



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

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Дейнеко Дина Валерьевна

ЛЮМИНОФОРЫ СО СТРУКТУРОЙ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Специальность 1.4.15 –Химия твердого тела

**Диссертация
на соискание ученой степени доктора химических наук**

Научный консультант:
доктор химических наук
Лазорьяк Богдан Иосипович

Москва – 2024

Оглавление

Список использованных обозначений и сокращений.....	8
Список новых серий веществ, полученных в работе.....	9
Глава 1. Введение	11
1. Общая характеристика работы.....	11
1.1. Актуальность работы	11
1.2. Цель работы	12
1.3. Задачи работы	12
1.4. Объекты исследований	13
1.5. Научная новизна	13
1.6. Положения, выносимые на защиту:.....	14
1.7. Практическая значимость работы.....	14
1.8. Личный вклад автора.....	15
1.9. Степень достоверности и апробация результатов.....	16
1.10. Публикации	17
1.11. Объем и структура диссертации	22
Глава 2. Обзор литературы	23
Формулировка проблематики получения неорганических люминесцентных материалов.....	23
2.1. Кристаллохимия представителей супергруппы церита.....	24
2.2. Структурный тип витлокит	25
2.3. Строение фаз со структурой витлокит	27
2.4. Методы синтеза веществ по структурой β -ТСР	36
2.5. Изоморфные замещения в структуре β -ТСР.....	45
2.6. Фазовые переходы.....	59
2.7. Люминесцентные свойства фосфатов со структурой β -ТСР.....	70
2.7.1. Люминофоры и люминесценция.....	72
2.7.2. Фотолюминесценция.....	73
2.7.3. Вклад ширины запрещенной зоны.....	78
2.7.4. Собственная люминесценция β -ТСР матрицы.	79

2.7.5. Термостимулированная люминесценция β -ТСП	81
2.7.6. Электронное строение лантанидов	83
2.7.7. Электронные термы лантанидов	86
2.7.8. Перенос энергии	89
2.7.9. Концентрационное тушение	93
2.7.10. Термическое тушение	94
2.7.11. Люминофоры со структурой β -ТСП	95
Предисловие к экспериментальной части	102
Глава 3. Материалы и методы	103
3.1. Характеристики исходных реагентов	103
3.2. Синтез	103
3.3. Методы исследований	104
3.3.1. Методы рентгеновской дифракции	104
3.3.1.1. Рентгенофазовый анализ	104
3.3.1.2. Определение размера кристаллитов	105
3.3.1.3. Рентгеноструктурный анализ	105
3.3.2. Анализ химического состава и частиц	106
3.3.3. Генерация второй оптической гармоники (ГВГ)	106
3.3.4. Термические методы анализа	107
3.3.5. Спектроскопические методы анализа	107
3.3.5.1. Мёссбауэровская спектроскопия ^{151}Eu	107
3.3.5.2. Электронный парамагнитный резонанс	107
3.3.5.3. Люминесцентная спектроскопия.	107
3.3.5.4. Инфракрасная спектроскопия.	108
3.3.5.5. Спектроскопия диффузного отражения.	108
3.3.5.6. Диэлектрическая спектроскопия	108
Глава 4. Экспериментальная часть	109
Раздел I.	109
Изовалентные замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ в структурном типе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	109
4.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$	109

4.1.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Синтез.	109
4.1.2. Кристаллические структуры $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$	109
4.1.3. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$	113
4.2.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$. Синтез	116
4.2.2. Исследование $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции	117
4.2. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}, \text{M}'^{2+}$. Синтез $\text{Ca}_{2.9}\text{M}'_{0.1}\text{M}'_{0.1}(\text{PO}_4)_2$	118
4.2.1. Анализ химического состава и сканирующая электронная микроскопия.....	120
Раздел II	122
4.3. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}, \text{R}^{3+}$	122
4.3.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{R}^{3+}$	122
4.3.2. Получение $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ при различных условиях охлаждения	122
4.3.3. Исследование $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции	122
4.3.4. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$	122
4.3.5. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$	128
4.3.6. Уточнение кристаллической структуры $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ полученных в различных условиях отжига и охлаждения.....	131
4.3.7. Исследование серий $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции.....	133
4.3.8. Диэлектрическая спектроскопия серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	137
4.4. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	137
4.4.1. Люминесцентные свойства фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	137
4.4.2. Структура и люминесцентные свойства образцов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, приготовленных в разных условиях	150
4.4.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	151
4.4.4. Люминесцентные свойства серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$	156
4.5. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	158
4.5.1. Получение $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ при различных условия охлаждения	158
4.5.2. Исследование методом рентгеновской дифракции $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$	159
4.5.3. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$	160
4.5.4. Уточнение кристаллических структур фосфата $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ полученного в различных условиях отжига и охлаждения.....	162

4.5.5. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$	164
4.5.6. Исследование серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции.....	168
4.5.7. Фазовые переходы в серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$	170
4.6. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	172
4.6.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$	172
4.6.2. Люминесцентные свойства серий $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$	181
4.7. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	185
4.7.1. Исследование методом рентгеновской дифракции.....	185
4.7.2. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	189
4.8. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	190
4.8.1. Исследование $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции.....	190
4.8.2. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$	192
4.8.3. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$	195
4.8.4. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$	198
4.9. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	199
4.9.1. Синтез и фазовый состав $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$	199
4.9.2. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$	200
4.9.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$	202
4.10. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ или Co^{2+}	206
4.10.1. Исследование методом рентгеновской дифракции.....	206
4.10.2. Люминесцентные свойства фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	208
Глава 5. Гетеровалентные замещения в структурном типе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	210
5.1. Объекты.....	210
5.2. Твердые растворы $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	210
5.2.1. Исследование методом рентгеновской дифракции.....	210
5.2.2. Исследование метом ГВГ.....	213
5.2.3. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$	213
5.2.4. Исследования методом Мёссбауэровской спектроскопии.....	218
5.2.5. Исследование метом диэлектрической спектроскопии.....	221
5.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	221

5.3.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$	221
5.3.2. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$	228
5.3.3. Цветовые характеристики фотолюминесценции	230
5.4. Твердые растворы $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$	231
5.4.1. Рентгенофазовый анализ.....	231
5.4.2. Исследование $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ методом электронной микроскопии	232
5.4.3. Фазовые переходы в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$	233
5.4.4. Кристаллические структуры $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$	236
5.4.5. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$	237
Глава 6. Со-допированные фосфаты с гетеровалентным замещением в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	240
6.1. Объекты	240
6.2. Исследование методом рентгеновской дифракции.....	240
6.3. Фазовые переходы в со-допированных фосфатах.....	245
6.3. Люминесцентные свойства со-допированных фосфатов	249
6.3.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	249
6.3.2. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Gd}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{3+}$	251
6.3.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$	255
6.3.4. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$	259
6.3.5. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	263
6.3.6 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	267
6.3.7 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$	270
6.3.8 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tb}^{3+}$	272
6.3.9 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$	280
6.3.10 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$	281
6.3.11 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_9[\text{GdTmSm}](\text{PO}_4)_7$	283
6.3.12. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_7$	285
Глава 7. Анионные замещения в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	287
7.1. Объекты	287
7.2. Замещение на сульфат-анион $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$	287

7.2.1. Синтез сульфато-фосфатов со структурой β -ТСП	288
7.2.2. Рентгенофазовый анализ и ГВГ исследование	290
7.2.3. Исследования методом EDX	292
7.2.4. Исследование методом ИК спектроскопии	293
7.2.5. Уточнение кристаллических структур	295
7.2.6. Люминесцентные свойства	296
7.3. Замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$	301
7.3.1. Синтез германато-фосфатов	302
7.3.2. Рентгенофазовый анализ, ГВГ, микроскопия германато-фосфатов	302
7.3.3. Уточнение кристаллических структур	304
7.3.4. Люминесцентные свойства германато-фосфатов	306
Глава 8. Обсуждение результатов	309
8.1. $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$: сравнение влияния катионов M^{2+} на люминесцентные свойства в фосфатах	309
8.2. Гетерогенные замещения	329
8.3. Со-допированные фосфаты	334
8.4. Анионные замещения в структуре β -ТСП	335
Выводы	339
Литература	342
Приложения	369
Приложения рисунки	429

Список использованных обозначений и сокращений

РЗЭ	редкоземельные элементы
ПГ	пространственная группа
WH	витлокит, минерал
β -ТСР	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂
ГАП	гидроксилapatит
АФК	аморфный фосфат кальция
КЧ	координационное число
ФП	фазовый переход
ФЛ	фотолюминесценция
ВФЛ	возбуждение фотолюминесценции
Допирование	введение небольшого количества примесных ионов
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
EDX	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
СЭМ	сканирующая электронная спектроскопия
СТВ	Charge Transfer Band, полоса с переносом заряда
QY	Quantum Yield, квантовый выход
LED	Light-emitting diode, светоизлучающий диод
WLED	White Light-emitting diode, белый светоизлучающий диод
pc-WLED	Phosphor converted White Light-emitting diode, люминофор-конвертируемый белый светодиод
ЭД	электро-дипольный
МД	магнито-дипольный
FWHM	full width at half maximum, полная ширина на полувысоте
ЦС, нЦС	центросимметричный, нецентросимметричный
СЭ	сегнетоэлектрик
АСЭ	антисегнетоэлектрик
ПЭ	параэлектрик
E_g	ширина запрещенной зоны
TSL	thermally stimulated luminescence – термостимулированная люминесценция

Список новых серий веществ, полученных в работе

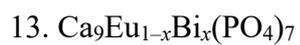
Получено 36 серий новых твердых растворов, включая порядка 320 представителей твердых растворов.

- Замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$
 1. $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$
 2. $\text{Ca}_{10.5-x}\text{M}^{2+}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}:\text{Sr}, \text{Cu}:\text{Mn}, \text{Sr}:\text{Mn}$

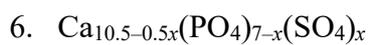
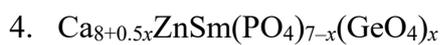
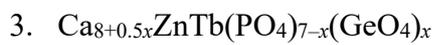
- Замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$, $\text{R}^{3+} - \text{PЗЭ}^{3+}$
 1. $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$,
 2. $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$,
 3. $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

- Замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$, M^{2+}
 1. $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)
 2. $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$
 3. $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$
 4. $\text{Ca}_{9-x}\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$
 5. $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$
 6. $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$.
 7. $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$.
 8. $\text{Ca}_{9-x}\text{Cd}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$
 9. $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$
 10. $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

- Со-допированные фосфаты с гетеровалентным замещением
 1. $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$)
 2. $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1$)
 3. $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_7$
 4. $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_7$
 5. $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-x}\text{Tm}_{0.1}\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_7$
 6. $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-y}\text{Tm}_y\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$
 7. $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$
 8. $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$
 9. $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$
 10. $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Gd}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{3+}$
 11. $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$



• Анионные замещения



Глава 1. Введение

1. Общая характеристика работы

1.1. Актуальность работы

Разработка и оптимизация люминофоров является актуальной задачей, в связи с их повсеместным использованием в светодиодном освещении, или WLED отрасли, а также систем визуализации в различных областях спектра, в том числе, биовизуализации. Достижения в области светодиодного освещения привели к развитию новых типов неорганических/органических/гибридных люминофоров. В частности, значительная часть мирового энергопотребления приходится на наружное освещение, в котором используются только неорганические люминофоры. Люминофоры для коммерческого применения 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 структурным типом витлокита (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или β -TCP) различного химического состава активно изучаются в качестве новых неорганических люминофоров. Благодаря широкой изоморфной емкости (что позволяет адаптировать замещения и получить серьезные преимущества для применения в технологии светодиодного освещения) такие вещества могут рассматриваться как перспективная матрица для исследований в популярном направлении материалов для WLED, что подтверждается внушительным количеством ежегодных публикаций в мировых научных журналах. Подходящая комбинация фосфатной матрицы с различными люминесцентно-активными ионами РЗЭ является основной люминофор-конвертируемых светодиодов (pc-LED). При этом исходная кристаллическая структура существенно влияет на люминесцентные свойства иона-активатора.

Фосфат β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ непосредственно не проявляет люминесцентных свойств, однако введение ионов РЗЭ в структуру может позволить реализовать излучение в видимой области спектра за счет электронных переходов в 4f-оболочке. Из-за экранирования 4f-электронов 5s- и 5p-электронами, эмиссионные переходы трехвалентных РЗЭ-ионов представлены узкими и интенсивными полосами. Узкополосное излучение является промышленным требованием для высокопроизводительных pc-LED, так как световая отдача максимальна, когда ширина полосы излучения не превышает 20–50 нм.

Использование покрытия из люминофора на поверхности возбуждающего InGaN чипа является коммерческой технологией, используемой в каждом осветительном устройстве. Однако, нерешенной проблемой на данный момент является повышение качества производимого света, а именно, увеличение индекса цветопередачи (CRI) и цветовой чистоты (color purity) при одновременном понижении коррелированной цветовой температуры (CCT). 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 катионов R_3E^{3+} при использовании коммерческого InGaN-чипа.

До настоящего момента в мировой научной литературе активно изучались замещения только в катионной части люминофоров класса $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а работы по замещениям в анионном каркасе носят единичный, не системный характер. В этой связи перспективным является поиск и разработка современных люминесцентных материалов на основе структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ для создания новых ресурсосберегающих и экономичных технологий, в частности люминофоров для твердотельного освещения. Таким образом, проведение систематических исследований, с целью установления кристаллохимической обусловленности люминесцентных свойств в классе фосфатов, позволит получить оптимальные люминофоры с функциональными оптическими свойствами: максимальной интенсивностью узкой эмиссионной полосы в заданной области видимого спектра, высоким квантовым выходом, сниженным температурным тушением люминесценции. Такие люминофоры представляют новые возможности для материаловедения в области твердотельного освещения и значительно улучшат качество освещения.

1.2. Цель работы

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

1.3. Задачи работы

1. Определение условий синтеза, комплексный анализ состава и физико-химических свойств новых представителей фосфатов структурного семейства $\beta\text{-ТСР}$.
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.

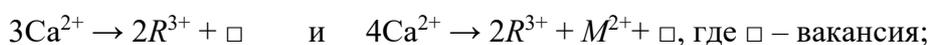
5. Использование выявленных закономерностей для получения материалов на основе β -ТСР с заданными полифункциональными свойствами для возможности практического применения в фотонике.

