dy^{3+} больше в 9 раз по сравнению с позицией $M3$. Для ионов РЗЭ начала ряда (от La^{3+} до Nd^{3+}) такое соотношение, в случае $Ca_8MgLa(PO_4)_7$, составляет $M1 : M3 = 0.23 : 0.77$.

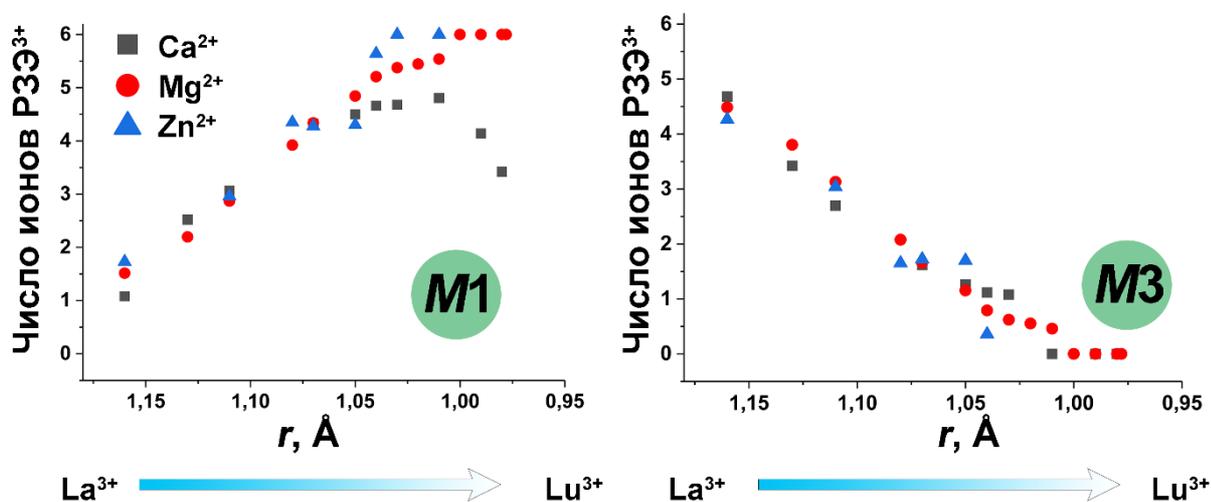


Рис. 4. Распределение катионов РЗЭ по позициям $M1$ и $M3$ в структурах $Ca_8M^2R^3(PO_4)_7$ ($M^2 = Mg, Zn$) и $Ca_9R^3(PO_4)_7$. Для $Ca_9R^3(PO_4)_7$ ($M^2 = Ca$) приведена суммарная заселенность по позициям $M1+M2$.

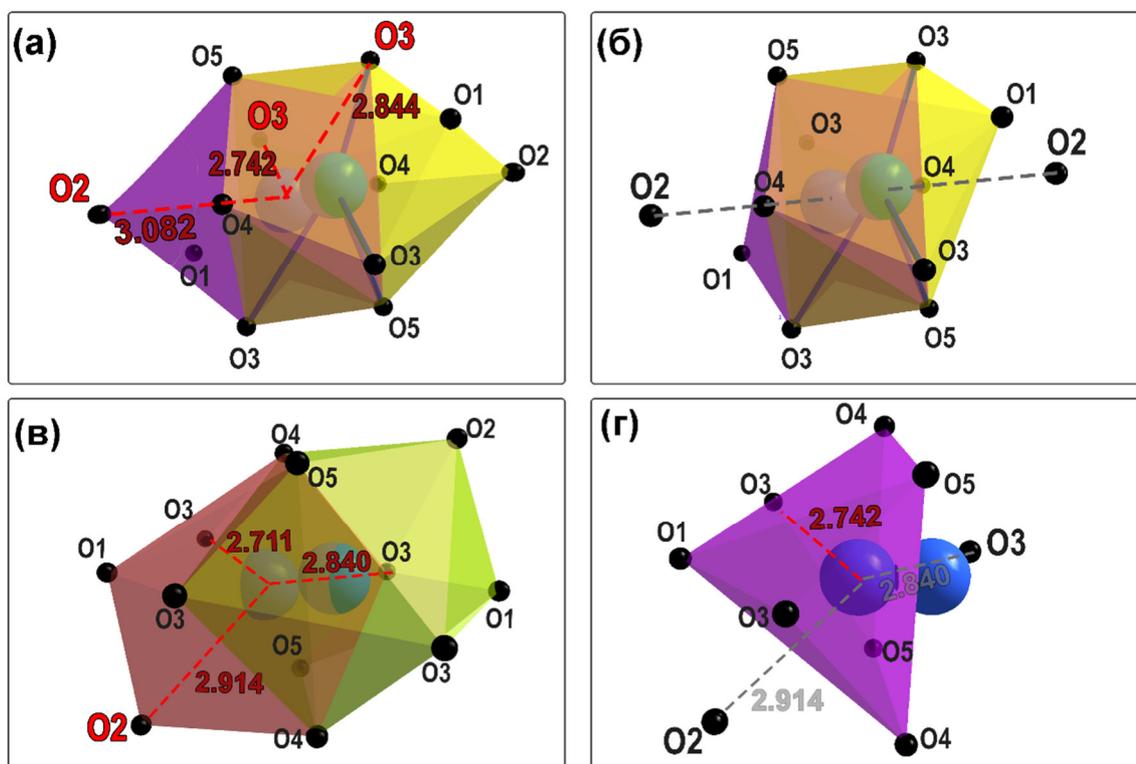


Рис. 5. Полиэдр $M3O_9$ (а) и усеченный полиэдр $M3O_8$ (б) в $Ca_8MgLa(PO_4)_7$. Полиэдр $M3O_9$ (в) и разупорядоченный полиэдр $M3O_{7+2}$ (г) в $Ca_8MgDy(PO_4)_7$.

Определенные закономерности изменения расстояний в координационных полиэдрах наблюдаются и в случае серий твердых растворов с общими формулами $\text{Ca}_8\text{ZnR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{CdR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ при рассмотрении R^{3+} от La^{3+} до Lu^{3+} с перераспределением заселенностей ионов РЗЭ между позициями структуры.

4.2. Фазовые переходы в фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$

В фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) установлено влияние замещений на температуру фазовых переходов $\beta \leftrightarrow \beta'$ (антисегнетоэлектрик-параэлектрик), и методом ГВГ установлено, что $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ являются centrosymmetric. В соответствующих разделах и таблицах приложения к диссертационной работе приведены полные данные по структурным изменениям и температурам фазовых переходов; избранные данные приведены в Таблица 2. Фазовый переход $\beta \rightarrow \beta'$ происходит при повышении температуры до температуры Кюри T_c , и сопровождается изменением ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ в $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$, $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$). В указанных фазах отсутствует сигнал ГВГ, что достоверно указывает на наличие центра симметрии. Принадлежность $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ к антисегнетоэлектрикам (АСЭ) или параэлектрикам (ПЭ) однозначно доказывается методами диэлектрической спектроскопии (Рис. 6) и дифференциальной сканирующей калориметрии. Отсутствие максимума на кривых тангенса угла диэлектрических потерь (Рис. 6б) и его наличие на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (Рис. 6а) указывают на АСЭ природу фазового перехода в исследуемых соединениях.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов в $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) и $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca}$ [9]).

R^{3+}	T_c, K				
	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+} [9]	Cu^{2+}
La	735	695	856	892	-
Ce	725	714	853	865	-
Pr	735	780	839	847	-
Nd	763	802	855	882	-
Sm	762	817	854	860	-
Eu	786	836	855	846	825
Gd	814	834	865	882	-
Tb	862	829	862	862	815
Dy	842	807	866	847	813
Ho	860	827	-	872	810
Er	838	817	-	851	805
Tm	820	807	-	842	-
Yb	780	795	-	788	-
Lu	760	777	-	825	-

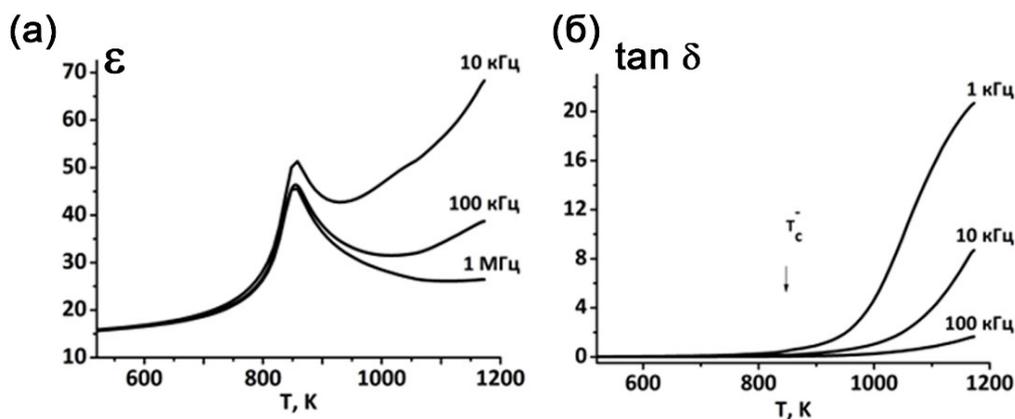


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ (б) для $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$.

В $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ температура фазового перехода ниже по сравнению с двойными фосфатами $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ (Таблица 2). Причины такого поведения можно объяснить с позиции строения фаз. Согласно уточнению кристаллических структур, катион M^{2+} размещается в октаэдрической позиции $M5$, которая посредством тетраэдров P_2O_4 связана с позицией $M3$ (Рис. 7). При введении иона M^{2+} , например Zn^{2+} , в структуру, расстояния $M5\text{--}O_6$ сокращаются (Рис. 7а, отмечено розовыми стрелками). Кислородный атом O_6 входит в тетраэдр P_2O_4 , который составляет грань $M3$ полиэдра. Смещение атома O_6 приводит к связанному изменению положения тетраэдра P_2O_4 и увеличению расстояний $M3\text{--}O_3$, что и наблюдается при уточнении кристаллических структур (расстояния достигают 3.08 \AA) и возникает статистическое разупорядочение в позиции $M3$ (Рис. 7б), которое отчетливо наблюдается при наложении проекций структур (Рис. 7с). Можно утверждать, что структурным спусковым механизмом перехода в β' -фазу является именно разупорядочение позиции $M3$ при удлинении расстояний, связанных с деформацией $M5$ полиэдра, в то время как переориентация тетраэдрических группировок лишь ее сопровождает, а не является исходным фактором, как это предполагалось ранее [10]. Так, введение ионов M^{2+} ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) посредством разупорядочения способствует снижению температуры фазовых переходов по сравнению с $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$.

Анализ положения тетраэдра P_1O_4 в нецентросимметричных и центросимметричных фазах с использованием структурных данных показал, что в $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ расстояние от катиона в позиции $M3$ до кислорода O_2 , принадлежащего тетраэдру P_1O_4 , составляет порядка 4 \AA , и он не входит в окружение позиции $M3$. Так, для $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ ($R3c$) $d_{M3\text{--}O_2}$ составляет 3.94 \AA (Рис. 8а).

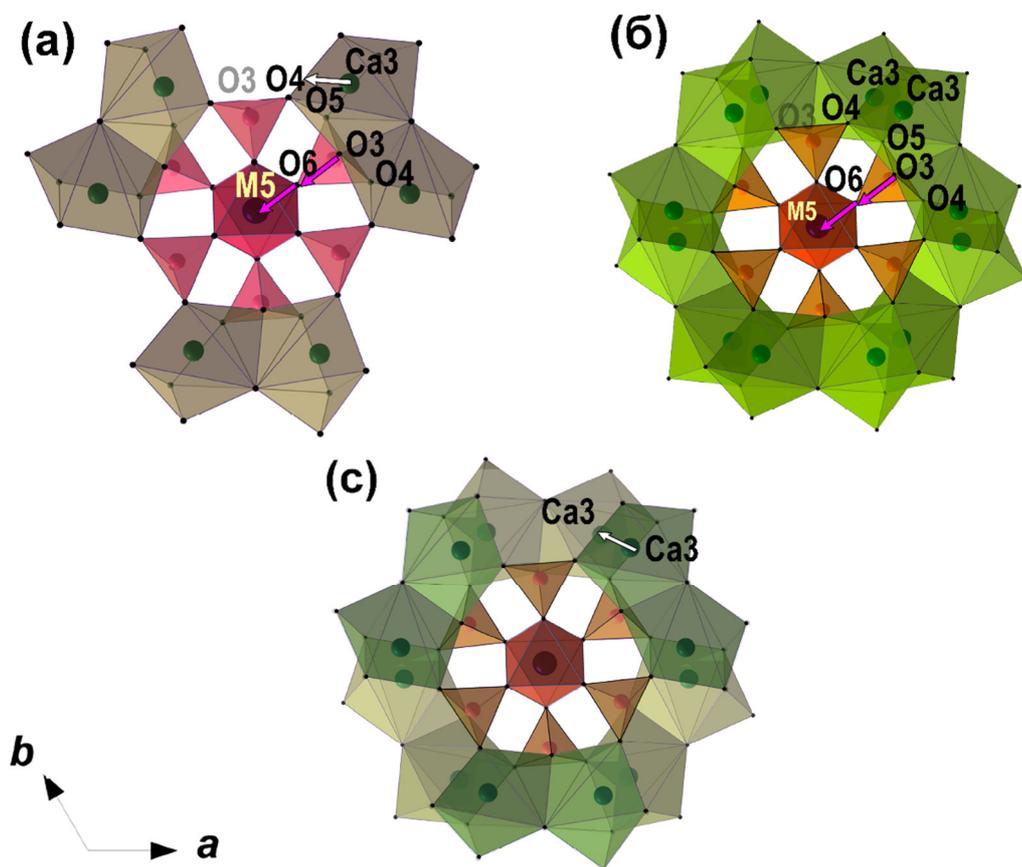


Рис. 7. Проекция окружения позиции $M5$ перпендикулярно оси c в $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ (б). Смещение положения позиции $M3$ при наложении проекций (с). Красными стрелками отмечено направление смещения атомов при введении катиона M^{2+} .