1.4. Объекты исследований

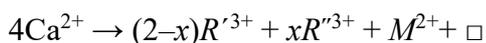
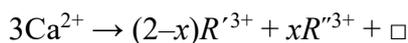
В качестве объектов исследований выбраны новые твердые растворы фосфатов со структурой β -ТСР:

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.

1.5. Научная новизна

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.

1.6. 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.

1.7. 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”.

1.8. 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.

1.9. Степень достоверности и апробация результатов

Результаты опубликованы в 37 научных статьях в зарубежных и отечественных журналах и 25 тезисах трудов конференций. 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 -TCP 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 Совещание 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» (ОДРО) (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», 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.

1.10. Публикации

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 Cu²⁺ ions in tricalcium phosphate // *Ceramics International*, 2023, 49

(13), 21308–21323. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.260. **Q1, IF 5.532.**

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. **Q3, IF 1.2.**

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. **Q1, IF 4.927.**

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 **Q1, IF 4.632.**

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. **Q1, IF 4.632.**

6. Аксенов 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, Т. 14, № 2, 7–16. DOI: 10.37614/2307-5228.2022.14.2.001. **Q4, IF 0.437.**

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. **Q1, IF 5.532.**

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. **Q1, IF 4.527.**

9. Inna V. Fadeeva, **Dina V. Deyneko**, Katya Barbaro, Galina A. Davydova, Margarita A. Sadovnikova, Fadis F. Murzakhonov, 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.org/10.3390/nano12050852 **Q1, IF 5.076**.

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 β -Ca₃(PO₄)₂-type Ca₈ZnLn(PO₄)₇ host materials // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 164521. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164521. **Q1, IF 5.316**.

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 Ca₉Gd(PO₄)₇, a single-phase white light phosphors // *Minerals*, 2022, 12, 76. DOI: 10.3390/min12010076. **Q2, IF 2.644**.

12. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Bogdan I. Lazoryak, and Sergey M. Aksenov. The role of anionic heterovalent [PO₄]³⁻ → [GeO₄]⁴⁻ substitution on the luminescent properties in inorganic phosphors with the β -Ca₃(PO₄)₂ type structure: New data based on accurate crystal structure refinement // *Dalton Transactions*, 2022, 51, 655–663. DOI: 10.1039/D1DT03534G. **Q1, IF 4.390**.

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 Mg₉(SiO₄)₆O₂:Dy³⁺: Preparation, DFT calculation and optical properties // *Journal of Luminescence*, 2022, 119349, DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119349. **Q2, IF 4.171**.

14. Никифоров И.В., **Дейнеко Д.В.**, Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И. Зеленые люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит // *Журнал структурной химии*, 2021. Т. 62, № 10, С. 1725-1735. DOI: 10.26902/JSC_id85821. **Q4, IF 1.071**.

15. Bogdan I. Lazoryak, **Dina V. Deyneko** Comment on “Tuning luminescence of Ca₉La(PO₄)₇:Eu²⁺ 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. **Q1, IF 7.059**.

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 β -Ca₃(PO₄)₂-type phosphates Ca_{9-x}Zn_xLa(PO₄)₇:Ho³⁺ // *Journal of Luminescence*, 2021, 236, 118083. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118083. **Q2, IF 3.599**.

17. **Dina V. Deyneko**, Ivan V. Nikiforov, Dmitry A. Spassky, Peter S. Berdonosov, Pavel B. Dzhevakov, Bogdan I. Lazoryak. Sr₈MSm_{1-x}Eu_x(PO₄)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. **Q1, IF 5.316**.

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 $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ // *Inorganic Chemistry*, 2021, 60, 6, 3961–3971. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03813. **Q1, IF 5.165.**
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. **Q1, IF 4.019.**
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 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphor for WLED application // *Optik*. 2021, 227, 166027. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.166027. **Q2, IF 2.187.**
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 **Q1, IF 8.8**
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. **Q2, IF 4.153.**
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 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related phosphors // *Journal of Luminescence*, 2020, 223, 117196. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117196. **Q2, IF 3.280.**
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. **Q1, IF 3.355.**
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 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related compounds. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 815, 152352 DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152352. **Q1, IF 6.371.**

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. **Q4, IF 1.003.**
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 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ related structures // *CrystEngComm*. 2019, 21, 5235–5242. DOI: 10.1039/c9ce00931k. **Q1, IF 3.382.**
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 // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787, 1301–1309. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.103 **Q1, IF 6.371.**
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 // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776, 897–903. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.317 **Q1, IF 6.371.**
30. Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Спасский Д.А., Лазорьяк Б.И. Красные люминофоры $(\text{Ca},\text{Mg})_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, активированные Gd^{3+} и Eu^{3+} // *Неорганические материалы*, 2019, 55, 859–864. DOI: 10.1134/S0002337X19070121. **Q4, IF 1.204.**
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. **Q1, IF 5.6.**
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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 699, 928–937. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.288. **Q1, IF 4.650.**
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. **Q2, IF 0.52.**
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. **Q4, IF 0.5.**

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. **Q1, IF 4.650.**

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 **Q2, IF 0.52.**

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*, 2014. 229(12), 823–830. DOI: 10.1515/zkri-2014-1774. **Q2, IF 3.179.**

1.11. 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)

Глава 2. Обзор литературы

Формулировка проблематики получения неорганических люминесцентных материалов

Люминесцентные материалы на основе фосфатов являются одним из наиболее обширных классов неорганических люминофоров. Подходящая комбинация фосфатной матрицы с различными люминесцентно-активными ионами, например РЗЭ, является основной люминофор-конвертируемых светодиодов (pc-WLED). При этом исходная кристаллическая структура оказывает существенное влияние на фотолюминесцентные свойства иона-активатора. Благодаря широкой изоморфной емкости структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (что позволяет адаптировать замещения и получить серьезные преимущества для применения в технологии твердотельного освещения), такие вещества рассматриваются как перспективные для WLED устройств.

Объемные кислородные полиэдры в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ открывают возможности для введения достаточно больших количеств люминесцентно-активных ионов без проявления эффекта концентрационного тушения. Области формирования люминесцентно-активных фаз ограничиваются лишь кристаллохимической вместимостью структуры, для установления закономерностей которых необходимо использовать систематические данные твердых растворов. Так, вклад в наблюдаемые оптические свойства вносят не только концентрационные зависимости, но и, собственно, строение кристаллической решетки, изменение координационного окружения, влияние второй координационной сферы, морфология частиц, ковалентная составляющая связи, наличие дефектов. Именно из-за сложного механизма формирования люминесцентных свойств в неорганических люминофорах, в том числе, на основе структурного типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, необходимо последовательное изменение химического состава с целью получения наилучших образцов – кандидатов в материал. Люминофоры на основе фосфатов кальция являются одними из самых стабильных, как химически, так и термически, среди неорганических люминофоров. Таким образом, исследования направлены на повышение эффективности люминесцентных свойств путем кристаллохимического дизайна структуры.

Ввиду того, что электроны на 4f оболочке катионов РЗЭ достаточно сильно экранированы 5s и 5p электронными оболочками, то спектры ФЛ состоят из узких дискретных полос, как правило, с нижнего возбужденного уровня на термы основного состояния. Наблюдаемые 4f-4f переходы катионов РЗЭ не подверженных значимому смещению при изменении силы кристаллического поля. Влияние кристаллохимического вклада на спектры ФЛ проявляется как перераспределение интенсивностей полос излучательных переходов, их подавление/доминирование, а также расщепление на

Штарковские компоненты. В настоящей работе межконфигурационные переходы ионов РЗЭ не включены в область исследований.

Нами показано, что при неизменной концентрации иона-активатора в сериях твердых растворов наблюдается изменение люминесцентных свойств посредством модификации химического состава. Поскольку при получении двойных фосфатов кальция-РЗЭ имеет место только концентрационные зависимости, объекты исследования, в основном, – сложные фосфаты, или фосфаты с двойным допированием. В качестве ионов, вводимых в кристаллическую структуру, были использованы двухзарядные катионы, такие как Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} для реализации изовалентных замещений. Возможность сформулировать кристаллохимические основы управления люминесцентными свойствами в люминофорах на основе фосфатов открывает новые возможности для материаловедения в области светодиодного освещения, позволит значительно улучшить качество освещения, заложить основы создания области персонализированного освещения и внести вклад в машинное обучение.

2.1. Кристаллохимия представителей супергруппы церита

Супергруппа церита состоит из двух изоструктурных групп минералов тригонального строения $R3c$ (No 161): церит (силикаты) и мерриллит (фосфаты). При этом группа мерриллита может быть разделена на 2 подгруппы: мерриллит (без гидроксильной группы OH^- в позиции \emptyset) и витлокит (с группой OH^- в позиции \emptyset). Первоначально, когда минерал мерриллит также называли витлокитом, его обнаруживали в лунных породах и образцах метеоритов. Более того, наряду с минералом апатит, мерриллит является основным фосфатом, обнаруженным во внеземных породах.

Общая кристаллохимическая формула минералов группы церита может быть представлена формулой $A_9XM[TO_3(\emptyset)]_7W_3$, где: $A = Ce, La, Ca, Sr, (Na)$, (другие РЗЭ); $X = \square$ [вакансия], Ca или Na ; $M = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al$ или Mn ; $T = Si$ или P ; позиция $\emptyset = O$ или OH ; $W = \square$, OH или F [1]. Заселенность позиций основными катионами представителей минералов группы церита приведена в Таблице 1.

Общая структура содержит три 8 и 9-ти координированные катионные позиции A , одну 6-ти координированную позицию X , октаэдрическую позицию M , а также 3 тетраэдрические позиции $[TO_3(\emptyset)]$. Общее схематичное строение представителей группы церита представлено на Рис. 1. Формулы мерриллита, ферромерриллита, витлокита и стронцивитлокита скомпенсированы, тогда как для остальных членов супергруппы они не сбалансированы по заряду. Баланс заряда достигается замещениями в позициях A , X и M . Во избежание нежелательного размножения видов в группе, содержащими недоминирующие элементы, дублирования, было предложено обозначать знаком «#» заместители, уравнивающие заряд.

Церит был первым описанным минералом из данной группы, давшим ей название. На данный момент супергруппа церита состоит из 12 минералов, подтвержденных Международной минералогической ассоциацией (International Mineralogical Association (IMA)). Большинство минералов было найдено и описано в XXI в., в то время как ряд изоструктурных минералов были открыты в период с 2011 г., например, кеплерит (2021 г.) [2]. Отметим, что структурное семейство продолжает расширяться за счет синтетических аналогов [3], что говорит о его востребованности ввиду возможности формирования важных технологически применимых свойств.

Таблица 1. Названия, кристаллографические позиции и их преобладающие заселенности в минералах супергруппы церита [1].

	A_9	X	M	T_7	O_{28}	W_3
Группа церита						
Церит-(Ce)	Ce	□	Mg	Si	O,OH	OH
Феррицерит-(La)	La	□	Fe ³⁺	Si	O,OH	OH
Алюмоцерит-(Ce)	Ce	□	Al	Si	O,OH	OH
Тайпингит-(Ce)	Ce	□	Mg	Si	O,OH	F
Меррилит						
подгруппа меррилит						
Меррилит	Ca	Na	Mg	P	O	□
Фурромеррилит	Ca	Na	Fe ²⁺	P	O	□
Кеплерит	Ca	Ca	Mg	P	O	□
Мартихит	Ca	Ca	Fe ²⁺	P	O	□
подгруппа витлокита						
Витлокит	Ca	□	Mg	P	O, OH	□
Стронциовитлокит	Sr	□	Mg	P	O, OH	□
Уопмэйит	Ca	□	Mn	P	O, OH	□
Хедегаардит	Ca	Ca	Mg	P	O, OH	□

Синтетические аналоги минерала витлокит, правильнее будет относить к структурному типу β -Ca₃(PO₄)₂ (или, сокр. β -ТСП) ввиду того, что при синтезе (как правило, с использованием повышенных температур) веществ в структуре не обнаруживается атомов водорода, тогда как в минерале они присутствуют.

2.2. Структурный тип витлокит

Среди представителей минералов группы церита и их синтетических аналогов большое внимание в научных исследованиях сконцентрировано на витлоките (сокр. WH – whitlockite). Впервые минерал витлокит, найденный в пегматитовом карьере Палермо (Норт-Гротон, штат Нью-Гэмпшир, США), был описан в 1941 г. К. Фронделем [4] как безводный фосфат кальция Ca₃(PO₄)₂. Предположительно [5], формирование витлокита обусловлено гидротермальными процессами в гранитовом пегматите. На основании его химического анализа формула была установлена как 21(Ca,Mg,Fe)₃(PO₄)₂, с соотношением Ca:Mg:Fe = 846:63:49 [4]. При этом наблюдалась небольшая потеря массы при нагревании

(140 °C), которую сочли несущественной при исследовании. Позже [5], К. Фрондель пришел к выводу, что витлокит и синтетический $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ идентичны, поскольку имеют схожие рентгенограммы и оптические константы, но не являются полными аналогами. Так, началась цепочка событий, изучающая взаимосвязь между составом и структурой фосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также изоструктурным ему веществам и минералам.

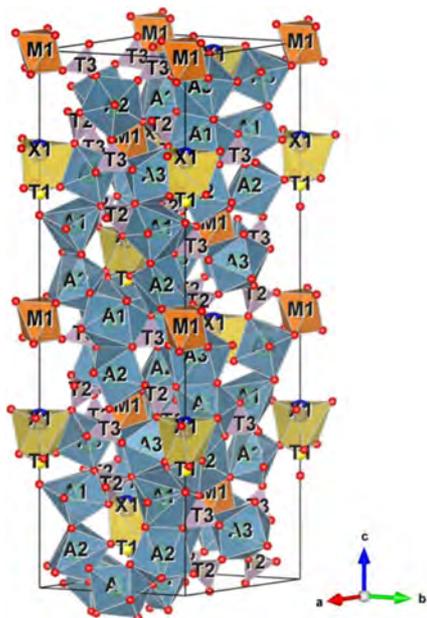


Рис. 1. Схематичный вид проекции кристаллической структуры церита вдоль оси c .

Рис. 2. Фотография минерала витлокит.

Дифрактограмма витлокита соотносится с ПГ $R3c$ или $R\bar{3}c$. Было показано [4], что нет свидетельств в пользу выбора ПГ с более низкой симметрией. Открытие наличия пьезоэлектрического эффекта в витлоките позволило сделать вывод о ПГ [6], как нецентросимметричной ($R3c$). Далее (1974 г.) [7], был синтетически получен и изучен магниевый витлокит ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$), и показано, что он имеет схожее с $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ строение. Наконец, было установлено, что минерал витлокит не является ни $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, ни $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а имеет промежуточный состав, и его можно было отличить от синтетических представителей путем тщательного анализа методом порошковой рентгеновской дифракции [8]. Так, в 1975 г. структура витлокита была переуточнена [8], и определен химический состав как $\text{Ca}_{18.19}(\text{Mg}_{1.17}, \text{Fe}_{0.83})\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$. Образец минерала витлокит представлен на Рис. 2.

Витлокит, не имеет близких родственников ни среди безводных, ни среди водных минералов типа $\text{A}_3\text{X}_2\text{O}_8$. Так, минерал графтонит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ подобен химически, однако имеет моноклинную кристаллическую ячейку, кариинит $(\text{Na}, \text{Pb})(\text{Ca}, \text{Na})\text{CaMn}^{2+}_2(\text{AsO}_4)_3$ также имеет моноклинную кристаллическую решетку, но принадлежит к супергруппе аллюодита и т.д.

2.3. Строение фаз со структурой витлокит

Как было указано в параграфе ранее, минерал витлокит имеет формулу $\text{Ca}_{18.19}(\text{Mg}_{1.17}, \text{Fe}_{0.83})\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$, а изоструктурный фосфат кальция β -ТСП – $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Структура построена из пяти неэквивалентных катионных позиций, которые принято обозначать $M1$ – $M5$. Проекция структуры приведена на (Рис. 3а). Позиции $M1$ – $M3$ имеют КЧ равное 8, в то время как позиция $M5$ в своей координации имеет 6 атомов кислорода (Рис. 4, Рис. 5). Позиции $M1$ – $M3$ являются полностью заселенными катионами кальция, а $M5$ – катионами магния и железа. На данный момент не существует достоверных данных о возможности существования вакансий в данных позициях структуры, как и анионных вакансий. Интересным является факт существования позиции с переменной заселенностью (a_i) $M4$. Ее окружение имеет КЧ = 6 и характеризуется сильным искажением, так, что его невозможно отнести к октаэдрическому. В некоторых работах [9] окружением данной позиции считают лишь лежащие в плоскости позиции три атома кислорода (Рис. 4). Заселенность позиции (a_i) $M4$ варьируется от 0 до 1. В витлоките a_i составляет 0.5. Возможность вариации химического состава минералов группы витлокита и синтетических аналогов обусловлена именно возможностью компенсации заряда посредством данной позиции.

В структуре на оси третьего порядка c имеется незаполненный вакантный участок. В ранних работах, данный участок был назван позицией $M6$. Однако, ввиду отсутствия представителей семейства, где бы наблюдалось хотя бы ее частичное заполнение, обозначение этой позиции было опущено.

С точки зрения слоев, структура построена из колонок 2-х типов: колонка типа A , расположенная на оси 3-го порядка, и колонка типа B . Данные колонки чередуются, и каждая A колонка окружена 6-ю колонками B (Рис. 3а). Позиции $-\text{P1O}_4 \cdots \text{M4} \cdots \text{M5}$ составляют колонку A , а позиции $-\text{P3O}_4 - \text{P2O}_4 \cdots \text{M1} \cdots \text{M3} \cdots \text{M2}$ – колонку B (Рис. 3б).

Как указывалось ранее, окружение позиции $M4$ имеет необычную координацию. Данная позиция окружена 3-мя ближайшими атомами кислорода (Рис. 4), расположенными в одной плоскости с атомом металла. Длины связей M – O в данной плоскости порядка 2.532 Å, а остальные – достаточно удаленные от 3.251(1) Å (Рис. 5), что в [9] объяснялось правилом Полинга [10] из-за отталкивания атомов Са и Р. Позиция $M4$ расположена на оси c и гранецентрирована по направлению к тетраэдру P1O_4 . Это создает межатомное электростатическое отталкивание между $M4$ – O , которое ослабляет валентную связь и снижает устойчивость структуры.

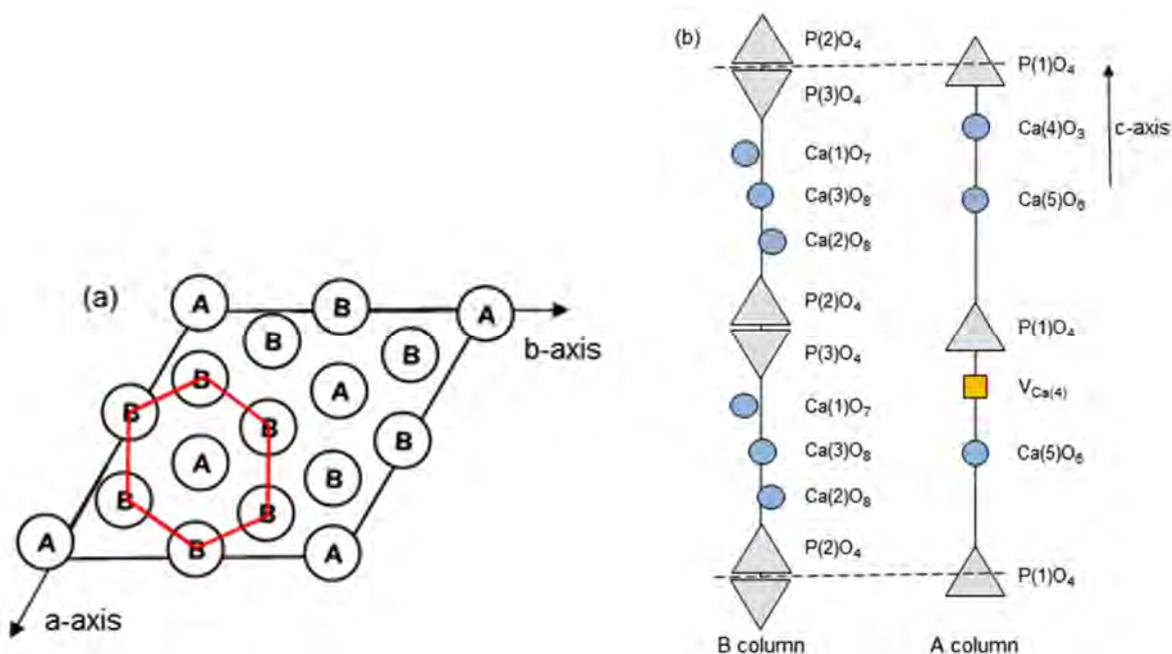


Рис. 3. Схематичный вид проекции структуры β -ТСР (ПГ $R3c$) в плоскости (001) (а) и вдоль оси c (b). Фосфорные тетраэдры – серые треугольники, кальциевые полиэдры – голубые круги, вакансии – желтые квадраты [11].

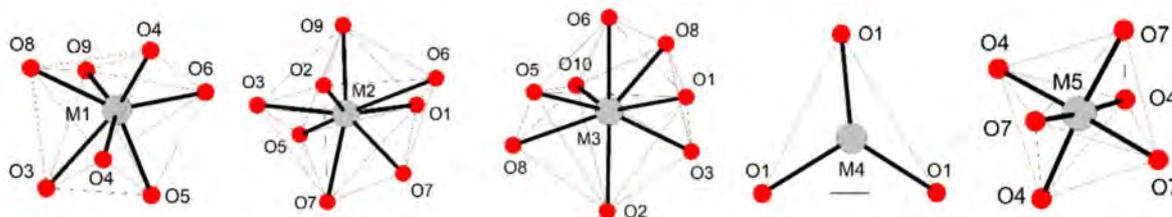


Рис. 4. Координационное окружение позиций $M1$ – $M5$ в структуре β -ТСР [12].

Симметрия, большое количество катионных позиций и стехиометрические соображения требуют, чтобы в структуре имелись катионные вакансии. Уточнения заселенности убедительно показали [9], что вакансии можно считать находящимися только в позиции $M4$. Частичная заселенность этой позиции соответствует расстояниям Ca–O, все из которых превышают нормальные значения порядка ~ 2.4 Å. Изотропные параметры атомного смещения (U_{iso}) для позиции $M4$ показали значения 0.014 Å² перпендикулярно c и 0.28 Å² вдоль оси c [9]. Значение $U_{iso} = 0.28$ Å² свидетельствует о том, что позиция $M4$ слегка разупорядочена вдоль оси c и/или слабо связана [9]. Тот факт, что разупорядочение структуры должно касаться именно позиции $M4$, а не какой-либо другой, согласуется с тем фактом, что $M4$ координируется с тетраэдрами PO_4 (Рис. 5) в конфигурации, которая, вероятно, нестабильна по отношению к другим. Как упоминалось ранее, нестабильность возникает из-за отталкивания $Ca4 \dots P1$ и из-за небольшого числа координированных атомов кислорода в $M4$ ($M4O_6$, или даже $M4O_3$, согласно некоторым источникам). Следовательно, $M4$ подвергается меньшему общему связыванию, что подтверждается значениями параметров изотропного смещения для позиции $M4$ [9].

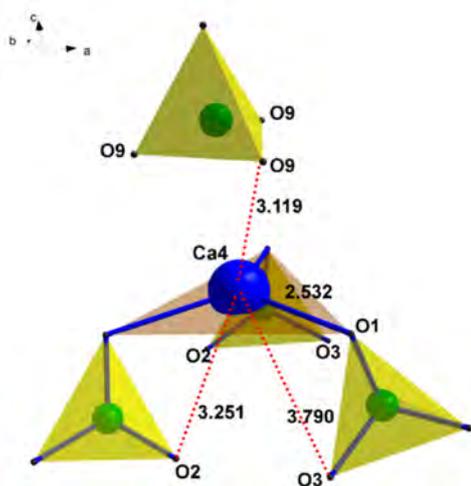


Рис. 5. Окружение позиции $M4$ в структуре β -ТСП.

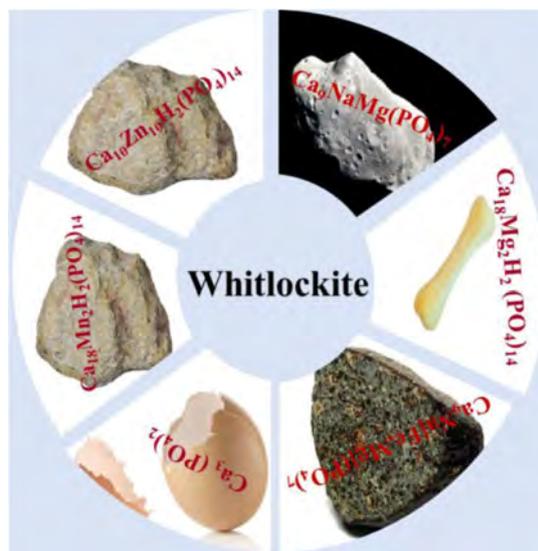


Рис. 6. Представители семейства минерала витлокит [13].

Стоит отметить, что уточнение заселенности позиции $M4$ и до настоящего времени представляет интерес. В работе [14] Yashima et al. (2003 г.) было сообщено о трудностях в уточнении структуры β -ТСП по данным нейтронной порошковой дифракции. Заселенности пяти позиций кальция сначала свободно уточнялись, в то время как U_{iso} (тепловые параметры $B(\text{Å}^2)$ в оригинальной работе) были зафиксированы равными для всех позиций. Данные свободного уточнения приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Заселенность позиций структуры β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по данным [14].

Позиция	Координация	Позиция Вайкофа	Заселенность ^а	Заселенность ^б	Тепловой параметр $B(\text{Å}^2)$
Ca1	CaO_7	$18b$	0.96	1.0	0.38
Ca2	CaO_8	$18b$	1.02	1.0	0.27
Ca3	CaO_8	$18b$	0.92	1.0	0.76*
Ca4	CaO_3	$6a$	0.36	0.43	2.0
Ca5	CaO_6	$6a$	1.11	1.0	0.76*

(^а) первоначальное уточнение, (^б) финальное уточнение, (*) тепловые параметры были зафиксированы равными.

Тем не менее, наблюдалась трудности с конвергенцией при применении такого подхода к уточнению, и при окончательном уточнении были сделаны ограничения на U_{iso} так, что заселенности позиций $M1$ – $M3$ и $M5$ были зафиксированы равными $a_i = 1$ (Таблица 2), а изотропные параметры атомного смещения были свободно уточнены наряду со свободным уточнением $a_i(M4)$. Такая модель привела к расчетной заселенности $a_i(M4) = 0.43(4)$ [14], т. е. к ее частичной занятости. Так как значение $a_i(M4) < 0.5$, то этот факт ввел дисбаланс заряда в уточненную химическую формулу и несоответствия между экспериментальными рентгеновскими дифракционными данными и уточненной структурой β -ТСП [14]. Поскольку точное распределение ионов кальция в кристаллической структуре β -ТСП до настоящего момента оставалось необъяснимым в результате

экспериментального определения, были также проведены различные теоретические исследования с мотивацией для описания позиции $M4$ структуры β -ТСР.

Частичная заселенность позиции $M4$ оказалась интересна и важна для понимания и оценки дефектов кристаллической структуры. β -ТСР не является проводником по катионам Ca^{2+} при комнатной температуре, поэтому, маловероятно, что статистическое заселение позиции $M4$ обеспечивается мигрирующими ионами Ca^{2+} . В работе [15] были сделаны предположения:

- (i) позиции $M4$ заняты случайным образом (т. е. вероятность нахождения атома Ca в позиции не зависит от заселенности соседних позиций);
- (ii) наблюдаемая частичная заселенность является признаком суперячейки более низкой симметрии;
- (iii) существует локальный порядок: вероятность обнаружения атома Ca не зависит от заселенности соседних позиций, но это не распространяется на дальний порядок.

Учитывая частичную заселенность $M4$, согласно [15], для одной элементарной ячейки существует три принципиально различных способа (Рис. 7) для ионов Ca^{2+} занять шесть возможных позиций $M4$ в каждой элементарной ячейке. В [15] эти конфигурации были классифицированы на три энергетически различные структуры: высокие (high energy configuration – HEC) (Рис. 7c), промежуточные (intermediate energy configuration – IEC) (Рис. 7a) и низкоэнергетические конфигурации (low energy configuration – LEC) (Рис. 7b). Было показано, что LEC конфигурация соответствует наибольшему возможному расстоянию между атомами в позиции $M4$, и они разделены между собой на 13.8 Å (Рис. 7b). Конфигурационная модель LEC в [15] остается предполагаемой для более сложных моделирований, например, для структур с замещениями. Тем не менее, такое расположение позиций $M4$ не соответствует определенной экспериментально структуре, поскольку, если $M4$ были бы заняты на 50% полностью упорядоченным образом, это систематическая заселенность будет описана альтернативной кристаллической структурой. Это, в свою очередь, предполагает, что фактическая заселенность $M4$ не является ни полностью случайной, ни полностью систематической.