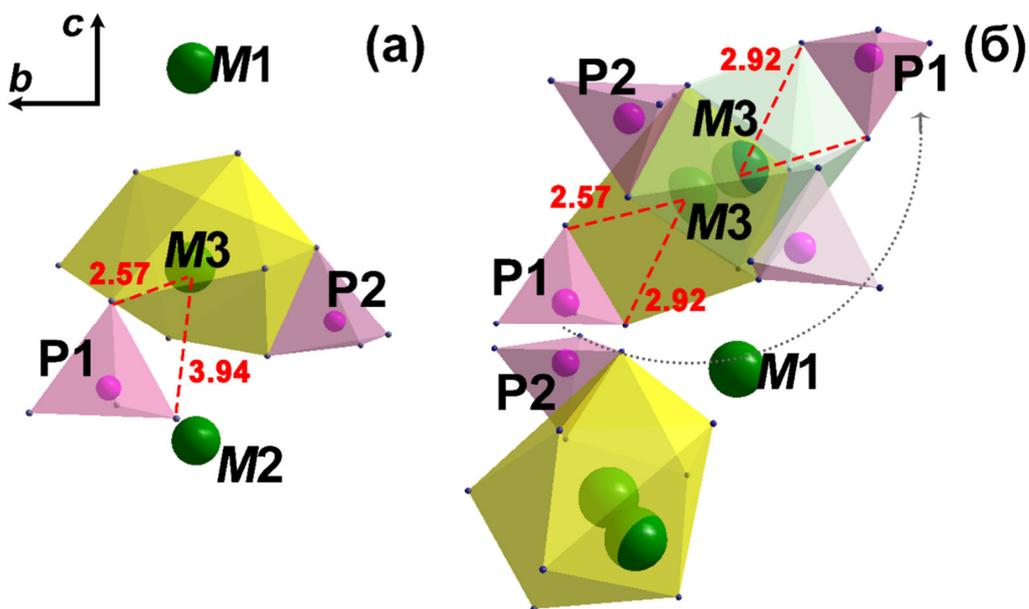


Рис. 8. Связь координационных $M3$ полиэдров с P1O_4 тетраэдрами в нецентросимметричном $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ (а) и центросимметричном $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ (б) фосфатах. Пунктирной стрелкой отмечено направление переориентации тетраэдра P1O_4 .

В центросимметричном фосфате $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ атом в позиции $M3$ смещается, и расстояния от центра позиции до кислородов тетраэдра P1O_4 становятся 3.68 Å для O1 и 3.89 Å для O2 , что составляет слишком большие величины для их вхождения в ребра полиэдров. В связи с критическим удлинением межатомных расстояний половина тетраэдров переориентируется (на рис. Рис. 8б переворот показан пунктирной стрелкой). При этом расстояния $M3\text{--O1}$ (2.57 Å) и $M3\text{--O2}$ (2.92 Å) становятся приемлемыми для вхождения ребра O1--O2 тетраэдра P1O_4 в координационный полиэдр $M3\text{O}_{7+2}$ (Рис. 8б). Отметим, что замещение катионов кальция в позиции $M5$ на катион с меньшим радиусом (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) в отсутствие катионов РЗЭ не влияет на изменение симметрии структуры, и на примере твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ показано, что для всех составов в однофазной области реализуется нецентросимметричное строение.

Таким образом, установлено, что для образования центросимметричной структуры необходимо связанное введение катиона с малым радиусом в октаэдрическую позицию $M5$ и РЗЭ в $M1$, $M2$ и $M3$ с образованием вакансии в позиции $M4$. Только в таком случае позиция $M4$ не препятствует переориентации тетраэдрических фрагментов P1O_4 . Установлена первичная роль разупорядочения $M3$ позиции за счет влияния второй координационной сферы $M5\text{O}_6$ полиэдра, а переориентация P1O_4 тетраэдров сопровождает это разупорядочение для сокращения межатомных расстояний и стабилизации структуры.

На примере $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ методом электронной дифракции доказано, что фазовый переход $\beta \leftrightarrow \beta'$ сопровождается изменением ПГ $R\bar{3}c$ на $R\bar{3}m$ (Рис. 9). Нагревание образца от 293 К до 1073 К приводит к постепенному снижению интенсивности рефлексов $hh2\bar{h}l$ с $l = 3n$ (n -нечетные) на $[10\bar{1}0]$ изображениях электронной дифракции вплоть до их полного исчезновения при 1073 К.

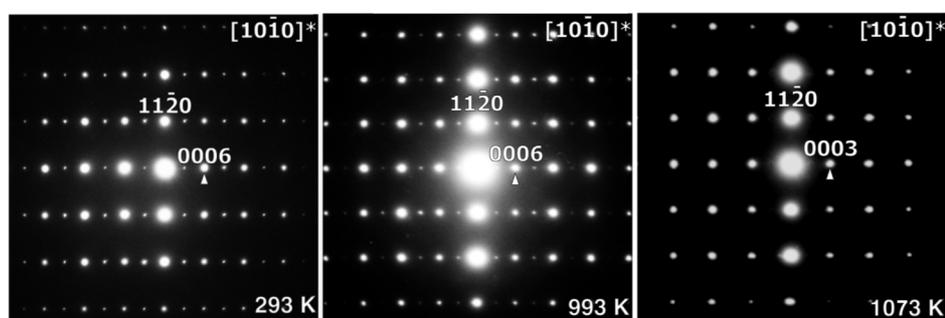


Рис. 9. Изображения электронной дифракции фосфата $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ при различных температурах (293, 993, 1073 К).

Исчезновение указанных отражений свидетельствует о фазовом переходе с изменением ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$, и уменьшении параметра c и объема элементарной ячейки V в два раза. Так как в случае сегнетоэлектрических фазовых переходов объем элементарной ячейки остается постоянным [11], но изменяется при АСЭ фазовых переходах [12], то сделан вывод, что переход $\beta \leftrightarrow \beta'$ в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (и других фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$) является фазовым переходом антисегнетоэлектрического типа.

4.3. Серии твердых растворы с изовалентным замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$

В твердых растворах с общей формулой $\text{Ca}_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg, Zn, Cd}$) при изменении концентрации M^{2+} выявлена фазовая неоднородность. По совокупности изменений характеристик, таких как излом на концентрационных зависимостях параметров элементарных ячеек, фотолюминесцентных (ФЛ) свойств, величины сигнала ГВГ и размытие максимумов на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь (Рис. 10), твердые растворы $\text{Ca}_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ можно разделить на три области:

$0 \leq x \leq 0.5$ (область I, ПГ $R\bar{3}c$, сегнетоэлектрическая фаза);

$0.5 < x < 0.8$ (область II, ПГ $R\bar{3}c + R\bar{3}c$, двухфазная область);

$0.8 \leq x \leq 1.0$ (область III, ПГ $R\bar{3}c$, антисегнетоэлектрическая фаза).

Такое разбиение на области наблюдалось во всех сериях твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ вне зависимости от $R^{3+} - R\bar{3}c$, в связи с чем можно заключить, что именно изменения в октаэдрической позиции $M5$ определяют строение. Показано, что симметрия исходной матрицы со структурой β -ТСП контролируется внедрением ионов M^{2+} ($M^{2+} = \text{Mg, Zn, Cd}$), которое и приводит к изменению ПГ от $R\bar{3}c$ к $R\bar{3}c$. Нецентросимметричное строение твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ подтверждает сдерживающую роль заполнения позиции $M4$, находящейся на оси третьего порядка.

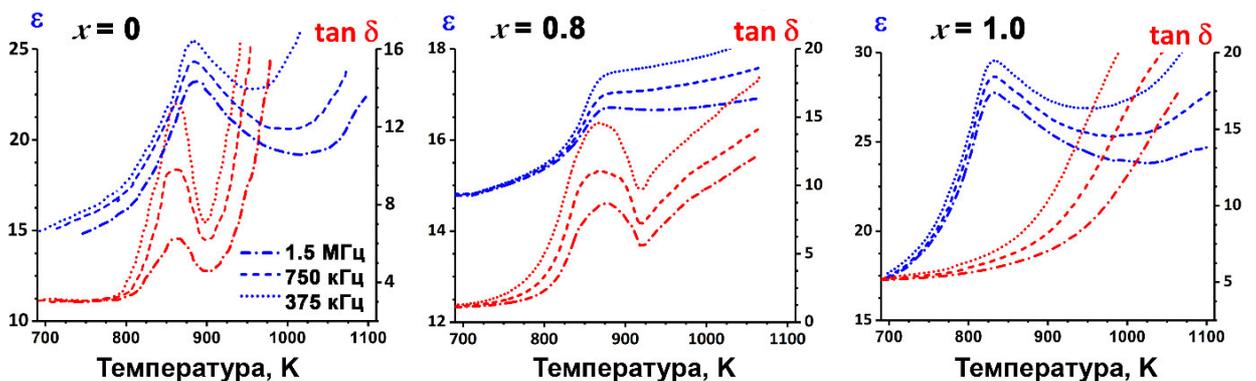


Рис. 10. Температурные зависимости ε (Т) и $\tan \delta$ (Т) в твердых растворах $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0, 0.8, 0.9$.

Установлено, что фосфаты семейства β -ТСР характеризуются вариациями ПГ в зависимости от разупорядочения и искажения исходной структуры посредством нагревания/охлаждения, а также различных изоморфных замещений. Нецентросимметричная структура с ПГ $R3c$ и параметрами элементарной ячейки $a \sim 10 \text{ \AA}$, $c \sim 37 \text{ \AA}$ может переходить в центросимметричную (с теми же параметрами), тогда как нагревание исходной центросимметричной структуры приводит к ПГ $R\bar{3}m$ с параметрами элементарной ячейки $a \sim 10 \text{ \AA}$, $c \sim 18 \text{ \AA}$. Гипотетический аристотип (родительская фаза) должен характеризоваться ПГ $P\bar{3}1m$ с параметрами элементарной ячейки $a \sim 6.1 \text{ \AA}$, $c \sim 6.3 \text{ \AA}$. Отметим, что семейство фосфатов с общей формулой $Sr_9R^{3+}(PO_4)_7$ ($R^{3+} = Sc, Cr, Fe, Ga$) имеет моноклинную ПГ $C2/m$ с параметрами $a \sim 18.4 \text{ \AA}$, $b \sim 10.6 \text{ \AA}$, $c \sim 9.0 \text{ \AA}$, $\beta \sim 133^\circ$. Дальнейшее упорядочение ионов по позициям кристаллической структуры связано с удваиванием параметра c моноклинной элементарной ячейки ($a = 14.546 \text{ \AA}$, $b = 10.663 \text{ \AA}$, $c = 18.372 \text{ \AA}$, $\beta = 114.7^\circ$) и изменением ПГ на $C2/c$, что наблюдалось нами в фосфате $Sr_9In(PO_4)_7$.

4.4. Люминесцентные свойства фосфатов $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$

Изучено влияние двухвалентных катионов на люминесцентные свойства фосфатов $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$. В большинстве случаев в качестве активатора использовали катион Eu^{3+} ввиду его эффективной эмиссии в красной области видимого спектра и возможности получения дополнительных сведений о структуре и искажениях координационных полиэдров при анализе оптических переходов, путем расчетов соотношений параметра асимметрии R/O и интегральных интенсивностей I_{int} . Излучение ионов Eu^{3+} с максимумом вблизи 615 нм возникает из-за электро-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при возбуждении ближним ультрафиолетовым излучением.