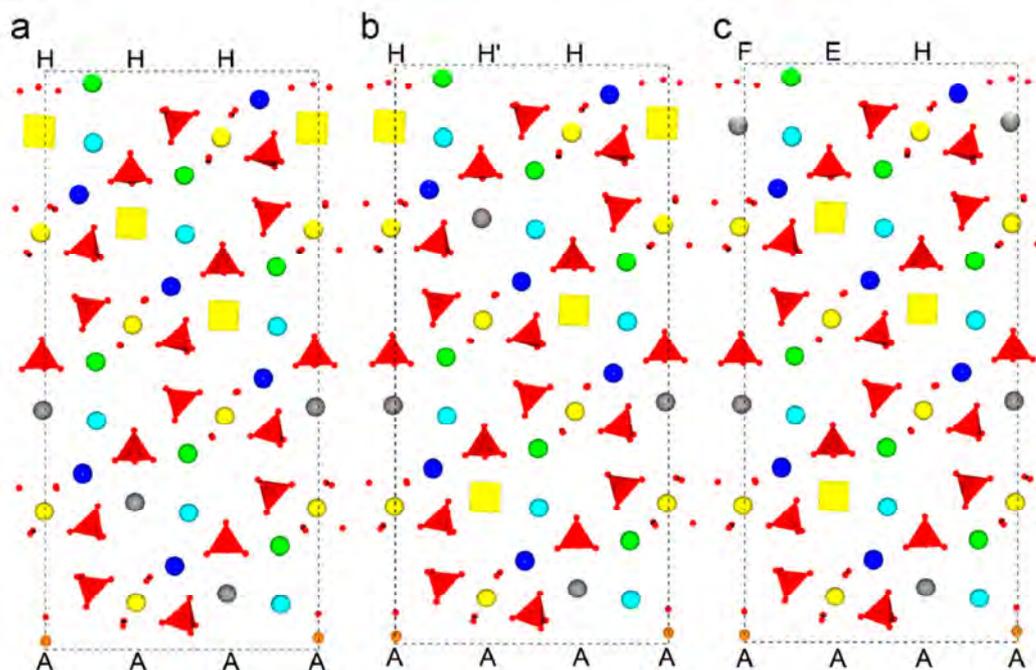


Рис. 7. Серия схематичных проекций β -ТСП вдоль $(1\bar{1}20)$. Модель ИЕС – заселенные позиции $M4$ (серые сферы) и вакантные позиции $M4$ (желтые квадраты). Позиции $M4$ занимают попеременно колонки A , каждая соседняя позиция $M4$ занята (а); Модель ЛЕС – $M4$ занимают попеременно вниз колонки A (b); Модель НЕС – $M4$ полностью заняты в одной колонке, а одна соседняя колонка пуста (с) [15].

В то время как ЛЕС конфигурация была идентифицирована как наиболее стабильная [15] на уровне одиночной элементарной ячейки, все же, было показано, что структура β -ТСП более сложна и может состоять из множества небольших доменов, образующихся в процессе синтеза [16]. Возможно, пока формируется структура β -ТСП, она может попадать в различные локальные энергетические минимумы, каждый из которых имеет определенные типы заполнения позиции $M4$. Однако, результаты моделирования [16] нельзя напрямую использовать для «управления» уточнением методом Ритвельда.

Отличие в строении витлокита, синтетического магниевого витлокита и β -Са₃(PO₄)₂.

Интересно отметить, что термин витлокит также применяется с точки зрения изучения биоактивных материалов, в частности, для остеопластики. *Костный витлокит* принято записывать как Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄. Он является вторым по массовому содержанию компонентов костной ткани человека [13]. Помимо этого, отложения *костного* витлокита возникают при физиологических или патологических состояниях [17]. Основные источники витлокитов различного происхождения приведены на Рис. 6. Синтетический *магниево-витлокит* имеет формулу Ca_{2.71}Mg_{0.29}(PO₄)₂ или Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄. Данное соединение принято обозначать как β -ТСМР. Так как WH в комбинации с апатитом являются компонентами костной ткани человека, то синтез таких веществ может стать основой для

создания костных имплантатов, что существенно расширяет область применения данных минералоподобных структур.

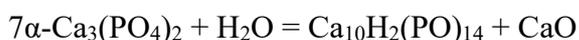
Рассмотрим отличие в строении минерала, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и костного витлокита. Формулы рассматриваемых соединений будут обозначены как:

- Синтетический фосфат кальция $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-ТСР}$);
- Костный витлокит $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (WH);
- Синтетический магниевый витлокит $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ($\beta\text{-ТСМР}$).

Колонка *B* остается неизменной в структурах $\beta\text{-ТСР}$ и WH . WH имеет сеть связанных полиэдров *M1–M3*, идущих параллельно оси *c*, разделенных тетраэдрами P_2O_4 и P_3O_4 . В то время как различия наблюдаются в колонке типа *A*. Например, при включении ионов Mg^{2+} в структуру $\beta\text{-ТСР}$ при синтезе $\beta\text{-ТСМР}$, ионы Mg^{2+} замещают кальций в позиции *M5* (Рис. 8b) [7]. После полного заполнения позиции *M5*, ионы Mg^{2+} могут входить в позицию *M4* [13]. В WH группы HPO_4^{2-} также включены в структуру, наряду с Mg^{2+} , в колонку типа *A* (Рис. 8b). Позиция *M5*, как указывалось ранее, имеет октаэдрическую координацию M_5O_6 (Рис. 4) и окружена 6-ю взаимосвязанными полиэдрами (Рис. 8b). Аналогичное окружение имеет группа HPO_4^{2-} (Рис. 8b). Данная колонка в WH имеет неполную заселенность ионами кальция в позиции *M4* и большее количество протонов, которые притягиваются к атомам кислорода вдоль оси *c*. Это притяжение считается ответственным за формирование искаженной ромбоэдрической структуры WH [7].

WH образует кристаллическую структуру, достаточно стабильную для осаждения без необходимости высокотемпературного спекания. Так как $\beta\text{-ТСР}$ и WH имеют сходные дифрактограммы и их соотношения между катионной и анионной частью аналогичны, то некоторые исследователи ранее путались в различении фаз $\beta\text{-ТСР}$ и WH и использовали эти термины взаимозаменяемо. Несмотря на то, что структуры сильно схожи, их можно различить за счет наличия групп HPO_4^{2-} методом ИК-спектроскопии [18,19]. Также, снижение массы при нагревании WH связана с дегидратацией и потерей групп HPO_4^{2-} [7]. Можно подвести итог, что минерал витлокит и *костный витлокит* отличаются от синтетических аналогов наличием HPO_4^{2-} группы.

Таким образом, при нагревании можно наблюдать трансформацию $\text{WH} \rightarrow \beta\text{-ТСМР}$. $\beta\text{-ТСР}$ – это высокотемпературная фаза, которая не может быть образована при температуре $\sim 37^\circ\text{C}$ (то есть в среде организма), в отличие от WH . Напротив, WH существует в биологических системах. Также, было показано, что получение водородсодержащего фосфата $\beta\text{-ТСР}$ с формулой $\text{Ca}_{20}\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, невозможно. Попытки реализовать гипотетическую реакцию



оказались не успешными [20].

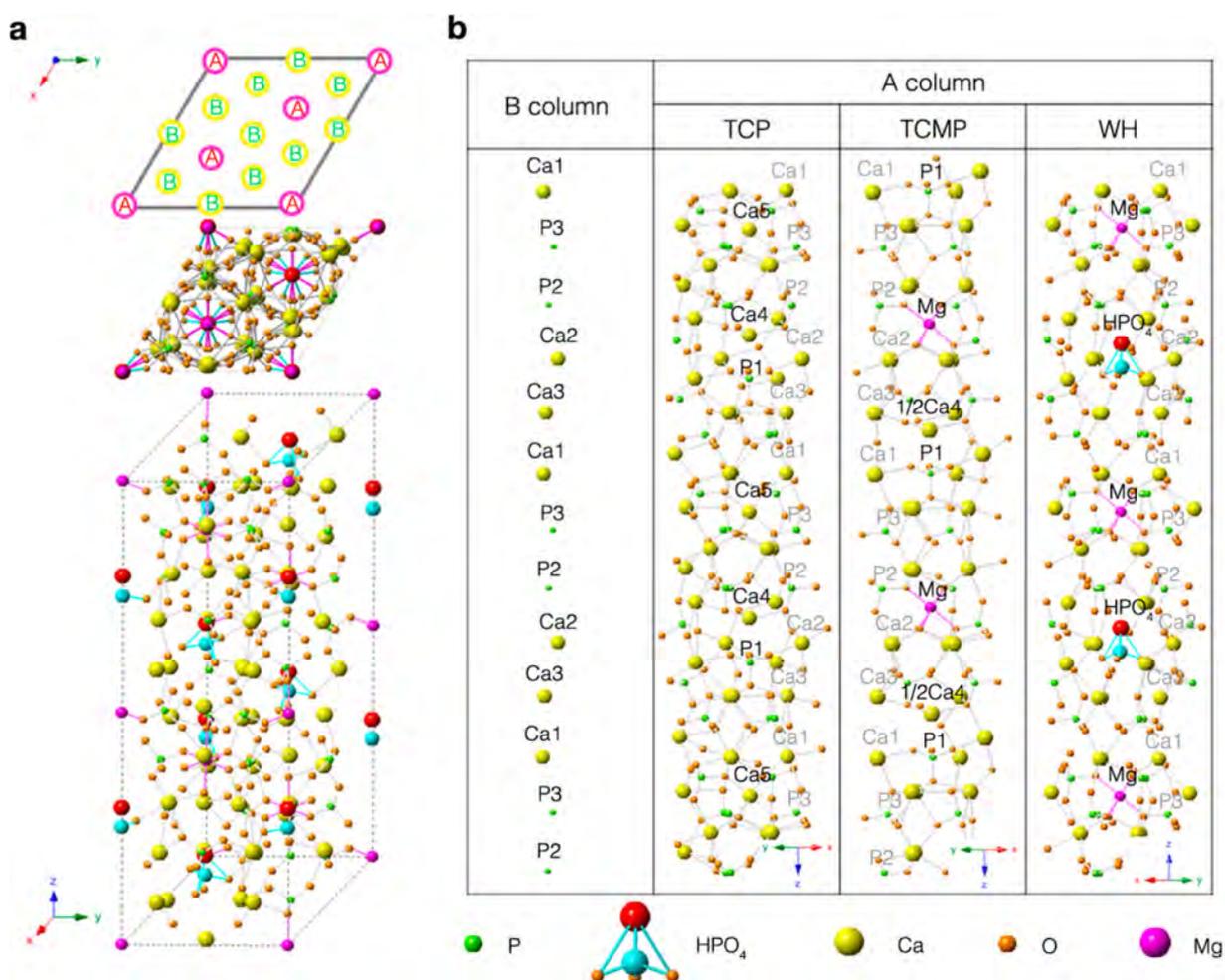
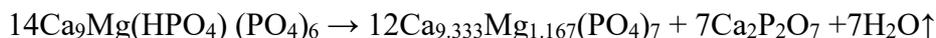
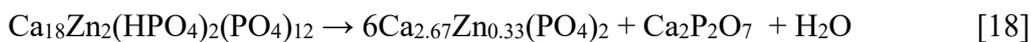


Рис. 8. Элементарная ячейка витлокита (WH) и ее проекция xy и вдоль оси c (а). Сравнение различий в колонке A между β -TCP, $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (β -TCMP) и витлокитом (WH) [13].

В современных работах осуществляются попытки получить водородсодержащие витлокиты путем осаждения из водных растворов [13,18]. Присутствие HPO_4^{2-} групп, согласно литературным данным, доказывается методом ИК по наличию дополнительной полосы колебаний в областях $2905, 918, 865 \text{ см}^{-1}$ [21,22]. Следует отметить, что, по-видимому, водородсодержащие витлокиты возможно получить только в случае замещения в $M5$ позиции на ион меньшего, по сравнению с кальцием, радиуса. Объяснение данного факта будет дано далее. В работах были получены магний и цинк-содержащие витлокиты $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ [13] и $\text{Ca}_x\text{Zn}_y(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ [18], соответственно. В случае $\text{Ca}_x\text{Zn}_y(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ [18] возможна вариация по соотношению $\text{Ca}:\text{Zn}$.

На ИК спектрах Mg- и Zn-содержащих WH присутствуют полосы в области от 930 до 1200 см^{-1} (Рис. 9 и Рис. 10), которые соответствуют фосфатным валентным модам ν_3 и ν_1 . Полосы в области $500\text{--}640 \text{ см}^{-1}$ также характерны для фосфатных групп и приписываются модам ν_2 и ν_4 . В работах [13,18] в области $916\text{--}919 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 9 и Рис. 10) наблюдаются полосы, которые можно отнести к колебаниям HPO_4^{2-} группы. Также было показано, что при нагревании образца $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ от комнатной температуры до $800 \text{ }^\circ\text{C}$

наблюдается снижение интенсивности данной полосы (Рис. 10), что соответствует реакциям дегидратации согласно уравнениям:



и возникновению пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, что в [18] также подтверждается данными РФА и ИК (Рис. 11).

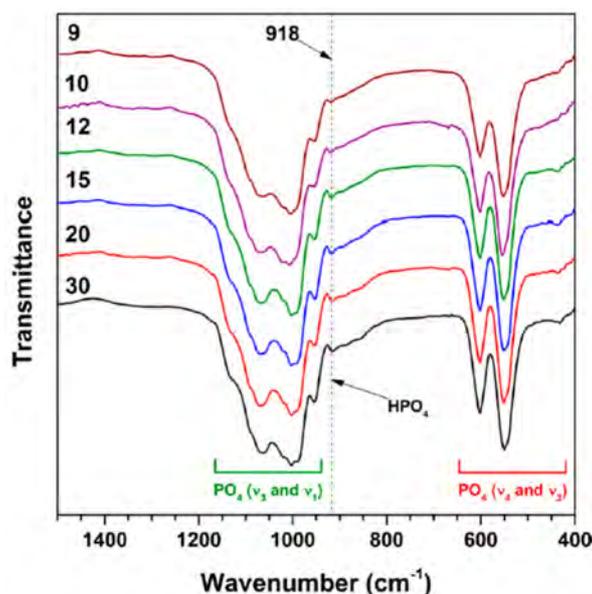


Рис. 9. ИК спектры $\text{Ca}_x\text{Zn}_y(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ с различным соотношением Ca:Zn [18].

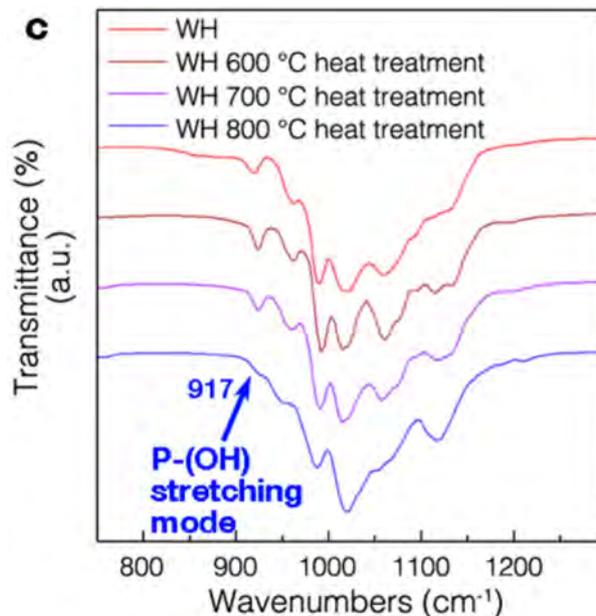


Рис. 10. Анализ ИК-спектров, демонстрирующий снижение интенсивности полосы связи P–O–H в $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ при возрастании температуры термической обработки [13].

Стабилизация структуры ионами магния

Результаты стабилизирующего действия ионов магния на кристаллическую структуру витлокита были получены в работе [23]. Показано, что введение магния в позицию $M5$ оказывает стабилизирующее действие, в соответствии с законом Вегарда. Как указывалось ранее, межатомное электростатическое отталкивание между $M4$ –O ослабляет валентную связь и, некоторым образом, снижает устойчивость структуры. Однако полное замещение в позиции $M5$ на магний увеличивает длину межатомных расстояний $M4$ –O. В результате чего межатомное отталкивание уменьшается, а полученная кристаллическая структура обладает высокой стабильностью как в условиях окружающей среды, так и при условиях кислых сред.

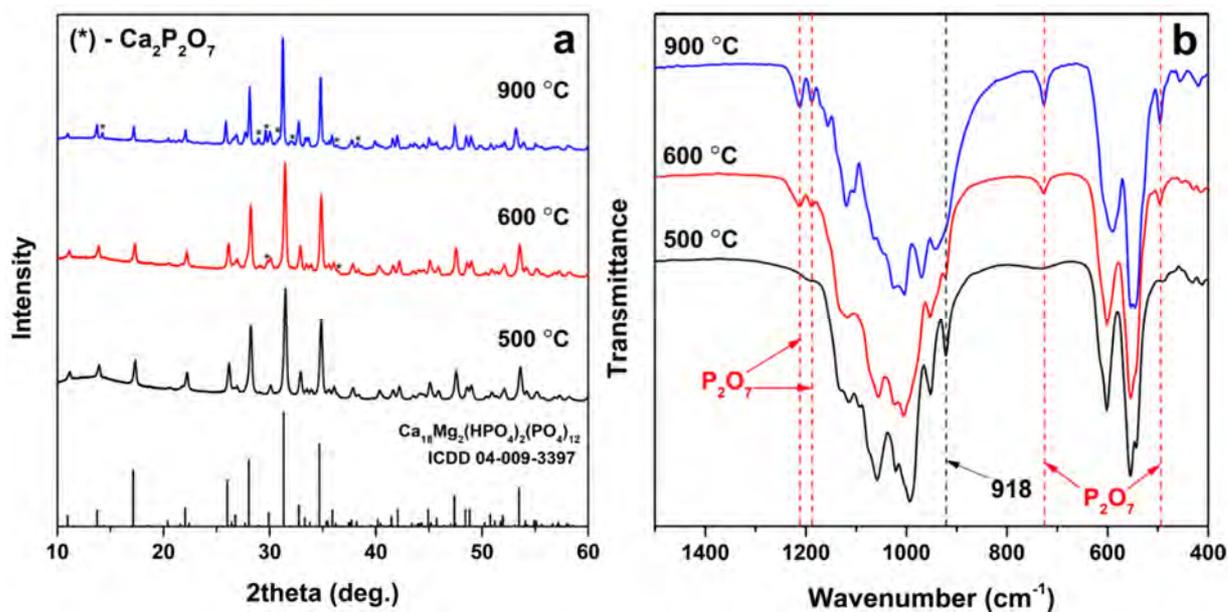


Рис. 11. Данные РФА (а) и ИК (b) для фосфата $\text{Ca}_{18}\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ при нагревании до температур 500, 600, 900 °С [18].

Некоторые другие двухзарядные и трехзарядные металлы также способны замещать ионы кальция в позиции $M5$ [24] (Рис. 12) и стабилизировать кристаллическую структуру ввиду небольшого размера катиона и высокой плотности заряда. Такое замещение искажает структуру и превращает исходный фосфат в различные катион-замещенные аналоги. Средние межатомные расстояния $\langle M4-O \rangle$ и $\langle M5-O \rangle$ в $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ составляют 2.057–2.077 и 2.067 Å, соответственно, что отличается от других водородсодержащих витлокитов [24].

В структуру витлокита могут быть введены ионы переходных элементов, такие как $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , что открывает возможности для получения материалов с магнитными или антибактериальными свойствами. Более того, некоторые природные фосфаты показали в своей структуре присутствие переходных элементов, например минерал дейнекоит $\text{Ca}_9\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_7$, открытый в 2022 г. [25], названный в честь автора диссертационной работы.

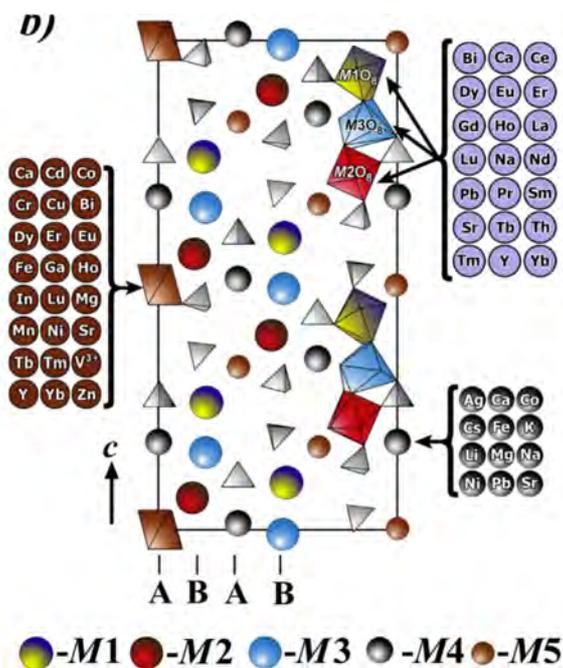


Рис. 12. Обзор распределения катионов по позициям $M1-M5$ структуры β -ТСР [24].

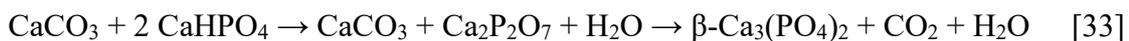
2.4. Методы синтеза веществ по структуре β -ТСР

В современной мировой литературе активно изучается введение в структуру β -ТСР различных ионов и свойства получаемых фаз, которые зависят от типа вводимого иона. Так, можно добиться антибактериальной активности при испытаниях *in vitro/in vivo*, люминесцентных свойств, процессов передачи энергии, магнитных свойств. Однако, зачастую, в таких работах исследователи имеют дело с мультифазными образцами, что осложняет понимание роли вводимых ионов в проявляемых свойствах. В связи с этим, важным представляется понимание процессов синтеза и внедрения ионов в структуру β -ТСР, определение областей существования твердых растворов и свойств. Были показаны новые перспективные свойства, например, возможность применения в качестве контрастных агентов для МРТ диагностики. Такие исследования открывают новые возможности в области неорганического материаловедения для медицинских применения и могут значительно улучшить качество существующих материалов. Следующий раздел посвящен методам синтеза.

2.4.1. Твердофазный метод

Соединения на основе β -ТСР могут быть получены методом твердофазного синтеза при высоких температурах (1000–1500 °С и более [26], в зависимости от типа вводимых ионов). В качестве источника ионов кальция могут быть использованы фазы, такие как CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [27] или гидроксилapatит [28,29]. В качестве источника фосфора используются дикальциевый фосфат CaHPO_4 [28,30], дикальциевый фосфат дигидрат

CaHPO₄·2H₂O [31], пирофосфат кальция Ca₂P₂O₇, фосфат аммония (NH₄)₂HPO₄ или дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄ [32].



Для получения фазово-чистого соединения со структурой β-ТСП, необходимо тщательно гомогенизировать исходные материалы. Если компоненты распределены неоднородно, могут появиться примесные фазы, такие как апатит в областях, насыщенных кальцием или пирофосфат Ca₂P₂O₇ в областях богатых фосфат-ионами [33]. Для предотвращения появления нежелательных фаз проводится предварительный отжиг (300 или 500 °С при медленной скорости нагрева) и гомогенизация [30]. Целесообразно использовать исходные материалы, имеющее состав, близкий к β-ТСП (мольное соотношение Ca/P = 1.50), например, дикальцийфосфат CaHPO₄ (Ca/P = 1.00) или гидроксипатит (Ca/P = 1.67). Тем не менее, в качестве реагентов более доступны карбонат кальция CaCO₃ (Ca/P = ∞) или фосфаты аммония (Ca/P = 0.00). При использовании фосфатов аммония во время проведения твердофазной реакции происходит их плавление [34] в области температур 150–220 °С, преимущественно, на начальном этапе синтеза, и при 190 °С ведет к появлению кислой жидкой фазы, которая, взаимодействуя с CaCO₃ до 250 °С, приводит к формированию аморфного фосфата кальция [34] (Рис. 13). Такой метод синтеза, зачастую, приводит к сильно агломерированному продукту на основе β-ТСП. Кроме того, пары аммиака обладают высокой коррозионной активностью, и могут вызвать повреждение оборудования и лабораторной посуды. При повышении температуры выше 1200 °С происходит образование α-ТСП [26,34] (Рис. 13).

Время и температура финального отжига зависят от типа введенных катионов в структуру. Показано, что ионы с бóльшим ионным радиусом, как правило, требуют меньшей температуры [35,36]. В данной диссертационной работе и других работах лаборатории была разработана оптимальная методика твердофазного синтеза фосфатов, которая позволяет получить продукт максимальной чистоты.

Общая схема такой методики представлена ниже. Следует отметить, что первая стадия синтеза всегда проводится при достаточно низкой температуре с долгим выходом на температуру. Это необходимо для постепенного удаления газообразных продуктов реакции и для избежания вспенивания реакционной смеси за счет активного выделения газов, что может вести к потерям вещества при синтезе. На второй стадии процесса разлагается CaCO₃ и образуется пирофосфат кальция Ca₂P₂O₇, согласно [34]. Третья стадия является финальной. Отметим, что выход на температуру в 3-й стадии лимитируется лишь нагревательными элементами печи и целесообразностью быстрого нагрева.

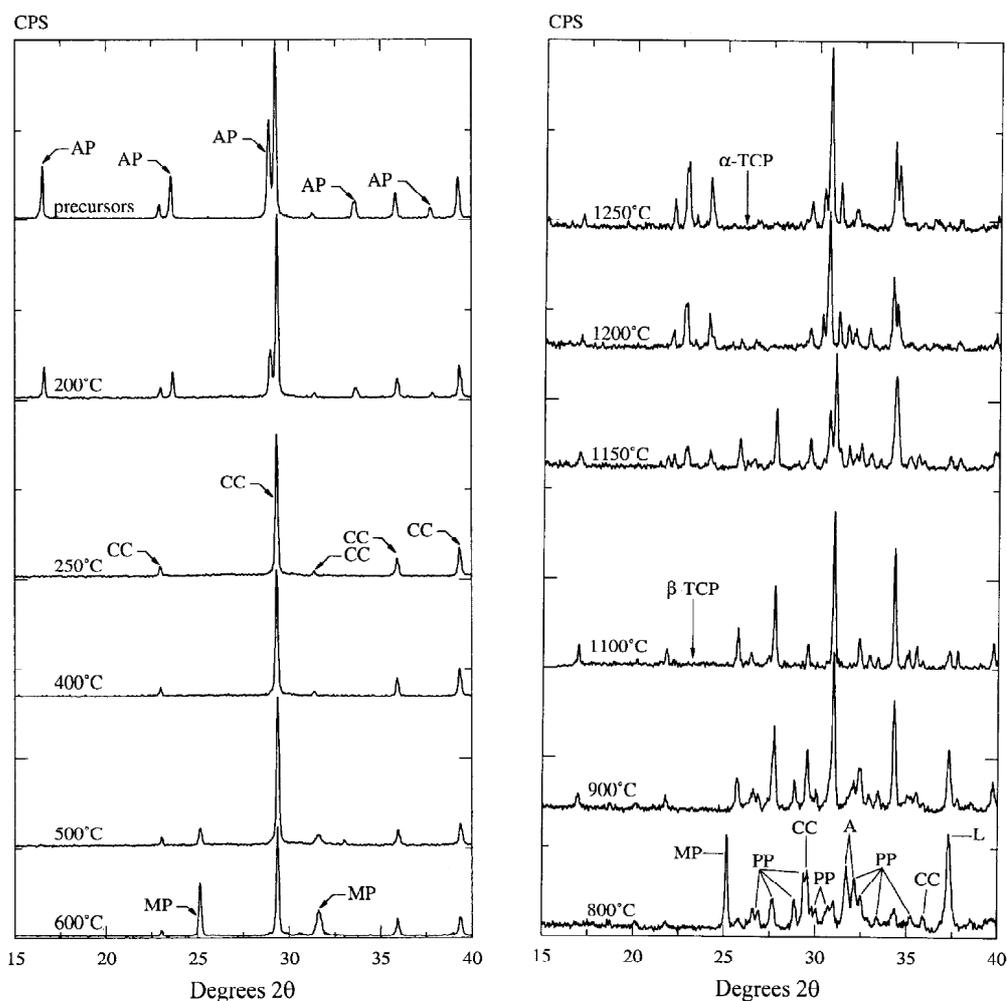


Рис. 13. Последовательное изменение дифрактограмм с ростом температуры при синтезе фосфатов кальция (β - и α -фазы) из CaCO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Обозначения: AP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), CC (CaCO_3), MP ($\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$), PP ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), A ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), L (CaO) [34].