Для фосфатов $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Ca$ [8], Zn, Mg, Cd) на Рис. 11а представлены нормированные на внутрицентральной переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), которые состоят из широкой полосы при 200–300 нм (Charge Transfer Band; СТВ) и серии полос в области 320–500 нм, соответствующих переходам из основного 7F_0 состояния на термы возбужденных состояний. Энергетическое положение полосы СТВ зависит от координационного окружения центров люминесценции, указывает на передачу энергии между матрицей и люминесцентным ионом и снижается при увеличении средних расстояний и координационного числа в полиэдрах, занимаемых Eu^{3+} [13]. Фосфат $Ca_8CdEu(PO_4)_7$ демонстрирует наименьший вклад полосы СТВ (Рис. 11а) и, следовательно, наименьший эффективный механизм передачи энергии между матрицей и катионом Eu^{3+} . Изменение

спектров ВФЛ можно объяснить особенностью локального окружения люминесцентного центра. Ковалентная составляющая связей в фосфатной матрице изменяется при замещении Ca^{2+} на M^{2+} , что сопровождается сдвигом полосы СТВ от 248 нм ($M = \text{Ca}^{2+}$) до ~ 258 нм для $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$. Как указывалось в классических работах П. Доренбоса (P. Dorenbos) [14], энергия полосы СТВ напрямую связана с силой связывания np^6 -электронов. В первом приближении, это описывается электроотрицательностью элементов. Элементы с большей электроотрицательностью (χ) связывают кислородные $2p$ электроны сильнее, повышая ковалентность связи $\text{Eu}-\text{O}$, что должно отражаться в понижении энергии полосы СТВ – $E_{\text{СТВ}}$, то есть ее смещении в длинноволновую область. Так как значения электроотрицательности вводимых элементов составляют $\chi(\text{Mg}) = 1.2, \chi(\text{Zn}) = 1.6, \chi(\text{Cd}) = 1.7$, что выше, чем $\chi(\text{Ca}) = 1.0$, то наблюдается тенденция к снижению $E_{\text{СТВ}}$ (Рис. 11а).

На основе анализа полученных спектров ВФЛ для фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ при 6 К в области вакуумного ультрафиолета была найдена примесная полоса в подавляющем большинстве случаев ионов R^{3+} , что позволяет определить ее как собственное излучение экситонов, автолокализованных на PO_4^{3-} группе. Длинноволновый край в спектре возбуждения этой полосы соответствует области края фундаментального поглощения, а первый пик при $E_{\text{ex}} = 7.94$ эВ определяет энергию создания экситонов (Рис. 11б). Исходя из полученных данных спектров ВФЛ была определена ширина запрещенной зоны для фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$, которая составила $E_g = 8.57$ эВ.

Сравнение спектров ФЛ фосфатов $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$) приведено на Рис. 11с. Положения линий оптических переходов схоже: присутствуют полосы, характерные для электронных переходов с нижнего возбужденного уровня 5D_0 на термы основного состояния 7F_j . Перераспределения интенсивностей между переходами в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ не наблюдалось, однако имеются различия в профилях полос электронных переходов и их интенсивностях (Рис. 11с). Среди данной серии наиболее интенсивные ФЛ свойства проявляет $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$.

Запрещенный электро-дипольный переход малой интенсивности $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ иона Eu^{3+} , с одной стороны, соответствует числу кристаллографически неэквивалентных окружений центров люминесценции, а с другой стороны, позволяет определить симметрию локального окружения Eu^{3+} . В $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ионы Eu^{3+} занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции М1–М3. Таким образом, наблюдается излучательная релаксация трех различных центров, что подтверждается

присутствием трех компонент в полосе перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Рис. 11д). Компоненты полосы обозначены *A*, *B* и *C* (Рис. 11д), что соответствует локализации катионов Eu^{3+} в позициях *M3*, *M1* и *M2* структуры β -ТСП.

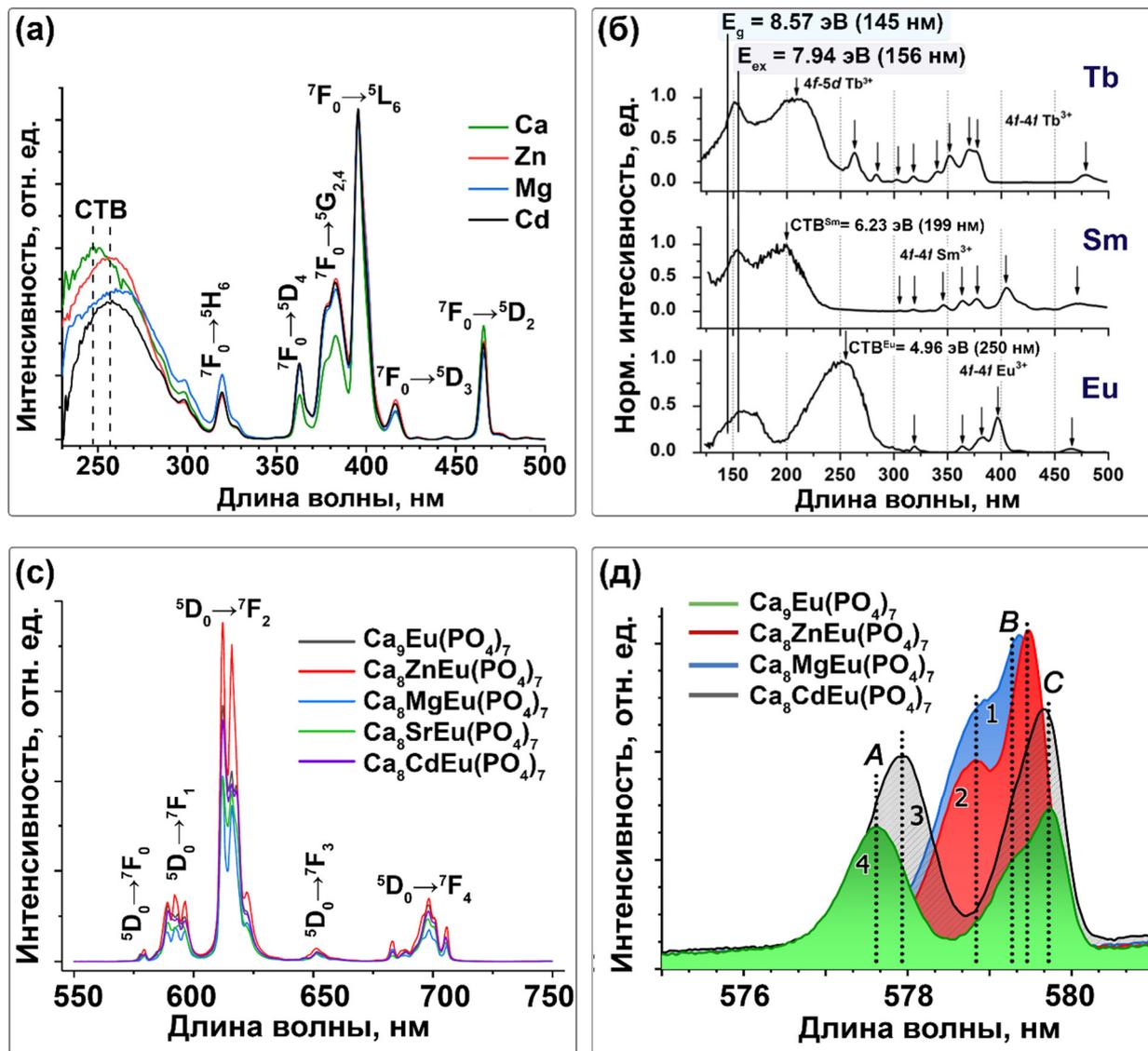


Рис. 11. Нормированные спектры ВФЛ для $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca, Zn, Mg, Cd}$) ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) (а) и $\text{Ca}_8\text{Zn}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 451$ нм), Sm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 600$ нм), Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 620$ нм) (б). Спектры ФЛ $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca, Zn, Mg, Sr, Cd}$) (с) и в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (д) ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

Так как при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$ в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn, Mg}$) происходит изменение симметрии, и позиции *M1* и *M2* становятся эквивалентными, то число различных локальных окружений центров свечения снижается до двух. Это проявляется в виде исчезновения компоненты полосы *C* в переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что делает излучательную релаксацию более однородной. Снижение времени жизни в возбужденном состоянии для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ свидетельствует о большей

вероятности излучательных переходов ансамбля люминесцентных центров.

Отметим, что для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается схожий с нецентросимметричным фосфатом $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ профиль линий в полосе изучения перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (Рис. 11д), что противоречило полученным данным измерений методом ГВГ. Присутствие дополнительной полосы на спектре, согласно данным уточнения химического состава и кристаллической структуры, связано с неполным заселением позиции $M5$ катионами Cd^{2+} (уточненная формула $\text{Ca}_{8.223}\text{Cd}_{0.777}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$), взаимодействием двух типов $M5$ полиэдров ($\text{Ca}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$) с полиэдрами Eu_3O_7 и, таким образом, существованием доменов с ПГ $R3c$ внутри фазы с ПГ $R\bar{3}c$.

Полиэдры $M5\text{O}_6$ и $M3\text{O}_7$ не имеют общих кислородных атомов в обоих типах структур (ПГ $R3c$ или $R\bar{3}c$). В структурах центросимметричных фосфатов $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ каждый из $M5$ октаэдров связан посредством шести кислородных атомов с шестью $M1\text{O}_8$ полиэдрами (Рис. 12). В нецентросимметричных структурах $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$, $M5\text{O}_6$ октаэдры соединены с $M1\text{O}_3$ и $M2\text{O}_8$ полиэдрами через вершины атомов O_6 и O_9 , соответственно. Установлено, что природа иона в позиции $M5$ не оказывает значительного влияния на позицию $M3$ через вторую координационную сферу, так как расстояния $\text{Eu}1-M5$ и индексы дисторсии $\text{Eu}1\text{O}_8 - \text{Eu}3\text{O}_7$ полиэдров не демонстрируют корреляции с радиусом иона M^{2+} (Таблица 1).

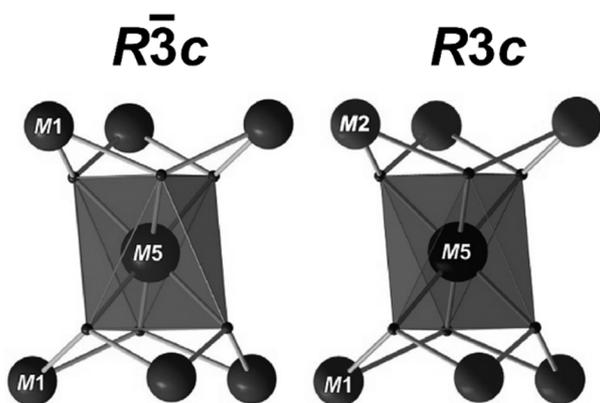


Рис. 12. Окружение октаэдра $M5\text{O}_6$ в структурах с ПГ $R\bar{3}c$ и ПГ $R3c$.

Большое число симметрически неэквивалентных позиций и, как следствие, большое разнообразие их локальных окружений не является определяющим для создания эффективных люминофоров на основе неорганической матрицы со структурой $\beta\text{-TCP}$ с ПГ $R3c$. Данная особенность связана с близкими геометрическими характеристиками позиций, которые могут занимать ионы-активаторы в структуре.

Кристаллохимически неконтролируемое разупорядоченное распределение ионов-активаторов по большому числу структурных позиций, напротив, негативно сказывается на люминесцентных свойствах люминофоров, что дает понимание, почему фосфаты $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ должны обладать более интенсивными ФЛ свойствами.

Тем не менее, образцы с $M^{2+} = \text{Mg, Cd}$ (Рис. 11с) выбиваются из тенденции более однородной релаксации в случае ПГ $R\bar{3}c$. При этом, фосфат $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, напротив, демонстрирует самую низкую интенсивность люминесценции. На ФЛ свойства большое влияние оказывает размер частиц и кристаллитов. При более мелких кристаллитах вероятность безызлучательной рекомбинации повышается из-за увеличения количества атомов на границах зерен и на поверхности, что снижает эффективность генерации излучения по сравнению с более крупными кристаллитами.

Распределение размеров частиц, определенное с помощью лазерного анализатора для $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, приведено в Таблица 3. Бимодальный вид распределения типичен для веществ, получаемых твердофазным методом синтеза, так как он характеризует поверхностные и внутриобъемные частицы. Среди указанных составов в Zn-содержащем образце частицы обладают более чем в два раза большим размером (Таблица 3).

Таблица 3. Значения диаметров частиц (d)² и кристаллитов (D_{hkl}) в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca, Mg, Cd, Zn}$).

Образец / M^{2+}	Ca	Mg	Cd	Zn
d_{10} , мкм	8.10	11.68	9.56	19.43
d_{50} , мкм	20.46	26.03	22.83	57.17
d_{90} , мкм	34.92	41.70	38.15	99.25
$\langle d \rangle$, мкм	21.16	26.47	23.51	58.62
D_{hkl} , нм	127±8	158±10	128±16	298±22

Также было сделано предположение о возможном изменении размера кристаллитов (D_{hkl}) в изучаемых фосфатах (Таблица 3). Можно видеть, что размеры кристаллитов для Zn^{2+} -содержащих фосфатов значительно превосходят таковые для Mg- и Cd-допированных аналогов. В этой связи был сделан вывод о том, что природа значительного различия ФЛ свойств, при неизменной концентрации люминесцентного иона в матрице со структурой β -ТСР (условия измерений ФЛ свойств и температурная обработка люминофоров не различались), связана с укрупнением размера частиц и кристаллитов и меньшим рассеянием возбуждения на межзеренных границах.

Установлено, что причина различия в размерах частиц и кристаллитов заключается в изменении температуры фазового перехода в α -фазу, которая изменяется посредством катионных замещений. Так, самую высокую

² d_{10} , d_{50} , d_{90} – процентный показатель количества частиц (10%, 50% и 90%, соответственно), имеющих диаметр ниже указанной величины.

температуру фазового перехода демонстрировали Mg^{2+} -содержащие фосфаты, где вплоть до $1550^{\circ}C$ не было зафиксировано превращения [15], тогда как в случае Zn^{2+} -содержащих аналогов фазовый переход был найден при $1300^{\circ}C$. При идентичных условиях синтеза и термической обработки за счет различной устойчивости β -фазы, для Zn^{2+} -содержащих фосфатов происходит укрупнение частиц и кристаллитов при приближении к фазовому переходу.

Анализ данных, полученных при изучении спектров фотолюминесценции и селективного возбуждения оптических центров, находящихся в различных кристаллографических позициях, позволил сделать следующие универсальные выводы, которые могут быть применены не только для создания люминофоров со структурой β -TCP, но и на основе других структурных типов, например, апатита, NASICON, оливина, шеелита и др.:

- 1) Снижение числа неэквивалентных окружений центров люминесценции ведет к более однородной излучательной релаксации, снижению вероятности безызлучательных процессов и миграции возбуждений.
- 2) Модификация строения путем изоморфных замещений фосфатов ведет к более управляемому распределению ионов-активаторов по кристаллографическим позициям и снижению статистического разупорядочения.
- 3) Снижение дефектности кристаллической структуры и расширение координационных полиэдров ведут к увеличению расстояний между центрами свечения, нивелированию концентрационных факторов и повышению эффективности фотолюминесценции.
- 4) Повышение локального искажения центров люминесценции ведет к увеличению соотношения интегральных интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и росту цветовых характеристик люминофора.

4.5. Люминесцентные свойства твердых растворов $Ca_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$

В твердых растворах $Ca_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$ установлено, что на границах областей I, II и III интенсивность излучения и возбуждения ФЛ, параметр асимметрии R/O и время жизни претерпевают резкое изменение (Рис. 13а,в,г). Однозначно установить границу между областями с сегнето- ($R3c$) и антисегнетоэлектрическими ($R\bar{3}c$) свойствами не представляется возможным, поскольку фазы неразличимы рентгенографически, а диэлектрические характеристики представляют собой суперпозицию двух фаз. Тем не менее, резкое изменение физико-химических свойств в твердых растворах для $0.5 < x < 0.8$ указывает на границы двухфазной области. По мере замещения $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$ наблюдается изменение профиля неэлементарной спектральной

полосы электро-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что обеспечивает понимание связи между кристаллохимическими особенностями и люминесцентными свойствами в структурах (Рис. 13б).

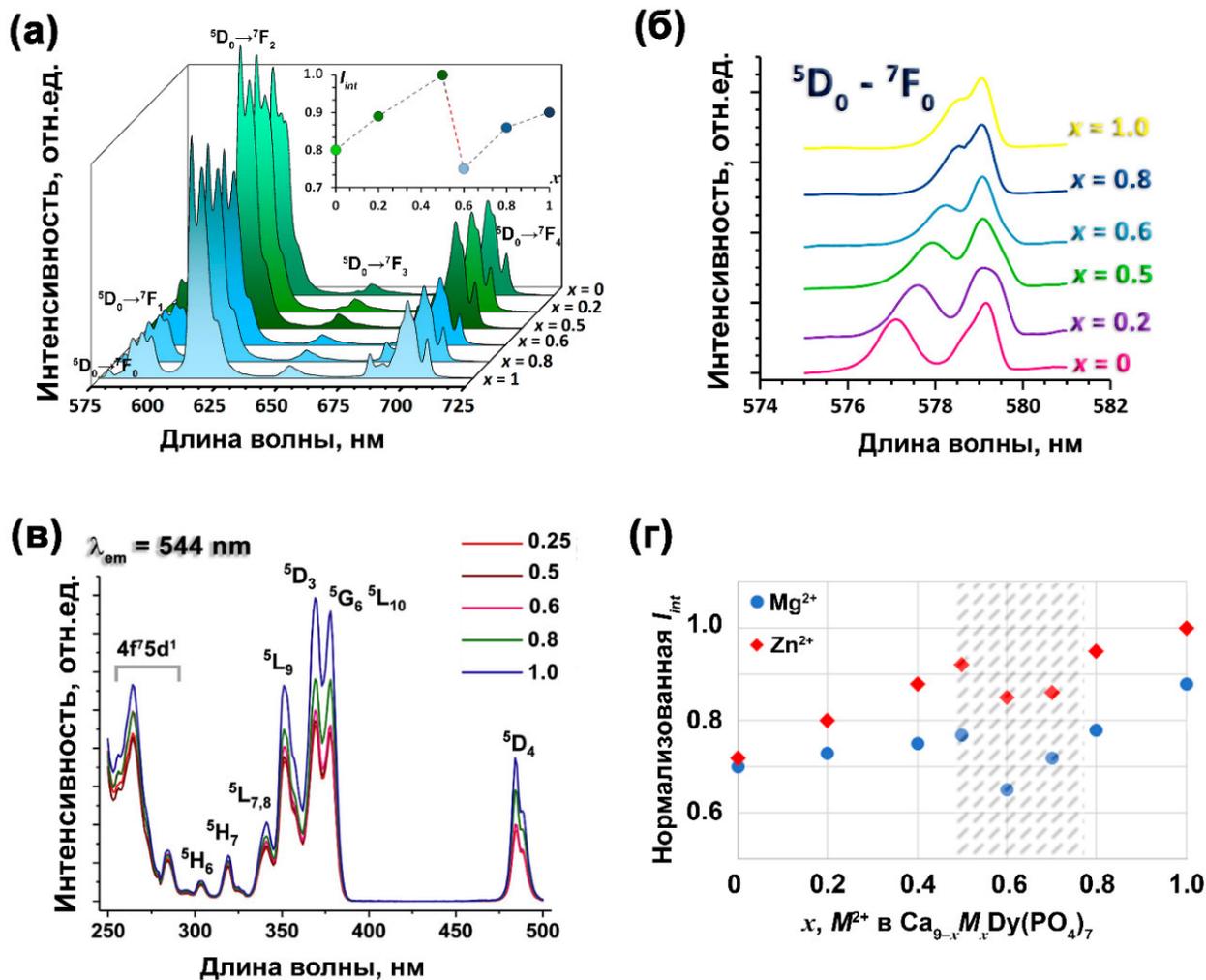


Рис. 13. Спектры ФЛ (а) и переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (б) для твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм). Вставка (а): зависимость нормированной интегральной интенсивности ФЛ (I_{int}) от x концентрации Mg^{2+} ; Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ (в); Зависимость I_{int} от x (концентрации M^{2+}) в $\text{Ca}_{9-x}M_x^{2+}\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ при $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ (г).

Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) демонстрируют достаточно низкие значения сигнала ГВГ в сравнении с изоструктурными ванадатами, в связи с чем не могут рассматриваться как материалы для нелинейной оптики, однако, показывают высокие значения измеренных квантовых выходов, достигая максимума для centrosymmetric образцов. Сравнение квантовых выходов (QY) с некоторыми коммерческими люминофорами приведено в Таблица 4.

Таблица 4. Сравнение квантовых выходов (QY, %) твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ с некоторыми коммерческими люминофорами.

QY	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺
$\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$	24 %	47 %	13 %
$\text{Ca}_8\text{ZnR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$	37 %	65 %	30 %
Люминофор	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ 4 %	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 13.2 %	–

Глава 5. Гетеровалентные замещения в структуре β -ТСП

Исследование влияния гетеровалентных замещений на особенности строения фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показало, что только предельные составы с $x = 1$ являются центросимметричными с ПГ $R\bar{3}c$. Так, даже малая заселенность позиции $M4$ катионами Ca^{2+} ведет к сохранению нецентросимметричного строения (ПГ $R3c$) и сдерживанию структурных изменений. Тем не менее, твердые растворы $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ демонстрируют нецентросимметричное строение во всем концентрационном диапазоне существования, что подтверждает выводы о вкладе ионов M^{2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) в формирование центросимметричной структуры. При этом, частичное заселение позиции $M5$ ионами Yb^{3+} ($\chi(\text{Yb}) = 1.10$) не обеспечивает столь сильных смещений атомов в кристаллической структуре по сравнению с $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$. Сохранение нецентросимметричного строения твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ до максимального значения $x = 1.0$ подтверждается методами диэлектрической спектроскопии (Рис. 14а,б), ДСК, ГВГ (Рис. 14в).

На основании данных мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{151}Eu показано, что во всем диапазоне составов серий $\text{Ca}_{9.5-1.5x}M^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$) при $x < 1.0$ ионы Eu^{3+} занимают три катионные позиции $M1-M3$ с КЧ = 8, в соответствии с данными уточнения кристаллических структур, и наиболее предпочтительной для заселения ионами Eu^{3+} является позиция $M1$ (Рис. 14г). Показано, что средние расстояния $M-O$ в полиэдрах кристаллических структур $\text{Ca}_{9.5-1.5x}M^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ заметно возрастают лишь для $M3$ позиции, в то время как для $M1$ и $M2$ они остаются практически неизменными. То же относится и к индексу дисторсии DI , который, с одной стороны, выше для окружений $M1$ и $M2$ позиций, а, с другой стороны, – ощутимо меняется только для $M3$ позиции, сопровождаясь резким скачком при переходе к составу с $x = 1$, то есть к центросимметричной структуре. Заселенность позиции $M4$ сокращается при гетеровалентном замещении $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^{3+} + \square$, а также увеличивается объем полиэдра позиции $M3$.

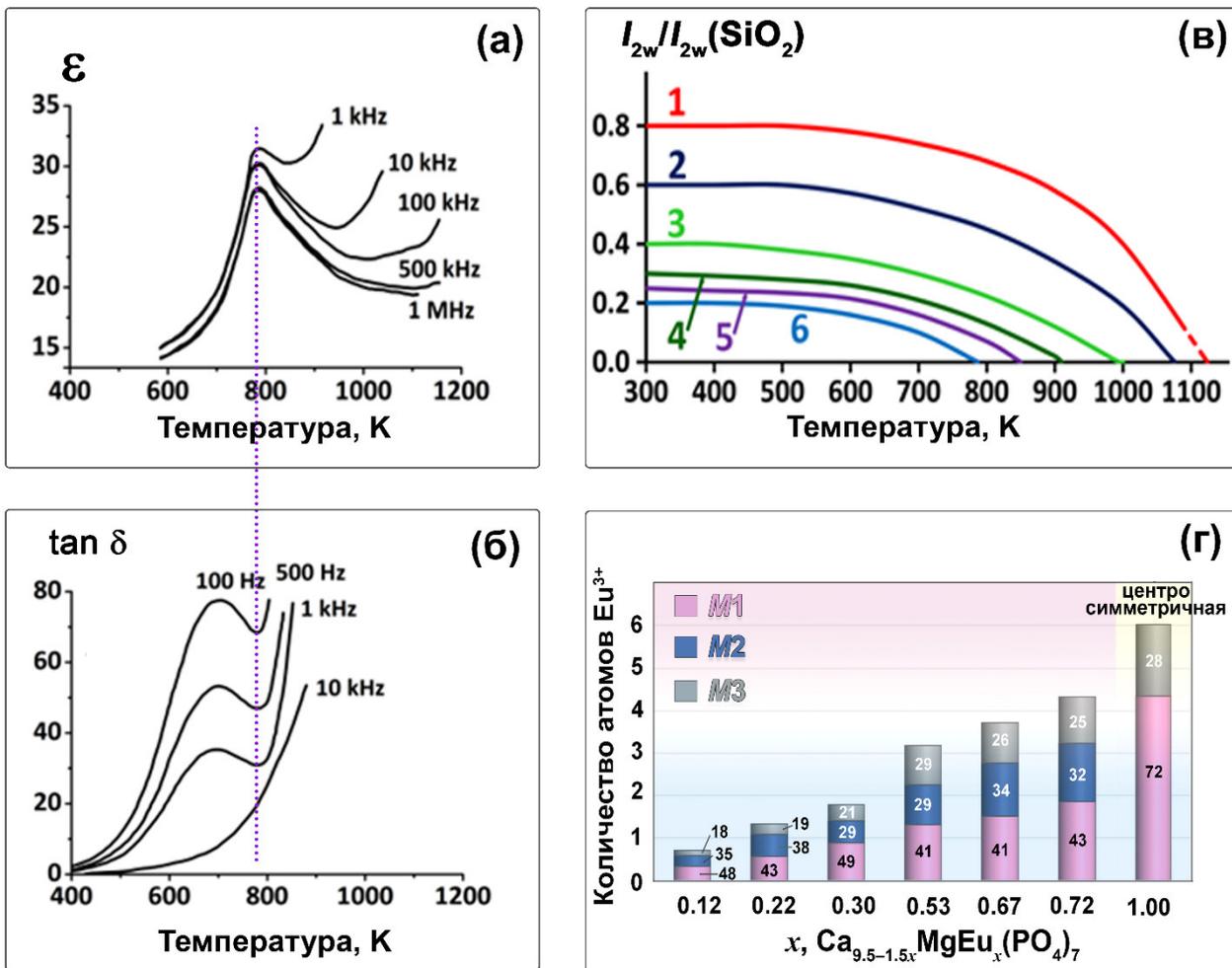


Рис. 14. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (б) в $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$, изменение величины сигнала ГВГ от температуры в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$. Распределение ионов Eu^{3+} по позициям M1–M3 в структурах $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

По мере гетеровалентного замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ наблюдается заметное снижение температур фазовых переходов, что хорошо прослеживается по температурным зависимостям как диэлектрических характеристик, так и при изучении методом ГВГ (Рис. 14в). Так, заселенность позиции M4 является основным фактором, влияющим на температуры фазовых переходов в β' -фазу, а ее сокращение облегчает структурную переориентации тетраэдров PO_4 .