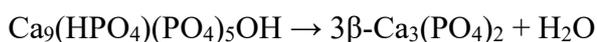
Стадия	Температура, °C	Время выхода на температуру, часы	Время выдержки	Примечание
1	400–500 °C	6–10 ч	10 ч	Удаление H_2O , NH_3
2	900 °C	5–6 ч	12 ч	Разложение CaCO_3
3	900–1100 °C	5 ч	24–48 ч	

2.4.2. Метод осаждения

Метод осаждения может быть использован как в водных растворах, так и в некоторых органических растворителях. Преимущества такого метода синтеза заключаются в том, что исходные реагенты оказываются смешаны на молекулярном уровне с самых ранних стадий процесса синтеза. При осаждении из водных растворов в качестве исходных реагентов используются растворимые соли кальция (и/или металлов, если проводится синтез замещенных β -TCP) при добавлении водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ для поддержания pH в

районе 5.6. Осаждение ведут при постоянном перемешивании при относительно невысоких температурах, порядка 75 °С. Важно, что при более высоких значениях рН будет происходить осаждение фазы гидроксилapatита.

Ранее предполагалось, что β-ТСР не может быть получен непосредственно методом осаждения, а реакция проходила через осаждение кальций-дефицитного ГАП ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH}$), который по своей структуре не отличается от ГАП, но имеет такое же соотношение Са:Р как и β-ТСР (3:2) [37]. Далее, формирование β-ТСР требует дальнейшего прокаливания соединения ГАП при температурах выше 700–800 °С. При этом происходит потеря молекулы воды, согласно уравнению [26]:



Однако, в более поздних работах было показано, что возможно прямое осаждение β-ТСР без прокаливания при высоких температурах, при обязательном введении иона малого радиуса в структуру Mg^{2+} [13] или Zn^{2+} [18]. В настоящий момент, осаждение с прокаливанием относят к методу термической конверсии (см. далее). Схематичное представление синтеза методом осаждения приведено на Рис. 14.

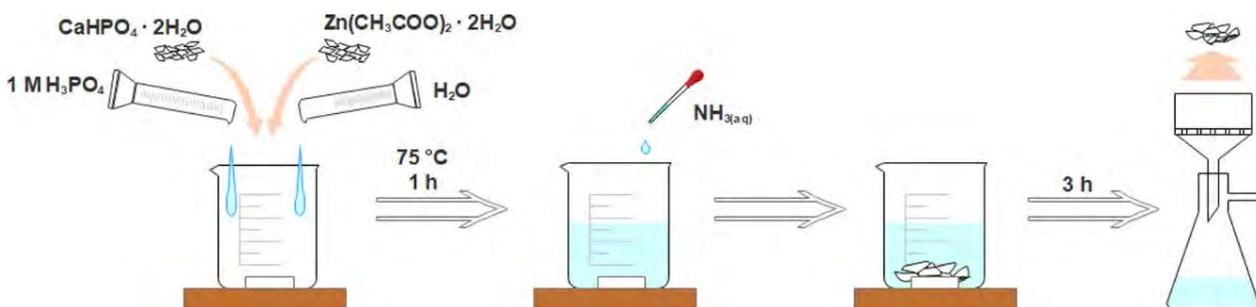


Рис. 14. Схематичный синтез Zn-замещенного β-ТСР методом осаждения [18].

Осаждение ведется в течение нескольких часов, после чего реакционную смесь фильтруют на вакуумной воронке от маточного раствора, промывают дистиллированной водой и сушат при температуре до 100 °С в течение необходимого времени. Высушенный твердый остаток представляет собой фазу β-ТСР. Дальнейшей термической обработки не требуется.

Существуют работы, посвященные осаждению в среде органических растворителей. Так, например, использование этиленгликоля [38] позволило получить водородсодержащий β-ТСР (без введения Mg^{2+} или Zn^{2+}) именно за счет присутствия органического растворителя. Обозначим его как Н-β-ТСР. Методом ИК было доказано [38] присутствие HPO_4^{2-} групп в полученных веществах. Найденные соотношения Са:Р в [38] составили (1.443 ± 0.003) , что в действительности близко к рассчитанному теоретически в $\text{Ca}_{20}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$ соотношению Са:Р = 20:14 = 1.427. До настоящего момента, не вполне достоверно, что все осаждаемые частицы имеют одинаковый химический состав, так как в

[39] было показано, что монокристаллы, полученные соответствующей техникой в этиленгликоле, имеют различные свойства на поверхности и внутри кристаллов.

В [39] в качестве исходных реагентов использовались растворы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 50 мл этиленгликоля. Суспензия нагревалась до $150\text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. В отдельном стакане смешивались необходимые количества Na_2HPO_4 (в качестве источника фосфора) и NaOH также с этиленгликолем. Раствор, содержащий фосфат, прикапывали к кальций-содержащему, рН доводился посредством прикапывания NaOH до значения 9.5 [40], а итоговый раствор выдерживался при температурах $90\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ не менее 90 мин с последующим охлаждением на воздухе. Далее, раствор центрифугировали, промывали этанолом, дистиллированной водой и высушивали в вакууме при $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Помимо этиленгликоля в качестве органических растворителей могут быть использованы метанол [41], тетрагидрофуран [42], этилпропионат [43]. Оптимизация и масштабирование синтеза методом осаждения могут быть достигнуты путем изменения следующих параметров [40]:

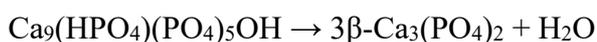
- (i) увеличение производительности за счет увеличения объема реагентов или общей концентрации прекурсоров;
- (ii) упрощение процедуры синтеза за счет увеличения скорости добавления прекурсора фосфат-иона или за счет снижения температуры синтеза ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$;
- (iii) влияние на состав, размер и форму осажденных частиц посредством рН раствора (от 4 до 10), концентрацией прекурсоров или температурой реакции (от 90 до $170\text{ }^\circ\text{C}$). Так как скорость реакции уменьшается при понижении температуры, время реакции увеличивается (например, с 1.5 ч до 24 ч).

2.4.3. Термическая конверсия

Метод термической конверсии аморфного фосфата кальция [44] или кальций-дефицитного ГАП ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)\text{OH}$) [45] при температуре выше $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ также используется для синтеза β -ТСП. Тут стоит отметить, что термическая обработка исключает возможность формирования водородсодержащих фаз $\text{H-}\beta$ -ТСП. Первым этапом такого синтеза является осаждение фосфатов, используя различные варианты источников кальция и фосфора, например, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_3PO_4 . Поддержание рН производится путем добавления раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$. Первичное взаимодействие происходит, согласно уравнению:



Финальная конверсия происходит согласно реакции при температуре порядка $800\text{ }^\circ\text{C}$:



В работе [37] было показано, что в водных растворах (в отсутствие стабилизирующих ионов, например Mg^{2+} или Zn^{2+}) осаждается аморфный фосфат кальция, и только после термической конверсии наблюдается формирование фазы β -ТСП (Рис. 15). Получаемый продукт более гомогенный, по сравнению с методом твердофазного синтеза (см. раздел 2.4.1.).

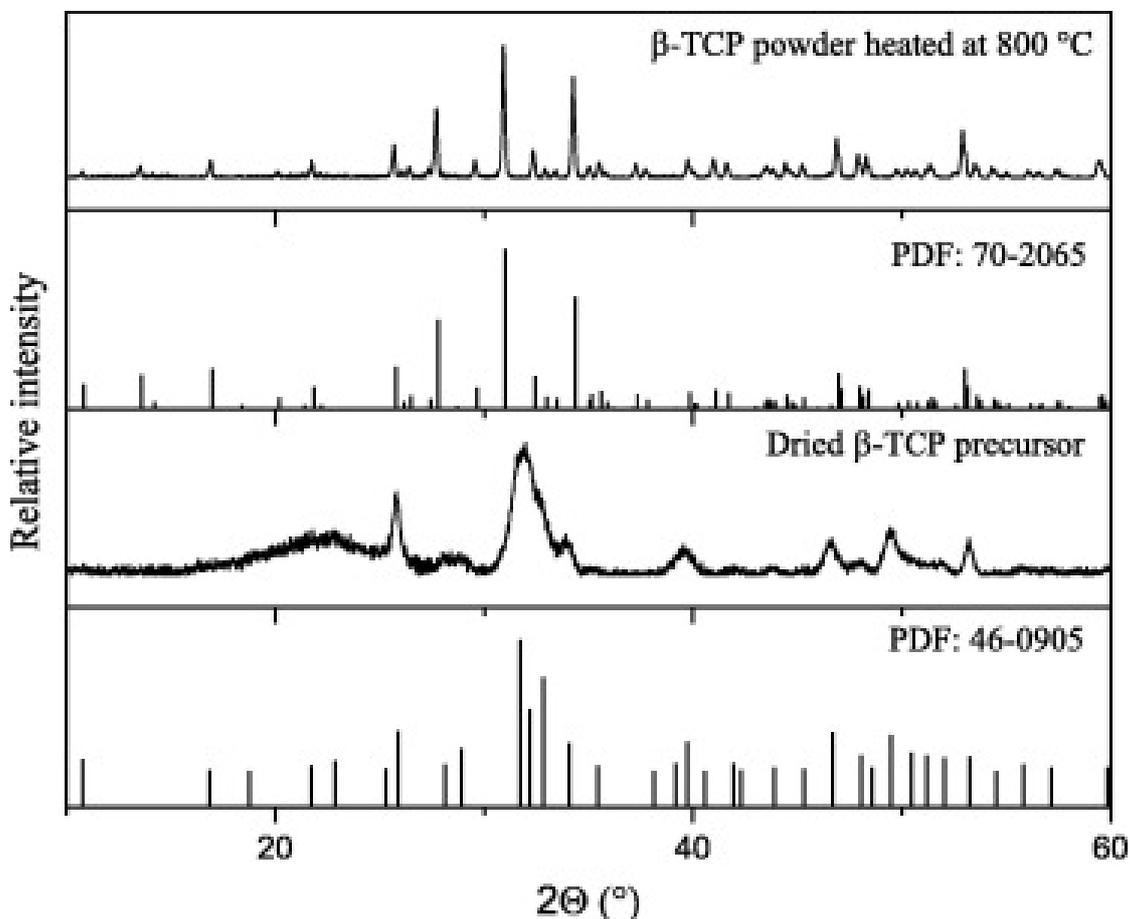


Рис. 15. Дифрактограммы высушенного прекурсора после осаждения и продукт реакции термической конверсии. Штрих-дифрактограммы представляют собой карточки фаз ГАП (46-0905) и β -ТСП (70-2065) [37].

2.4.4. Золь-гель метод (метод Печини)

Для синтеза методом золь-гель в качестве источников ионов кальция и фосфора, как правило, берутся $CaCO_3$ и $NH_4H_2PO_4$, соответственно. При введении дополнительных ионов могут использоваться карбонаты, либо оксиды. Далее, навески реагентов растворяют в подходящем минимальном количестве HNO_3 при непрерывном перемешивании и нагревании (порядка 75 °C). После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляется необходимое количество лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ для образования золя. Концентрацию $C_6H_8O_7$ подбирают таким образом, чтобы количество молей лимонной кислоты было в 2 раза больше по сравнению с суммой ионов металлов, т. е. $c(C_6H_8O_7): c(\Sigma Me \text{ ионы}) = 2:1$. Образование золя занимает порядка 2 часов. В некоторых

случаях, к раствору нитратов и лимонной кислоты добавляется $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ до $\text{pH} \approx 7$ для ускоренного образования золя. Далее, золь высушивается при температуре порядка 120°C в течение 24 ч [46], после чего высушенный гель отжигается в печи при высокой температуре (1000°C) для удаления органических компонентов при медленном нагревании. Как правило, такая схема синтеза является универсальной.

Имеются и некоторые другие подходы к синтезу методом золь-геля. Так, в [47] в качестве источников ионов кальция и фосфора брали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 , соответственно, а для гелеобразования использовалась сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Схематично методика синтеза представлена на Рис. 16.

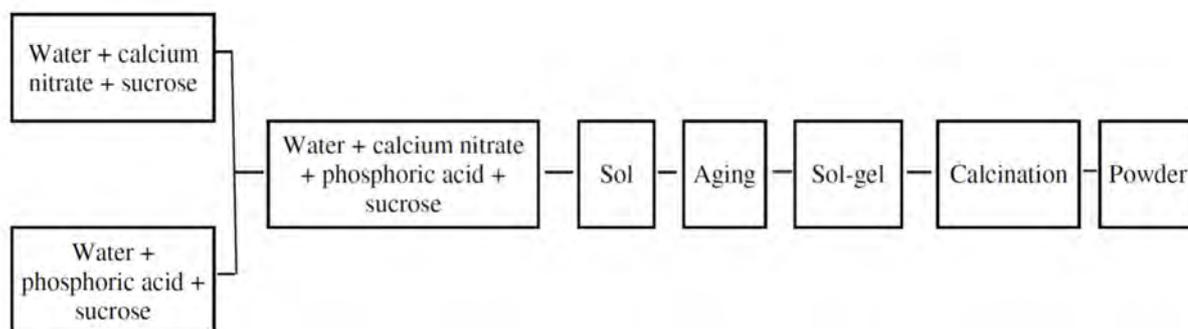


Рис. 16. Методика золь-гель синтеза β -ТСР [47]. Отжиг (calcination) проводился при температуре 1050°C .

В [48] использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5 и этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в качестве органического компонента. Количество $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ подбиралось таким способом, чтобы при растворении в нем P_2O_5 концентрация раствора составила 0.5 М. В данном методе высушивание геля происходило при 80°C в течение 20 ч. После высушивания органические компоненты были удалены отжигом при 800°C в течение 30 мин [48].

2.4.5. Гидротермальный метод

β -ТСР может быть получен методом гидротермального синтеза в автоклавах. Сперва получают прекурсоры для проведения гидротермального синтеза, например, из АФК [49,50] или α -ТСР [51]. Сам синтез проводится в стальных автоклавах в водной среде. Температуры и продолжительность синтеза, как правило, небольшие, и составляют 125 – 200°C от 3 до 72 часов, не более [51]. В гидротермальных условиях испарение воды создает повышенное давление, равное давлению насыщенного пара воды. Схематично, гидротермальный синтез представлен на Рис. 17.