5.1. Люминесцентные свойства твердых растворов с гетеровалентными замещениями

Изучены ФЛ свойства ионов Eu^{3+} в фосфатах $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$. Эффектов концентрационного тушения обнаружено не было, что согласуется с расчетами критического расстояния R_c между центрами свечения по Бласе [16]. Значения R_c составляют 10.04 \AA ($x = 0.12$), которые постепенно

снижаются до 5.66 Å ($x = 0.72$) ввиду повышения концентрации ионов Eu^{3+} , что превышает значение критического расстояния R_c , определенного как 4 Å [16].

Селективное возбуждение ионов Eu^{3+} , расположенных в позициях $M1$ ($\lambda_{\text{em}} = 578.9$ нм) и $M2$ ($\lambda_{\text{em}} = 579.4$ нм) (Рис. 15), показало, что энергетическое положение 4f-уровней незначительно изменяется для ионов Eu^{3+} , занимающих разные кристаллографические позиции в матрице β -ТСР, и проявляется в небольшом смещении полос переходов на спектрах ВФЛ (Рис. 15 вставка).

Наиболее заметным отличием является относительная интенсивность полосы СТВ, которая в два раза выше для $\lambda_{\text{em}} = 578.9$ нм, и показывает, что вероятность переходов с переносом заряда сильно зависит от симметрии кристаллографической позиции, в которой находятся ионы Eu^{3+} . Для $M1$ и $M2$ полиэдров КЧ одинаковое, равное 8, и индексы дисторсии DI почти не отличаются. Поскольку средняя длина связи $M1\text{--O}$ больше, чем $M2\text{--O}$, то, в соответствии с координатно-конфигурационной моделью, безызлучательные потери при возбуждении оптического центра в позиции $M2$ через СТВ выше, по сравнению с позицией $M1$. Эффективность переноса энергии от $2p$ делокализованных орбиталей ионов O^{2-} на частично заполненные 4f орбитали ионов Eu^{3+} для оптического центра в позиции $M2$ будет меньше (Рис. 15). Таким образом, основной вклад в люминесцентные свойства вносят ионы Eu^{3+} располагающиеся в позиции $M1$, ввиду снижения вероятности безызлучательных потерь.

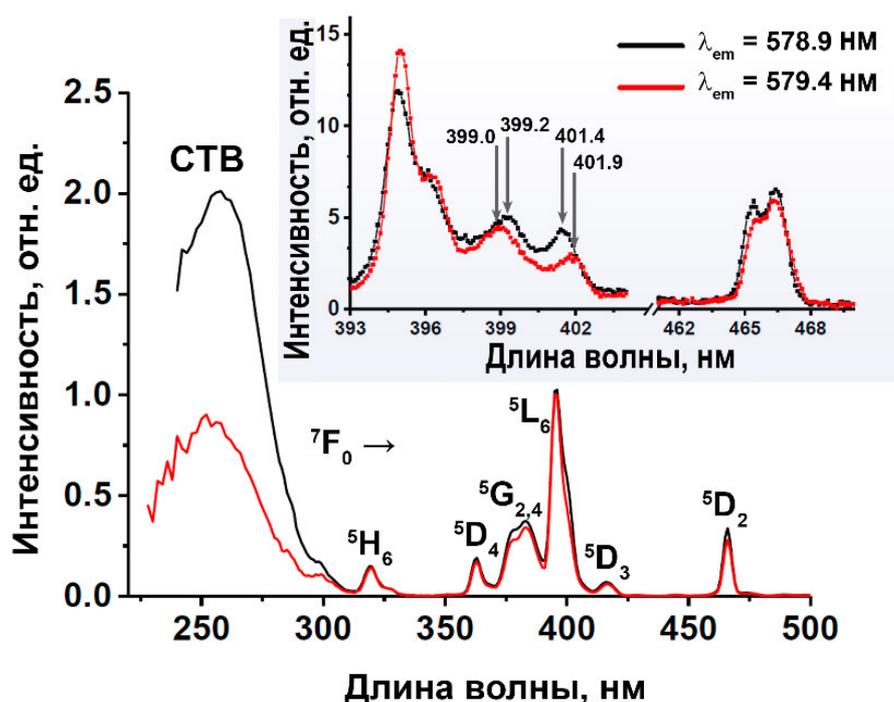


Рис. 15. Спектры ВФЛ для твердого раствора $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.67$).

При увеличении температуры от 80 К до 500 К полосы свечения на спектрах ФЛ уширяются (Рис. 16а), что связано с более высокой скоростью взаимодействия между 4f-электронами ионов Eu^{3+} и фононами матрицы. Снижение интенсивности излучения в области переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ с ростом температуры (Рис. 16б) частично связано с термическим тушением свечения ионов Eu^{3+} , а частично – с тепловым заселением более высоко лежащего возбужденного уровня ${}^5\text{D}_1$. Основная полоса свечения тушится лишь на 15% при нагревании от комнатной температуры до 500 К, что свидетельствует о достаточно хорошей стабильности фотолюминесценции полученных образцов по сравнению с другими классами неорганических люминофоров, например, на основе силикатов. Для переходов с уровня ${}^5\text{D}_1$ характер изменения люминесцентных свойств иной: интенсивность фотолюминесценции уменьшается до 335 К и далее растет при повышении температуры (Рис. 16б). Увеличение интенсивности высвечивания с уровня ${}^5\text{D}_1$ связано с его температурным заселением с более низкого уровня ${}^5\text{D}_0$. Различные тенденции в поведении линий излучения от переходов с уровнями ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_0$ при изменении температуры позволяют рассматривать исследуемые соединения как люминофоры, пригодные для люминесцентной термометрии. Установлена высокая температурная стабильность ФЛ: вплоть до 500 К общая интенсивность излучения составляет 79%. Абсолютная (S_A) и относительная (S_R) чувствительность изученных люминофоров, с точки зрения их применения в качестве термолюминесцентных материалов, выражается посредством двух переходов: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Для основной полосы свечения значения составляют $S_A = 0.095 \% \text{ K}^{-1}$, $S_R = 0.25 \% \text{ K}^{-1}$, внутренняя чувствительность люминофора по отношению к двойному излучению составила $S_{\text{int}} = 0.3125 \% \text{ K}^{-1}$, что составляет достаточно высокие значения по сравнению с некоторыми другими люминофорами, предлагаемыми для люминесцентной термометрии, в том числе, со структурой β -ТСР.

Образцы с наиболее интенсивной ФЛ характеризуются максимальной концентрацией ионов Eu^{3+} и представлены фосфатами $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, которые демонстрируют исключительно узкополосное красное излучение с максимумом при 615 нм и полной шириной на полувысоте 10 нм. Данные характеристики соответствуют стандартным промышленным требованиям к высокоэнергетическим люминесцентным материалам для LED технологий. Измеренный квантовый выход (QY) для твердых растворов $\text{Ca}_{9,5-1,5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показывает отличные результаты и достигает 65%.

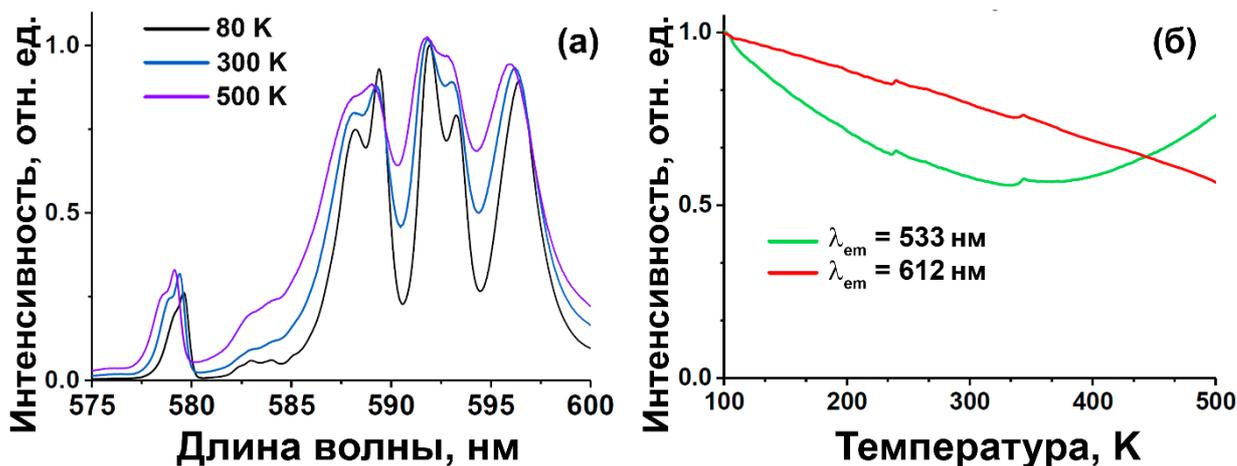


Рис. 16. Температурная стабильность ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$: спектры ФЛ при 80, 300, 500 К ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) (а); зависимость нормированной интенсивности переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ от температуры (б).

Глава 6. Со-допированные фосфаты с гетеровалентным замещением в структурном типе β -ТСП

Одним из методов повышения интенсивности ФЛ является со-допирование матрицы парой люминесцентных ионов, например, $\text{Gd}^{3+}:\text{R}^{3+}$, где R^{3+} – РЗЭ, излучающий в видимом диапазоне. Так как нижнее возбужденное состояние ионов Gd^{3+} лежит выше, чем таких ионов как Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , то возможна эффективная передача энергии по каналам $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{R}^{3+}$.

Установлено, что в со-допированных сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7:\text{R}''^{3+}$ не нарушаются установленные кристаллохимические закономерности изовалентного замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$. Так, вне зависимости от ионов РЗЭ и их концентрации, со-допированные твердые растворы демонстрировали фазовую неоднородность, сопровождающуюся изменением ПГ, и закономерное снижение температуры фазовых переходов (Рис. 17а,б).

Изучение люминесцентных свойств $\text{Ca}_9\text{R}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ (ПГ $R3c$) показало присутствие эффекта концентрационного тушения в области $x = 0.75-0.9$, в то время как в $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ (ПГ $R\bar{3}c$) такого эффекта зафиксировано не было (Рис. 17 вставка). Перераспределения интенсивностей между полосами свечения не наблюдалось (Рис. 17).

Различие в концентрационном поведении ФЛ свойств имеет кристаллохимическое обоснование. При сравнении нецентро- и centrosymmetric фосфатов стоит оценить расстояния между кристаллографическими позициями, доступными для заселения ионами Gd^{3+} и R^{3+} . Ввиду статистического распределения ионов РЗЭ в структуре β -ТСП имеет смысл анализ расстояний между соседствующими в колонке позициями

$d(M1-M3)$ и $d(M3-M2)$. В фосфатах $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ значения $d(M1-M3)$ составляют, в среднем, 4.01 \AA . Для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ расстояния между соседними позициями в колонке составляют $d(M1-M3) = 3.84 \text{ \AA}$ и $d(M3-M2)$ порядка 3.49 \AA . Можно видеть тенденцию к сокращению расстояний между позициями, доступными для заселения ионами РЗЭ в нецентросимметричной структуре. Бóльшее число различных локальных окружений и каналов передачи энергии в фосфатах $\text{Ca}_9\text{R}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ ведет к бóльшей вероятности релаксации посредством обменного взаимодействия и безызлучательной релаксации. Указанные особенности ФЛ свойств для со-допированных фосфатов дополняют теорию по оптимизации люминофоров на основе РЗЭ-люминесценции и расширяют представления о кристаллохимическом вкладе строения в формирование люминесцентных свойств.