В работе [52] была показана возможность гидротермального роста, так называемого, *костного витлокита* на поверхности керамики β -ТСР, т. е. с образованием покрытия на поверхности. В данной работе кристаллизацию витлокита проводили в стальных автоклавах, используя в качестве растворителя SBF (simulated body fluid) – раствор,

имитирующий натуральную кровь, по химическому составу близкий к плазме крови человека. Синтез проводили при 120 °С в течении варьируемых периодов: от 6 ч до 4 дней (Рис. 18). По мере увеличения продолжительности синтеза морфология частиц на поверхности изменялась от сферической до пластинчатой [52], а размер кристаллитов достигал 7–8 мкм.

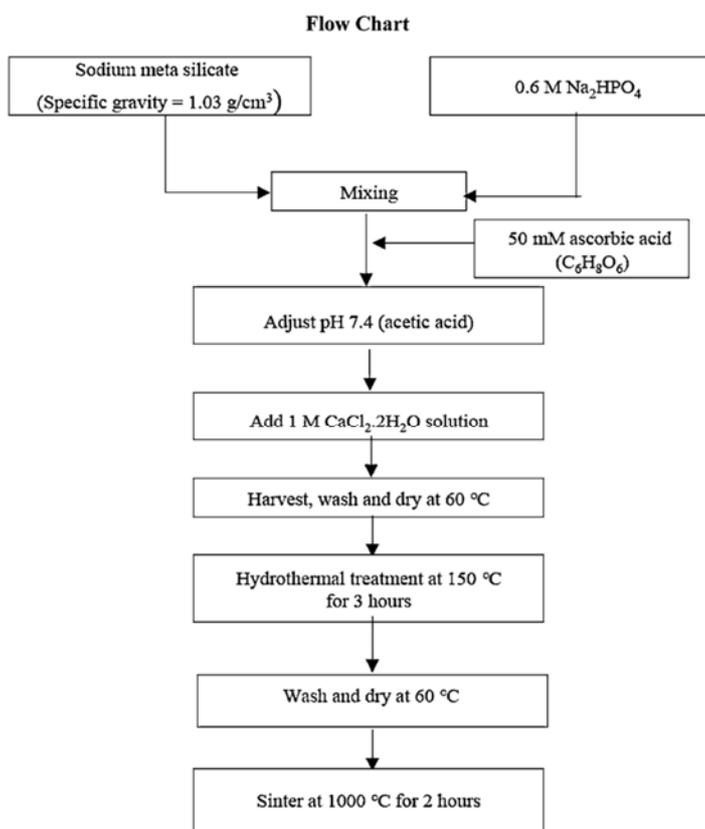


Рис. 17. Схема получения β -ТСП методом гидротермального синтеза из АФК [49].

На Рис. 19 показаны дифрактограммы, снятые с поверхности керамики β -ТСП керамики, обработанной в автоклаве при 120 °С в течение различного времени реакции. Показано, что в результате гидротермального синтеза с увеличенным временем были получены три разных кристалла (Рис. 19а). Положения основных дифракционных пиков для трех разных кристаллов обозначены как 34.299 (0 ч), 34.483 (6 ч, 12 ч, 1 д) и 34.595 (2 дня, 4 дня) градусов 2θ на увеличенном изображении (Рис. 19b). Рефлексы смещались в сторону больших углов при увеличении времени реакции. Образцы, синтезированные в течение 2 или 4 дней показали формирование фазы *костного витлокита* (WH , $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$) без примесей [52]. Присутствие ионов магния в растворе обусловлено использованием SBF в качестве растворителя.

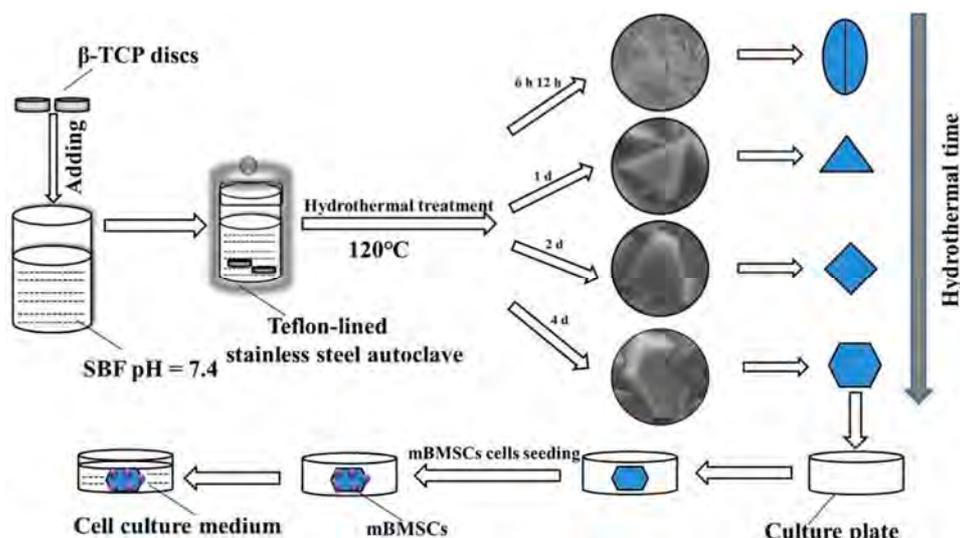


Рис. 18. Схема проведения эксперимента по выращиванию покрытия костного витлокита на β -TCP керамике [52].

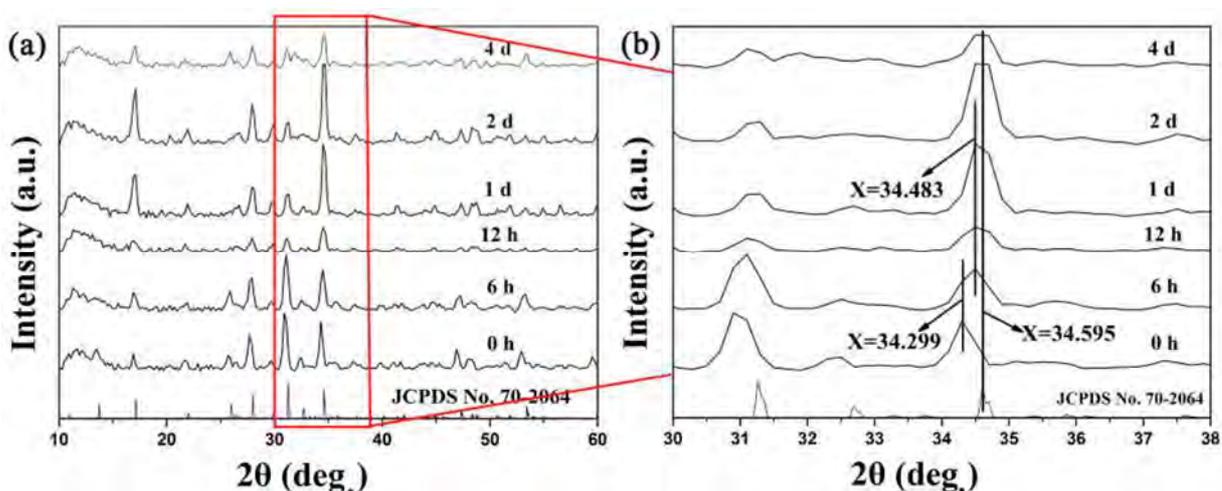


Рис. 19. Дифрактограммы, снятые с поверхности керамики β -TCP, обработанной в автоклаве при 120 °C в течение различного времени (указано на рис.) (a); увеличенный участок дифрактограмм в области 2θ от 30 до 38 ° (b) [52].

2.4.6. Масштабируемые методы синтеза

Так как β -TCP и соединения на его основе являются материалами, применяемыми в медицине, например, в стоматологии и лечении костных дефектов, то в последние годы были разработаны нетрадиционные методы синтеза, которые, однако, позволяют получать β -TCP в достаточно больших объемах, с контролируемым распределением частиц по размерам и морфологией (Рис. 20). К таким методам можно отнести методы лазерной абляции [53], пиролиза с пламенным распылением [44], или через органические прекурсоры – алколяты металлов [54]. Более подробно в влиянии параметров синтеза, например средств распыления или вида топлива для пиролиза подробно изложено в [55].

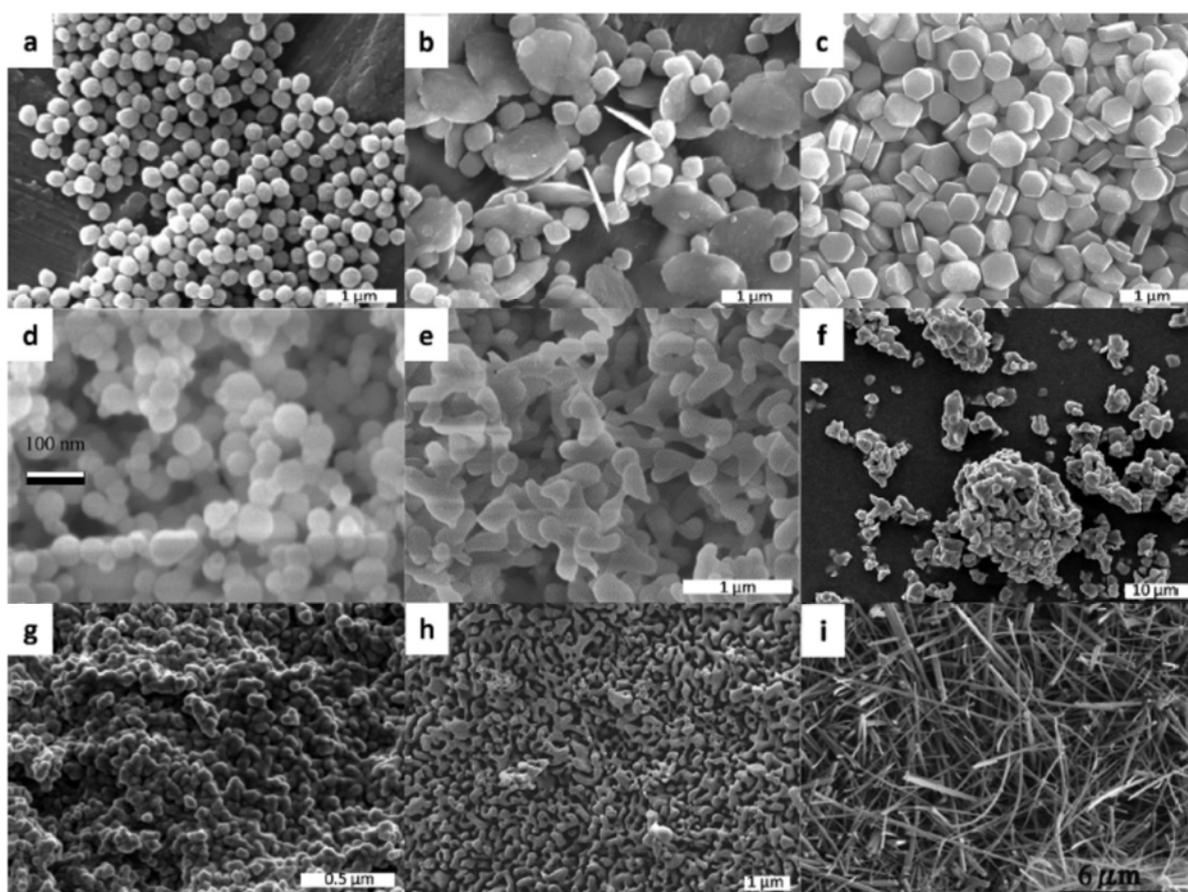


Рис. 20. Различная морфология порошков β -ТСР, полученных методами: (a, b, c) осаждение в этиленгликоле; (d) из АФК методом пиролиза с пламенным распылением; (e) из АФК методом термической конверсии при 800 °С; (f) коммерческий β -ТСР (Aldrich, артикул. No 20218); (g) ГАП; (h) β -ТСР из прокаленного ГАП (g) при 850 °С; (i) β -ТСР волокна [33].

2.5. Изоморфные замещения в структуре β -ТСР

Стоит отметить, что рассматриваемая структура β -ТСР уникальна с точки зрения своей изоморфной емкости. Возможно проведение замещений в широких пределах как в катионных, так и в анионных частях структуры. Рассмотрим более подробно каждый из видов замещения с обсуждением некоторых особенностей и областей существования. С учетом замещений можно записать формулу β -ТСР в общем виде $\text{Ca}_9\text{Ca}_{1.5-nx}\text{M}_x(\text{PO}_4)_7$, где $0.5 \leq n \leq 2$, $0 \leq x \leq 3$, и $n = 0.5, 1.0, 1.5$, и 2.0 при $M = M^+, M^{2+}, M^{3+}$ и M^{4+} , соответственно.

2.5.1. Связь пространственных групп веществ со структурой β -ТСР

На данный момент строение веществ, относящихся к семейству витлокита, не ограничивается лишь строением с ПГ $R3c$. Накоплено достаточно большое количество представителей семейства, которые характеризуются другими ПГ, а также показано изменение в строении, например, при осуществлении фазовых переходов при нагревании. Схематично связь группа-подгруппа может быть представлена на Рис. 21. Данная иллюстрация была подготовлена с использованием сервиса Bilbao Crystallographic Server

[56]. Отметим, что некоторые ПГ являются гипотетическими, и к настоящему моменту не имеется синтезированных или природных представителей.

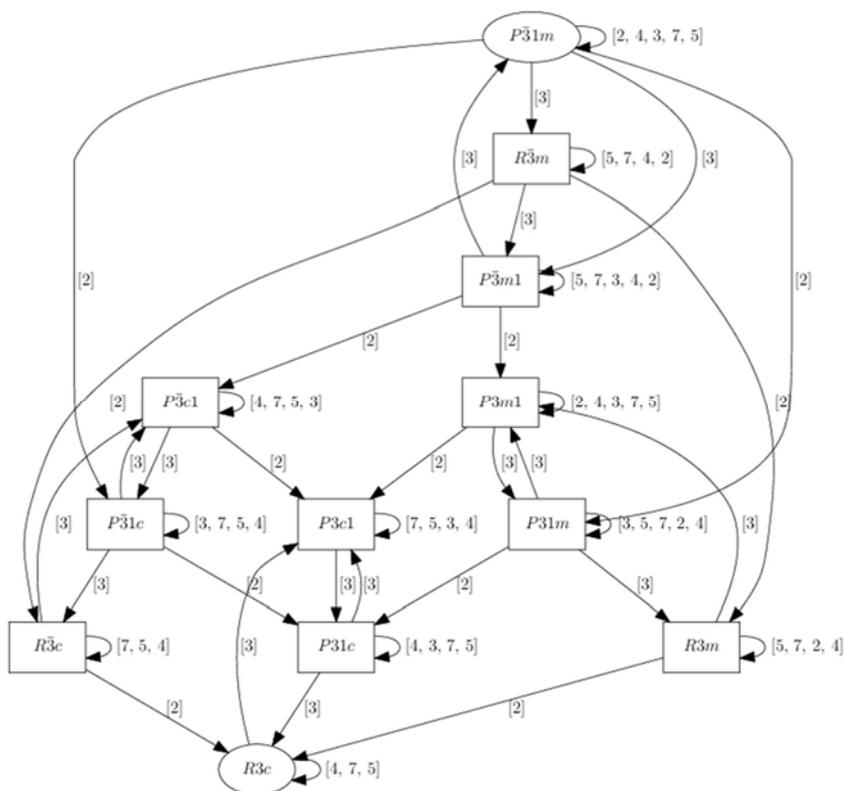


Рис. 21. Схема супергруппа-подгруппа для представителей семейства витлокита [57].