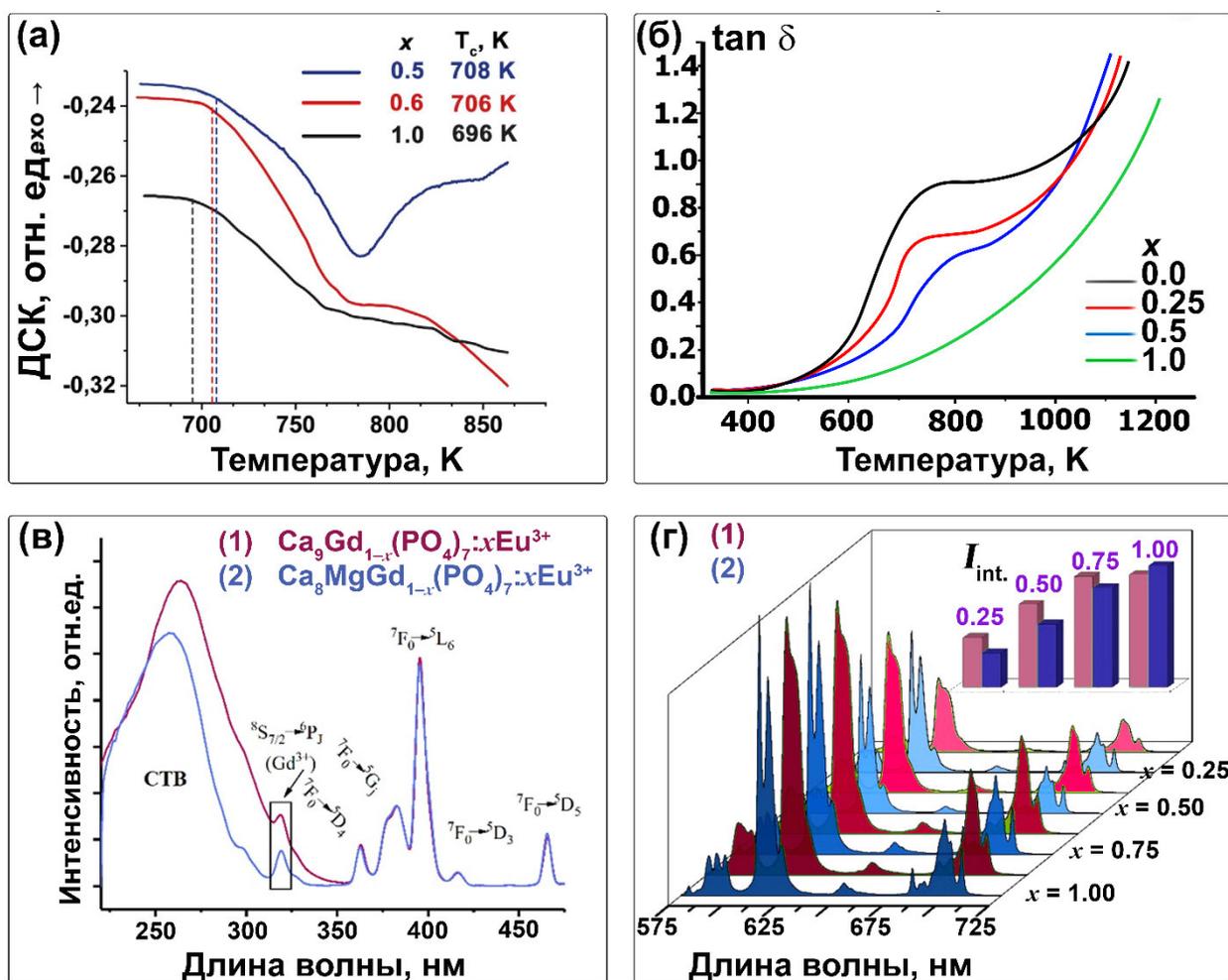
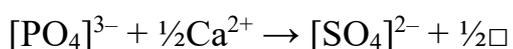
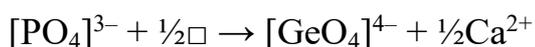


Рис. 17. Кривые ДСК для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$ (а); Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ при 100 кГц для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ (б). Спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}$) (в) и ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$) (г) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ (2).

Глава 7. Анионные замещения в структуре β -ТСР

Замещения в анионной части структуры β -ТСР в работе представлены гетерозамещениями тетраэдров PO_4^{3-} на SO_4^{2-} и GeO_4^{4-} . Распространенность таких исследований в литературе не высокая, что может быть связано с малой изоморфной емкостью таких замещений. Жесткий тетраэдрический каркас и его вовлеченность в общее связывание структуры и обобществление катионных полиэдров не лояльны по отношению к значительному изменению размера вводимого иона. Также анионные замещения требуют связанной компенсации заряда в катионной части, которая обеспечивается за счет позиции $M4$ с переменной заселенностью по схемам:



В работе предложен новый путь создания неорганических люминофоров со структурой β -ТСР путем гетеровалентных замещений $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ в анионной части по элестадитовому типу, которое ранее было известно только для представителей семейства апатита. Данное направление замещений значительно расширяет кристаллохимию материалов со структурой β -ТСР и дает дополнительную информацию для более глубокого понимания зависимости люминесцентных свойств от строения.

Установлено, что для проведения успешного синтеза сульфато-фосфатов требуется не только сопряженная компенсация заряда, но и уменьшение размера катионных полиэдров, например, посредством введения катионов Mg^{2+} или Zn^{2+} . Эксперименты без введения этих ионов показали формирование примесной фазы сульфата кальция, и ее негативное влияние на ФЛ свойства. Успешное замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ и присутствие SO_4^{2-} групп в структуре было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Ввиду близости числа электронов у атомов фосфора и серы определить их заселенности в тетраэдрических позициях однозначно не представляется возможным. Анализ межатомных расстояний позволил предположить, что атомы серы замещают фосфор в тетраэдре $T2O_4$, что следует из сокращения расстояний в этом тетраэдре по сравнению с остальными. Для всех полученных образцов обнаружен сигнал ГВГ, что указывает на сохранение их нецентросимметричного строения.

Исследование ФЛ свойств смешанных сульфато-фосфатов показало, что $\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):0.05\text{Eu}^{3+}$ демонстрирует в 1.5 раза большую интенсивность по сравнению с $\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):0.05\text{Eu}^{3+}$ (Рис. 18а), аналогично ранее описанным в работе сериями твердых растворов, что объясняется более высоким индексом дисторсии DI и размером областей когерентного рассеяния

для Zn^{2+} -содержащих твердых растворов. Тем не менее, гетеровалентное замещение $[PO_4]^{3-} \rightarrow [SO_4]^{2-}$ в β -ТСР матрице, допированной ионами Eu^{3+} , не оказывает положительного влияния на ФЛ свойства (Рис. 18а). При общем снижении эффективности фотолуминесценции в сульфато-фосфатах, времена жизни τ в возбужденном состоянии имеют тенденцию к увеличению. Полученные результаты не позволяют рекомендовать замещение $[PO_4]^{3-} \rightarrow [SO_4]^{2-}$ для повышения эффективности люминофоров, однако обогащают кристаллохимию фосфатов со структурой β -ТСР.

Детализированные спектры ФЛ в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ представлены на Рис. 18б. В фосфате $Ca_{9.5}Mg(PO_4)_7:5\%Eu^{3+}$ для надежной аппроксимации спектров ФЛ необходимы три гауссовские компоненты, что свидетельствует о трех неэквивалентных окружениях, занимаемых ионами Eu^{3+} в кристаллической решетке. Введение групп $[SO_4]^{2-}$ приводит к небольшому смещению линий перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в область высоких энергий, что соответствует увеличению расстояния между атомами Eu и O. Уширение профиля полосы перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, и составляющих его гауссовских компонент связано со структурным разупорядочением и перераспределением значений средних расстояний в полиэдрах $M1-M3$, которые возникают за счет замещения тетраэдров PO_4 на SO_4 .

Гетеровалентное анионное замещение на GeO_4^{4-} группу в β -ТСР структурах реализовано в твердых растворах $Ca_{8+0.5x}ZnR^{3+}(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$ ($R^{3+} = Tb, Eu, Dy, Sm$). Ввиду необходимой связанной компенсации заряда, дополнительные атомы кальция заселяют позиции $M4$, что ведет к формированию нецентросимметричных структур в твердых растворах при $x > 0$. Установлена область существования твердого раствора до $x = 0.8$ (Рис. 19а), и ее ограниченность объясняется значительной разницей в ионных радиусах между фосфором и германием. Уточнение кристаллических структур показало преимущественную локализацию атомов германия в тетраэдрической позиции $T3$, что сопровождалось увеличением межатомных расстояний в $T3O_4$. Распределение ионов РЗЭ подчинялось установленным ранее закономерностям с преимущественным заселением позиции $M1$.

Следует отметить, что анионные замещения более лояльны по отношению к увеличению размера анионного фрагмента, нежели сокращению, что объясняет существование изоструктурных ванадатов $Ca_9R^{3+}(VO_4)_7$. Рассчитанная разность D_r ионных радиусов для тетраэдрической координации в случае $P^{5+} \rightarrow S^{6+}$ составляет 29%, тогда как $P^{5+} \rightarrow V^{5+}$ значение D_r составляет 105%, а при замещении на Ge^{4+} , $D_r = 129\%$. Тем не менее, в случае твердых растворов $Ca_{8+0.5x}ZnEu(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$ замещение реализуемо

вплоть до $x = 0.8$, тогда как для $\text{Ca}_{8-0.5x}\text{ZnR}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ предел замещения найден при $x = 0.1$.

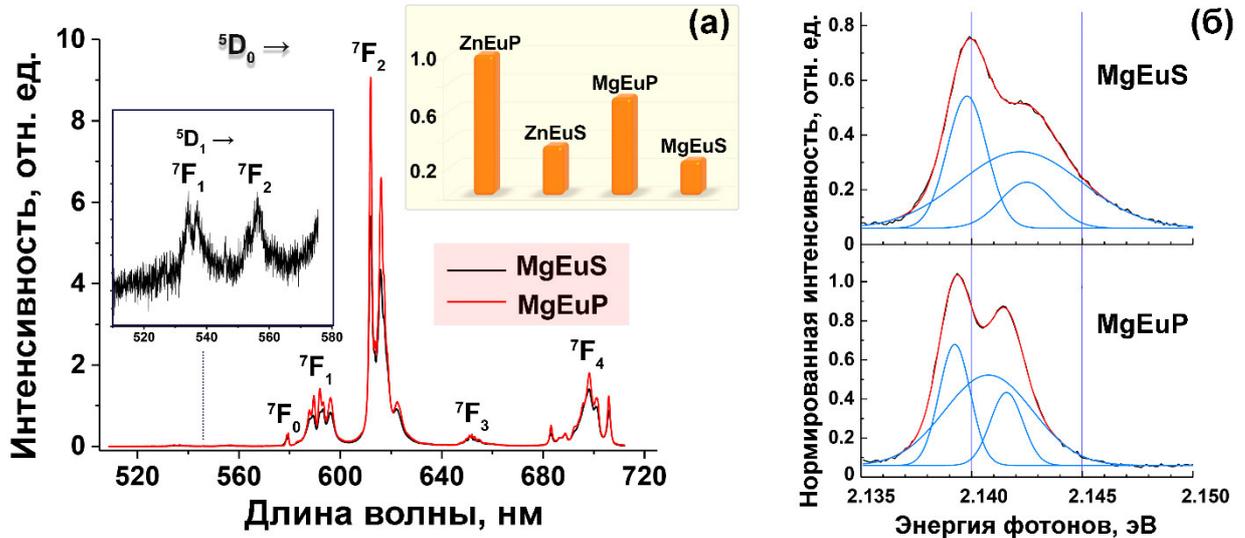


Рис. 18. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 - \text{MgEuP}$ и $1 - \text{MgEuS}$) ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ нм}$). Вставка: нормированная интегральная интенсивность ФЛ для $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (ZnEuP), $\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ (ZnEuS), $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (MgEuP), $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ (MgEuS) в области 520–710 нм (а). Перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для MgEuS и MgEuP и его разложение на гауссовские компоненты (б).

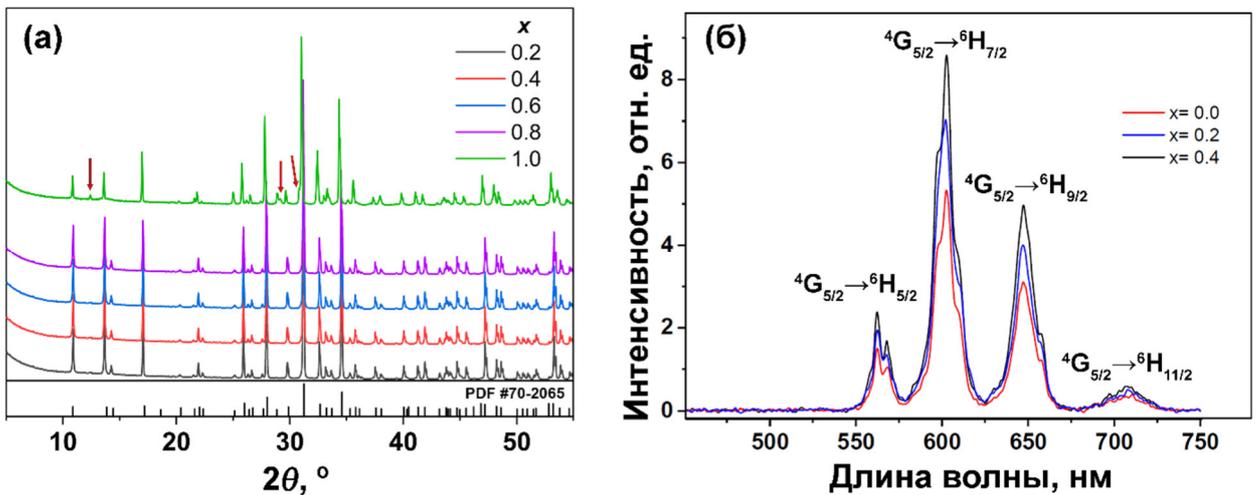


Рис. 19. Дифрактограммы $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$, положение брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2, №70-2065). Красные стрелки демонстрируют положение примесных пиков фазы Zn_2GeO_4 [7.07%] (ПГ R3, PDF-2 № 11-687) (а); Спектры ФЛ для $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ нм}$) (б).

Замещение в анионной части структуры β -ТСП на SO_4^{2-} и GeO_4^{4-} группы несет различное влияние на ФЛ свойства. Так, снижение размеров кристаллической решетки, и, как следствие, сокращение расстояний между центрами свечения ведет к понижению эффективности ФЛ свойств сульфато-фосфатов. В то же время, для германато-фосфатов установлено увеличение интенсивности ФЛ при замещении $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ вплоть до предельного состава без наличия концентрационного тушения. Следует отметить, что положительный эффект замещения, выраженный в росте интегральной интенсивности ФЛ, показан для ионов Tb^{3+} , Eu^{3+} и Sm^{3+} (Рис. 19), в то время как для Dy^{3+} повышение интенсивности ФЛ проявляется не столь заметно.

Глава 8. Обсуждение результатов

В главе 8 приведено обсуждение полученных результатов с обобщением выявленных закономерностей. Анализ данных рентгеновской дифракции, спектров люминесценции и селективного возбуждения оптических центров, находящихся в различных кристаллографических позициях, позволил сделать универсальные выводы, которые могут быть применены не только для создания люминофоров на основе исходных матриц со структурной β -ТСП, но и других классов неорганических люминофоров.

В **приложении** приведены полные рентгенографические данные, а также измерения методами ДСК, ГВГ, диэлектрической, мёссбауэровской и люминесцентной спектроскопии, анализ химического состава.

Выводы

1. **Установлено** распределение 1-, 2- и 3- зарядных катионов по пяти неэквивалентным кристаллохимическим позициям в 36 новых сериях твердых растворов фосфатов со структурным типом β -ТСП и определена соответствующая конфигурация анионной части из тетраэдров PO_4 .

2. **Выявлена** ключевая роль атомов в октаэдрической позиции $M5$, которые в фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ отвечают за статистическое разупорядочение катионов в позиции $M3$. При этом, **установлена** закономерная связь между размером катиона РЗЭ и деталями строения $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$. Найдено, что катионы начала ряда, от La^{3+} до Nd^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.16\text{--}1.11 \text{ \AA}$), преимущественно заселяют позицию $M3$, тогда как катионы от Sm^{3+} до Lu^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.08\text{--}0.98 \text{ \AA}$) – позицию $M1$. Установленная закономерность распределения катионов в $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ отлична от действующей в двойных фосфатах $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$, в которых конкуренция между катионами R^{3+} и Ca^{2+} ведет к неупорядоченному заселению всех позиций $M1\text{--}M5$.

3. **Установлены корреляции** между составом катионной части структуры фосфатов типа β -ТСП и их фотолюминесцентными и диэлектрическими свойствами. Показано, что в структурах centrosymmetric строения контролируемое центром инверсии распределение ионов РЗЭ сопровождается снижением числа неэквивалентных локальных окружений центров свечения, что приводит к уменьшению вероятности безызлучательных потерь и обменного взаимодействия между центрами люминесценции.

4. **Обнаружено**, что в centrosymmetric фосфатах $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ искажение локального окружения центров люминесценции сильнее по сравнению с двойными фосфатами $\text{Ca}_9R^{3+}(\text{PO}_4)_7$, что ведет к улучшению характеристик свечения, в частности, квантового выхода, цветовых координат и чистоты. Установлено, что одновременное замещение катионов Ca^{2+} на M^{2+} и на R^{3+} ведет к изменению симметрии кристаллической решетки и сопровождается заменой сегнетоэлектрических свойств фосфатов этой группы на антисегнетоэлектрические.

5. **Показано**, что найденные в сериях $\text{Ca}_{9-x}M_xR^{3+}(\text{PO}_4)_7$ концентрационные области фазовой неоднородности существуют независимо от типа катионов M^{2+} и R^{3+} . По совокупности данных, полученных методами ГВГ, люминесцентной и диэлектрической спектроскопии, определены границы однофазных областей. **Найдено**, что статистическое разупорядочение центров свечения по centrosymmetric и неcentrosymmetric типам структур

β -ТСР в двухфазной области оказывает негативное влияние на люминесцентные характеристики. В однофазных областях наблюдается рост интегральной интенсивности люминесценции при повышении концентрации M^{2+} , тогда как в двухфазной области – снижение.

6. **Доказано**, что сдерживающую роль в формировании центросимметричной структуры фосфатов с антисегнетоэлектрическими свойствами играет заполнение позиции $M4$, для которой характерна переменная заселенность. В соответствии с этим, в сериях $Ca_{10.5-x}M_x^{2+}(PO_4)_7$, $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$, $Ca_{9.5-1.5x}M_x^{2+}Eu_x(PO_4)_7$ сегнетоэлектрические свойства присутствуют во всем диапазоне существования твердых растворов, тогда как предельные составы $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ и $Ca_8MgEu(PO_4)_7$ относятся к антисегнетоэлектрикам. Найдено, что сегнетоэлектрическая температура Кюри растет с заселенностью позиции $M4$. Обоснован механизм структурных изменений при переходе в высокотемпературную β' -фазу, в котором ключевая роль принадлежит смещению катионов в позиции $M3$ из-за изоморфных замещений катионов кальция и реориентации фосфорных тетраэдров, и критического удлинения межатомных расстояний.

7. **Сформулирован принцип** повышения эффективности люминесцентных свойств материалов на основе β -ТСР за счет усиления однородности излучательной релаксации при снижении числа неэквивалентных локальных окружений и контролируемом распределении центров свечения по кристаллографическим позициям.

8. **Разработан новый подход** к созданию эффективных люминесцентных материалов с улучшенными свойствами, который базируется на анализе влияния первой ($M-O$) и второй ($M-M$) координационных сфер активатора на параметры люминесцентных свойств, включающий следующие положения:

– модификация химического состава позволяет контролировать размер и морфологию частиц, улучшая в ряде составов такие характеристики люминесценции, как квантовый выход фотолюминесценции, цветовые координаты свечения, ширина полосы излучения.

– в поликристаллических люминофорах фактор управления размером частиц и областей когерентного рассеяния вносит бóльший вклад в формирование свойств по сравнению с другими перечисленными факторами и в максимальной степени способствует снижению рассеяния на межзеренных границах.

– снижение дефектности кристаллической структуры способствует уменьшению статистического различия между центрами свечения.

Измеренный квантовый выход для ряда соединений достигает 65%, что превосходит коммерческие люминофоры.

9. Установлено, что люминофоры, построенные на основе β -ТСР, демонстрируют высокую термическую стабильность фотолюминесцентных свойств, и при нагревании сохраняют порядка 80% от общей интенсивности излучения вплоть до 500 К. На основе серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ реализованы люминесцентные термометры с высокой чувствительностью в широком диапазоне температур за счет различных тенденций в поведении линий излучения от переходов с уровней $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$ при изменении температуры.

Список цитированной литературы

1. Yashima, M.; Sakai, A.; Kamiyama, T.; Hoshikawa, A. *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 272–277.
2. Nakamura, S.; Fasol, G. *The Blue Laser Diodes: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers*; Springer: Berlin, 1997.
3. Belik, A.A.; Yanov, O.V.; Lazoryak, B.I. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1863–1871.
4. Gagné, O.C.; Hawthorne, F.C. *IUCrJ.* **2020**, *7*, 581–629.
5. Bessière, A.; Benhamou, R.A.; Wallez, G.; Lecointre, A.; Viana, B. *Acta Mater.* **2012**, *60*, 6641–6649.
6. Capitelli, F.; Rossi, M. et al. *J. Rare Earths.* **2018**, *2018*, *36*, 1162–1168.
7. El Khouri, A.; Elaattmani, M. et al. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 15645–15653.
8. Benhamou, R.A.; Bessière, A. et al. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2319–2325.
9. Тетерский А.В. Диэлектрические Свойства Сложнозамещенных Фосфатов и Силикофосфатов в Структурных Семействах Витлокиита и Апатита: Дисс. Канд. Хим. Наук: 02.00.01. М., 2005. 163 С.
10. Lazoryak, B.I. *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65*, 307–325.
11. Lazoryak, B.I.; Morozov, V.A. et al. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 185–195.
12. Stefanovich, S.Y.; Belik, A.A. et al. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 1–4.
13. Blasse, G. *J. Solid State Chem.* **1972**, *4*, 52–54.
14. Dorenbos, P. *J. Lumin.* **2005**, *111*, 89–104.
15. Frasnelli, M.; Sglavo, V.M. *Acta Biomater.* **2016**, *33*, 283–289.
16. Blasse, G. *Phys. Lett. A.* **1968**, *28*, 444–445.

Научное содержание работы опубликовано в следующих статьях, индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в Диссертационном Совете:

1. **Dina V. Deyneko**, Yufeng Zheng, Katia Barbaro, Vladimir N. Lebedev, Sergey M. Aksenov, Elena Yu. Borovikova, Marat R. Gafurov, Inna V. Fadeeva, Bogdan I. Lazoryak, Giuseppina Di Giacomo, Claudia Cicione, Veronica Tilotta, Fabrizio Russo, Gianluca Vadalà, Julietta V. Rau. Dependence of antimicrobial properties on site-selective arrangement and concentration of bioactive Cu^{2+} ions in tricalcium phosphate // *Ceramics International*, 2023, 49 (13), 21308–21323. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.260. IF 5.2 (WoS). Доля участия 50%.
2. Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak, Alexander M. Antipin, Anatoliy S. Volkov, Andrei I. Evdokimov, Olga A. Gurbanova, Olga V. Dimitrova, **Dina V. Deyneko**. Crystal structures of biocompatible Mg-, Zn-, and Co-whitlockites synthesized via one-step hydrothermal reaction // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2023, 238 (9–10), 301–309. DOI: 10.1515/zkri-2023-0016. IF 1.2 (WoS). Доля участия 40%.
3. Yury Yu. Dikhtyar, Dmitry A. Spassky, Vladimir A. Morozov, Sergey N. Polyakov, Valerya D. Romanova, Sergey Yu. Stefanovich, **Dina V. Deyneko**, Oksana V. Baryshnikova, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak. New Series of Red-Light Phosphor $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Gd}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-1$) // *Molecules*, 2023, 28, 352. DOI: 10.3390/molecules28010352. IF 4.6 (WoS). Доля участия 30%.
4. Liu Haikun, Nie Kun, Zhang Yuanyuan, Mei Lefu, Dina V. Deyneko, Ma Xiaoxue. Structure and luminescence properties of color-tunable phosphor $\text{Sr}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}:\text{Tb}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ // *Journal of Rare Earths*, 2023, 41, 9, 1288–1294. DOI: 10.1016/j.jre.2022.06.007. IF 4.9 (WoS). Доля участия 70%.
5. Yuanyuan Zhang, Lefu Mei, Haikun Liu, Sergey M. Aksenov, Dina V. Deyneko, Deliang Chen. Effective regulation of electronic structures and luminescence properties of $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2:\text{Dy}^{3+}$ phosphors by tetrahedral substitution // *Journal of Rare Earths*, 2023, 41, 673–681. DOI: 10.1016/j.jre.2022.05.013. IF 4.9 (WoS). Доля участия 70%.
6. Аksenov С.М., Дейнеко Д.В. Кристаллохимия и дизайн новых материалов с минералоподобными структурами: взаимосвязь структурных особенностей с физическими свойствами // *Вестник Кольского научного центра РАН*, 2022, 14 (2), 7–16. DOI: 10.37614/2307-5228.2022.14.2.001. IF 0.44 (РИНЦ). Доля участия 50%.

7. **Dina V. Deyneko**, Inna V. Fadeeva, Elena Yu. Borovikova, Pavel B. Dzhevakov, Pavel V. Slukin, Zheng Yufeng, Xia Dandan, Bogdan I. Lazoryak, Julietta V. Rau. Antimicrobial properties of co-doped tricalcium phosphates $\text{Ca}_{3-2x}(\text{M}'\text{M}'')_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ and Sr^{2+}) // *Ceramics International*, 2022, 48, 20 (15), 29770–29781. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.237. IF 5.2 (WoS). Доля участия 50%.
8. **Dina V. Deyneko**, Vladimir V. Titkov, Fedor D. Fedyunin, Dmitry A. Spassky, Sergey N. Volkov, Elena Yu Borovikova, Bogdan I. Lazoryak, Sergey M. Aksenov. «Ellestadite»-type anionic $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ substitutions in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type compounds: a new route to design the inorganic phosphors // *Ceramics International*, 2022, 48 (16), 24012–24020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.077. IF 5.2 (WoS). Доля участия 65%.
9. Inna V. Fadeeva, **Dina V. Deyneko**, Katya Barbaro, Galina A. Davydova, Margarita A. Sadovnikova, Fadis F. Murzakhanov, Alexander S. Fomin, Yankova, V.G.; Antoniac, I.V.; Barinov, S.M.; Lazoryak, B.I.; Rau, J.V. Influence of Synthesis Conditions on Gadolinium-Substituted Tricalcium Phosphate Ceramics and Its Physicochemical, Biological, and Antibacterial Properties // *Nanomaterials*, 2022, 12, 852. DOI: 10.3390/nano12050852. IF 5.3 (WoS). Доля участия 50%.
10. Yuru Yu. Dikhtyar, Dmitry A. Spassky, Vladimir A. Morozov, **Dina V. Deyneko**, Alexey A. Belik, Oksana V. Baryshnikova, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak, Site occupancy, luminescence and dielectric properties of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ host materials // *J. Alloys Compd.*, 2022, 164521. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164521. IF 6.2 (WoS). Доля участия 40%.
11. Ivan V. Nikiforov, **Dina V. Deyneko**, Dmitry A. Spassky, Bogdan I. Lazoryak, Sergey M. Aksenov. Whitlockite-type structure as a matrix for optical materials: Synthesis and characterization of novel Tm-Sm co-doped phosphate $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$, a single-phase white light phosphors // *Minerals*, 2022, 12, 76. DOI: 10.3390/min12010076. IF 2.5 (Scopus). Доля участия 65%.
12. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak, and Sergey M. Aksenov. The role of anionic heterovalent $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ substitution on the luminescent properties in inorganic phosphors with the $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ type structure: New data based on accurate crystal structure refinement // *Dalton Transactions*, 2022, 51, 655–663. DOI: 10.1039/D1DT03534G. IF 4.0 (WoS). Доля участия 65%.
13. Yuanyuan Zhang, Lefu Mei, Haikun Liu, Sergey M. Aksenov, **Dina V. Deyneko**. Adjusting the luminescence properties by the substitution of alkali metal ions in $\text{MGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Dy}^{3+}$: Preparation, DFT calculation and optical

properties // *Journal of Luminescence*, 2022, 119349, DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119349. IF 3.6 (WoS). Доля участия 70%.

14. Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазоряк Б.И. Зеленые люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит // *Журнал структурной химии*, 2021. 62 (10), 1725–1735. DOI: 10.26902/JSC_id85821. IF 0.4 (РИНЦ). Доля участия 30%.

15. Bogdan I. Lazoryak, **Dina V. Deyneko** Comment on “Tuning luminescence of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ via artificially inducing potential luminescence centers” by P. Li, Z. Wang, et al., *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 14601 // *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9, 7778–7781. DOI: 10.1039/d0tc00403k. IF 8.0 (WoS). Доля участия 50%.

16. Yury Yu. Dikhtyar, **Dina V. Deyneko**, Kirill V. Boldirev, Okasana V. Baryshnikova, Alexey A. Belik, Vladimir A. Morozov, Bogdan I. Lazoryak Crystal structure, dielectric and optical properties of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphates $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ho}^{3+}$ // *Journal of Luminescence*, 2021, 236, 118083. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118083. IF 4.1 (WoS). Доля участия 50%.

17. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Dmitry A. Spassky, Peter S. Berdonosov, Pavel B. Dzhevakov, Bogdan I. Lazoryak. $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ phosphors derived by different synthesis routes: solid state, sol-gel and hydrothermal, the comparison of properties // *J. Alloys Compd.* 887, 2021, 161340. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161340. IF 6.2 (WoS). Доля участия 50%.

18. **Dina V. Deyneko**, Dmitry A. Spassky, Vladimir A. Morozov, Sergey M. Aksenov, Stanislav P. Kubrin, Maxim S. Molokeev, Bogdan I. Lazoryak. Role of the Eu^{3+} Distribution on the Properties of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Phosphors: Structural, Luminescent, and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy Study of $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ // *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 6, 3961–3971. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03813. IF 5.4 (WoS). Доля участия 60%.

19. Yury Yu. Dikhtyar, **Dina V. Deyneko**, Kirill V. Boldyrev, Elena Yu. Borovikova, Alexey S. Lipatiev, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak. Luminescent properties of Er^{3+} in centrosymmetric and acentric phosphates $\text{Ca}_8\text{M}\text{Er}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$) and $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$ // *Materials Research Bulletin*, 2021, 111244. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111244. IF 5.4 (WoS). Доля участия 60%.

20. Yury Yu. Dikhtyar, **Dina V. Deyneko**, Dmitry A. Spassky, Bogdan I. Lazoryak, Sergey Yu. Stefanovich A novel high color purity blue-emitting Tm^{3+} -

- doped β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphor for WLED application // *Optik*. 2021, 227, 166027. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.166027. IF 3.1 (WoS). Доля участия 60%.
21. Haikun Liu, Li-Bing Liao, Yuan-Yuan Zhang, Sergey M. Aksenov, Ning Liu, Qing-Feng Guo, **Dina V. Deyneko**, Tian-Yi Wang, Le-Fu Mei, Cheng-Hua Sun, Computational analysis of apatite-type compounds for band gap engineering: DFT calculations and structure prediction using tetrahedral substitution // *Rare Metals*, 2021, 40, 3694–3700. DOI: 10.1007/s12598-020-01690-0. IF 6.3 (WoS). Доля участия 60%.
22. **Dina V. Deyneko**, Sergey M. Aksenov, Ivan V. Nikiforov, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak. Symmetry inhomogeneity of $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ phosphor determined by second-harmonic generation, dielectric and photoluminescence spectroscopy // *Crystal Growth and Design*, 2020 (20) 10, 6461–6468. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00637. IF 3.8 (Scopus). Доля участия 60%.
23. **Dina V. Deyneko**, Vladimir A. Morozov, Evgeniya S. Zhukovskaya, Ivan V. Nikiforov, Dmitry A. Spassky, Alexei A. Belik, Bogdan I. Lazoryak The crystal site engineering and turning of cross-relaxation in green-emitting β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related phosphors // *Journal of Luminescence*, 2020, 223, 117196. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117196. IF 3.6 (WoS). Доля участия 65%.
24. Ivan V. Nikiforov, **Dina V. Deyneko**, Dmitry A. Spassky, Oksana V. Baryshnikova, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak Tunable luminescence and energy transfer in Eu^{3+} doped $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$) phosphors // *Materials Research Bulletin*, 2020, 130, 110925. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.110925. IF 4.6 (WoS). Доля участия 35%.
25. **Dina V. Deyneko**, Vladimir A. Morozov, Evgeniya S. Zhukovskaya, Ivan V. Nikiforov, Dmitry A. Spassky, Alexei A. Belik, Bogdan I. Lazoryak. The influence of second coordination-sphere interactions on the luminescent properties of β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related compounds. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 815, 152352. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152352. IF 5.3 (WoS). Доля участия 60%.
26. Никифоров И.В., **Дейнеко Д.В.**, Дускаев И.Ф. Структурные особенности фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) // *Физика твердого тела*, 2020, 5, 766–770. DOI: 10.1134/S1063783420050200. IF 1.0 (РИНЦ). Доля участия 30%.
27. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Dmitry A. Spassky, Yuri Yu. Dikhtyar, Sergey M. Aksenov, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak. Luminescence of Eu^{3+} as a probe for determination of the local site symmetry in the β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ related structures // *CrystEngComm*, 2019, 21, 5235–5242.

DOI: 10.1039/c9ce00931k. IF 3.1 (WoS). Доля участия 55%.

28. Evgeniya S. Zhukovskaya, **Dina V. Deyneko**, Oksana V. Baryshnikova, Alexei A. Belik, Ivan I. Leonidov, Alexey V. Ishchenko, Sergey Yu. Stefanovich, Vladimir A. Morozov, Bogdan I. Lazoryak. Crystal structure, dielectric, and optical properties of β -calcium orthophosphates heavily doped with ytterbium // *J. Alloys Compd.*, 2019, 787, 1301–1309. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.103. IF 4.6 (WoS). Доля участия 35%.

29. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak, Dmitry A. Spassky, Ivan I. Leonidov, Sergey Yu. Stefanovich, Daria A. Petrova, Sergey M. Aksenov, Peter C. Burns. $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$, promising red phosphors for WLED application // *J. Alloys Compd.*, 2019, 776, 897–903. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.317. IF 4.6 (WoS). Доля участия 60%.

30. Никифоров И.В., **Дейнеко Д.В.**, Спасский Д.А., Лазорьяк Б.И. Красные люминофоры $(\text{Ca,Mg})_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, активированные Gd^{3+} и Eu^{3+} // *Неорганические материалы*, 2019, 55, 859–864. DOI: 10.1134/S0002337X19070121. IF 0.4 (РИНЦ). Доля участия 35%.

31. Bogdan I. Lazoryak, Evgeniya S. Zhukovskaya, Oksana V. Baryshnikova, Alexei A. Belik, Olga N. Leonidova, **Dina V. Deyneko**, Alexander E. Savon, Nikolay G. Dorbakov, Vladimir A. Morozov. Luminescence, structure and antiferroelectric-type phase transition in $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ // *Materials Research Bulletin*. 2018, 104, 20–26. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.03.052. IF 3.3 (WoS). Доля участия 35%.

32. Alexei A. Belik, Vladimir A. Morozov, **Dina V. Deyneko**, Alexander E. Savon, Oksana V. Baryshnikova, Evgeniya S. Zhukovskaya, Nikolay G. Dorbakov, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Sergey Yu. Stefanovich, Joke Hadermann, Bogdan I. Lazoryak. Antiferroelectric properties and site occupations of R^{3+} cations in $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ luminescent host materials // *J. Alloys Compd.*, 2017, 699, 928–937. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.288. IF 4.1 (WoS). Доля участия 35%.

33. **Dina V. Deyneko**, Darya A. Petrova, Olga N. Leonidova, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak. Ferroelectric properties and structural refinement of whitlockite-type phosphate $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ho}(\text{PO}_4)_7$ // *Powder Diffraction*. 2017, 32 (S1), 168–171. DOI: 10.1017/S0885715617000252. IF 0.52 (WoS). Доля участия 60%.

34. **Дейнеко Д.В.**, Морозов В.А., Стефанович С.Ю., Белик А.А., Лазорьяк Б.И., Лебедев О.И. Структурные изменения в $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ при фазовом переходе антисегнетоэлектрического типа // *Неорганические материалы*,

2016, 52 (2), 211–221. DOI: 10.7868/S0002337X16010036. IF 0.5 (РИНЦ). Доля участия 35%.

35. **Dina V. Deyneko**, Vladimir A. Morozov, Joke Hadermann, Alexandr E. Savon, Dmitry A. Spassky, Sergey Yu. Stefanovich, Alexey A. Belik, Bogdan I. Lazoryak. A novel red $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ phosphor for light emitting diodes application // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 647, 965–972. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.123. IF 3.0 (WoS). Доля участия 60%.

36. **Dina V. Deyneko**, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak. Crystal structure of new phosphates $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ from Rietveld refinement // *Powder Diffraction*, 2015, 30 (S1), S101–S103. DOI: 10.1017/S0885715615000068. IF 0.52 (WoS). Доля участия 70%.

37. **Dina V. Deyneko**, Sergey M. Aksenov, Vladimir A. Morozov, Sergey Yu Stefanovich, Olga V. Dimitrova, Oksana V. Baryshnikova, Bogdan I. Lazoryak. A new hydrogen-containing whitlockite-type phosphate $\text{Ca}_9(\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{H}_{0.37}(\text{PO}_4)_7$: hydrothermal synthesis and structure // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 2014. 229 (12), 823–830. DOI: 10.1515/zkri-2014-1774. IF 1.2 (WoS). Доля участия 60%.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своим коллегам с кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, и прежде всего из лаборатории технологии функциональных материалов. Автор признателен проф., д.х.н. Лазоряку Б.И. и проф., д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю. за всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения работы.

Существенное влияние, содействие и помощь на разных этапах выполнения работы оказали д.х.н. Аксенов С.М. (КНЦ РАН), д.х.н. Морозов В.А. (МГУ), к.ф.-м.н. Спасский Д.А. (НИИ ЯФ МГУ).

Автор также благодарен коллегам и соавторам: к.х.н. Барышниковой О.В. (МГУ), к.х.н. Жуковской Е.С. (МГУ), к.х.н. Никифорову И.В. (МГУ), к.х.н. Манылову М.С., к.х.н. Максимовой Н.В., к.х.н. Титкову В.В. (МГУ), д.х.н. Чаркину Д.О. (МГУ), чл.-корр. Тананаеву И.В. (ИХТРЕМС КНЦ РАН), к.х.н. Фадеевой И.В. (ИМЕТ РАН), проф. Рау Джульетте (Нац. Исследовательский центр, Италия), к.ф.-м.н. Крутяк Н.Р. (МГУ), к.х.н. Волкову С.В. (КНЦ РАН), к.х.н. Леонидову И.И. (ИХТТ УрО РАН), к.х.н. Дихтяру Ю.Ю., аспирантам и студентам кафедры химической технологии и новых материалов.

Автор благодарит коллектив преподавателей Химического факультета МГУ за неоценимый вклад в изучение химических наук и становление как ученого.

Автор безмерно благодарен своей семье за поддержку, терпение и понимание.