2.5.2. Замещения в катионной части структуры β -ТСП

2.5.2.1. Изовалентные замещения

Изовалентные замещения в структуре β -ТСП проходят по схеме:

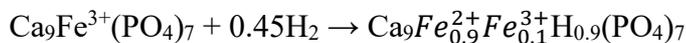
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$, где M^{2+} – ион двухвалентного металла

с получением твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}M_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$. Следует разделить получаемые в ходе такого рода замещений β -ТСП на две группы, в зависимости от ионного радиуса вводимого иона.

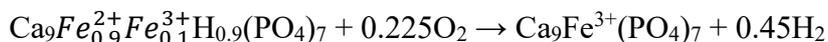
1) К первой группе $\text{Ca}_{10.5-x}M_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$ относятся M^{2+} у которых ионный радиус $r(M^{2+}) < r(\text{Ca}^{2+})$ для октаэдрического окружения. Общей предельной формулой твердого раствора можно считать $\text{Ca}_{9.5}M^{2+}(\text{PO}_4)_7$. Сюда стоит отнести ионы Mg^{2+} , переходных элементов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . Как указывалось в разделе 2.3., ионы Mg^{2+} стабилизируют структуру и заселяют позицию $M5$. Наряду с магнием, указанные ионы также заселяют позицию $M5$ структуры $\text{Ca}_{9.5}M^{2+}(\text{PO}_4)_7$ полностью. В некоторых случаях граница твердого раствора расширена до $\text{Ca}_9M_{1.5}(\text{PO}_4)_7$; при достижении насыщения структуры ионами M^{2+} наблюдается примесная фаза, которая относится, как правило, к оксидам ионов

двухвалентных металлов, используемых в качестве прекурсора, например ZnO [58] или их фосфатам. Ниже следует более подробное описание структур.

Стоит отметить, что Fe^{2+} в структуре β -ТСП удалось стабилизировать только путем восстановления ионов Fe^{3+} из $Ca_9Fe^{3+}(PO_4)_7$ в потоке газовой смеси 90%Ar + 10%H₂ при 800 К в течении 5 ч [59] согласно уравнению реакции:



О существовании двойного фосфата $Ca_{9.5}Fe(PO_4)_7$ не сообщается. По данным структурного уточнения [59] было показано заселение позиции *M5* атомами железа. Стоит отметить, что при термической обработке гидрированного фосфата $Ca_9Fe_{0.9}^{2+}Fe_{0.1}^{3+}H_{0.9}(PO_4)_7$ в токе кислорода при 1300 К в течении 24 ч был вновь получен окисленный фосфат [59]:



В случае остальных ионов металлов, синтез может быть проведен в среде воздуха [12]. Также, фосфаты общей формулы $Ca_{9.5}M^{2+}(PO_4)_7$ могут быть успешно получены методами осаждения [60] или золь-гель синтеза [61]. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $Ca_{9.5}M^{2+}(PO_4)_7$ систематизированы и приведены в Таблице 3. Стоит еще раз отметить, что в $Ca_{9.5}M^{2+}(PO_4)_7$ ион металла расположен в позиции *M5* (Рис. 22.). Если содержание $M^{2+} < 1.00$, то позиция *M5* совместно заселена ионами Ca^{2+} и M^{2+} [12]. В случае Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в литературных данных имеется информация о существовании фосфатов при $M^{2+} > 1.00$ с формулами $Ca_{9.28}Co_{1.14}(PO_4)_7$ [62], $Ca_9Cu_{1.5}(PO_4)_7$ [63] и $Ca_9Zn_{1.5}(PO_4)_7$ [64,65], соответственно, однако в этих работах показано образование не однофазных веществ. В указанных веществах кристаллические структуры были уточнены таким образом, что избыток ионов M^{2+} заселял позицию *M4* совместно с Ca^{2+} в случае $Ca_{9.28}Co_{1.14}(PO_4)_7$ [62], или полностью как в $Ca_9Cu_{1.5}(PO_4)_7$ [63] (Рис. 23) или $Ca_9Zn_{1.5}(PO_4)_7$ [64,65].

Таблица 3. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $Ca_{9.5}M^{2+}(PO_4)_7$.

Ион	Ni ²⁺ [66]	Cu ²⁺ [67]	Co ²⁺ [62]	Zn ²⁺ [68]	Fe ²⁺ [59]	Mn ²⁺ [69]
r_{VI} , Å	0.69	0.73	0.74	0.74	0.78	0.83
Формула	$Ca_{9.5}Ni(PO_4)_7$	$Ca_{9.5}Cu(PO_4)_7$	$Ca_{9.5}Co(PO_4)_7$	$Ca_{9.5}Zn(PO_4)_7$	$Ca_9Fe_{0.9}^{2+}Fe_{0.1}^{3+}H_{0.9}(PO_4)_7$	$Ca_{9.615}Mn_{0.885}(PO_4)_7$
<i>a</i> , Å	10.3395(2)	10.3638(1)	10.3501(1)	10.3567	10.3543(2)	10.3883(1)
<i>c</i> , Å	37.068(1)	37.219(2)	37.179(1)	37.1730	37.168(1)	37.2221(6)
<i>V</i> , Å ³	3431.85	3462(2)	3449.24	3453	3450.0(2)	3478.78(8)

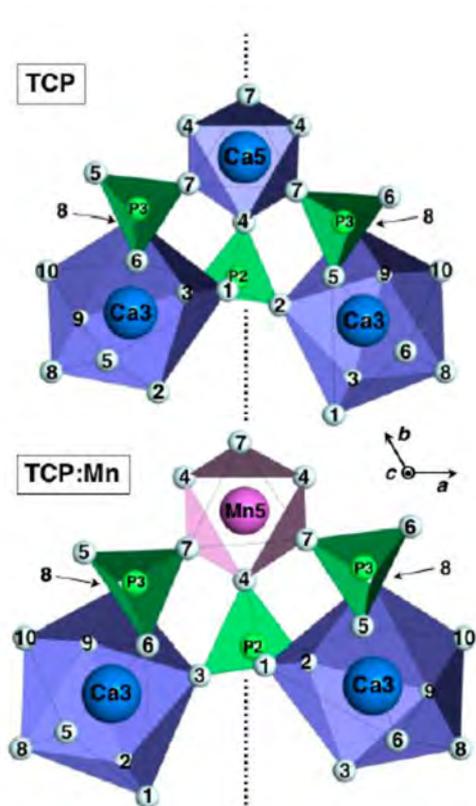


Рис. 22. Окружение позиции $M5$ в β -TCP (сверху) и $\text{Ca}_{9.615}\text{Mn}_{0.885}(\text{PO}_4)_7$ (снизу) [69].

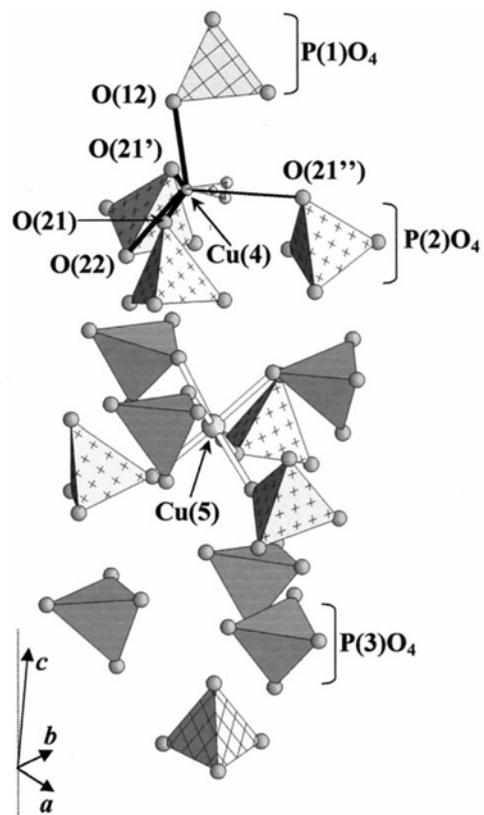


Рис. 23. Проекция структуры $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ в области позиций $M4$ и $M5$ [63].

2) Ко второй группе твердых растворов относятся $\text{Ca}_{10.5-x}\text{M}_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$ в которых ионный радиус $r(\text{M}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$. К этой группе стоит отнести ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} . В данном случае, границы твердых растворов различаются более сильно. Это связано с тем, что ввиду большого ионного радиуса для данных металлов отсутствует возможность заселения позиции $M5$, и они располагаются в $M4$, которую можно считать достаточно объемной и имеется возможность смещения атома вплоть до 4 \AA [70].

В случае Sr^{2+} было показано существование твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{M}_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$ со структурой β -TCP до $x = 6$ [35]. При $x > 6$ начиналось формирование твердых растворов со структурой пальмиерита с ПГ $R\bar{3}m$. Позднее, в [71] было сообщено, что твердый раствор на основе β -TCP существует до $x = 7$. Так, при сравнении дифрактограмм при увеличении количества Sr^{2+} наблюдалось снижение интенсивности некоторых рефлексов, которые, в итоге, приводили к дифрактограммам, соответствующей структуре пальмиерита (Рис. 24). Однако, в [71] на основании спектров твердотельного ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P показано, что при строении с ПГ $R\bar{3}m$ присутствует только одна полоса, соответствующая одной позиции фосфора в структуре $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, в то время как для $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2$ наблюдается широкая полоса, которая является суперпозицией вкладов от различных позиций фосфора (Рис. 25). Основные кристаллографические характеристики

для предельных твердых растворов приведены в Таблице 4. Стоит отметить, что состав с полностью занятой ионом M^{2+} позицией $M4$ соответствует формуле $\text{Ca}_{10}M_{0.5}^{2+}(\text{PO}_4)_7$. Так, в вышеупомянутых твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}M_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$ атомы Sr^{2+} и Pb^{2+} при $x > 0.5$, совместно с кальцием, размещаются в позициях $M1$, $M2$ и $M3$ [35].

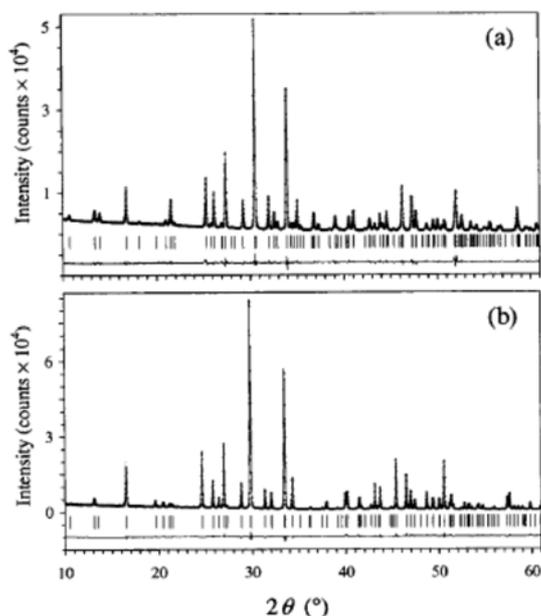


Рис. 24. Сравнение дифрактограмм $\beta\text{-Ca}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2$ (a) и $\beta'\text{-Ca}_{5/7}\text{Sr}_{16/7}(\text{PO}_4)_2$ (b). [35].

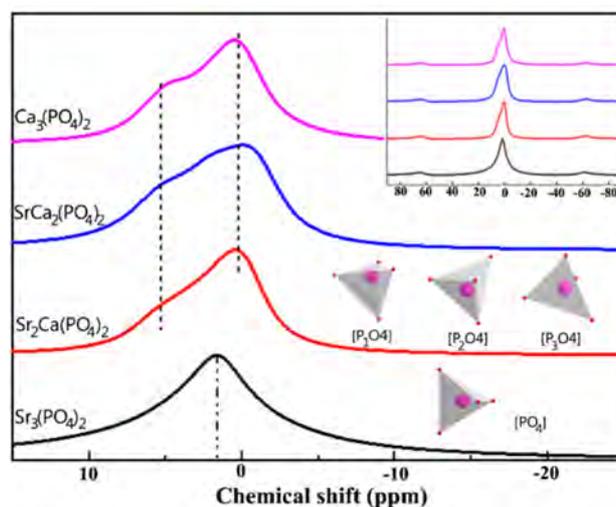


Рис. 25. ^{31}P твердотельный ядерный магнитный резонанс $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ [71].

В твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ предел был установлен при $x \leq 2.5$ [72]. В случае твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ba}_x(\text{PO}_4)_7$ достоверная информация о существовании его в структурном типе $\beta\text{-TCP}$ отсутствует. Структурные данные для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ba}_x(\text{PO}_4)_7$ говорят в пользу структурного типа $\alpha\text{-TCP}$ с ПГ $P2_1/a$ [73]. По-видимому, это связано со слишком большим ионным радиусом (Таблица 4) и невозможностью внедрения в структуру $\beta\text{-TCP}$. Стоит отметить, что в случае изоструктурных ванадатов существует ванадат $\text{Ca}_{7.875}\text{Ba}_{2.625}(\text{VO}_4)_7$ [74] с ПГ $R3c$, что может быть объяснено только за счет более объемной структуры, состоящей из ванадатных тетраэдров.

Таблица 4. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}M_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$ при $M^{2+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$.

Ион	Sr^{2+} [71]	Pb^{2+} [75]	Ba^{2+} [73]
$r_{\text{VIII}}, \text{Å}$	1.26	1.29	1.42
Формула	$\text{Ca}_{3.5}\text{Sr}_7(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Pb}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.975}\text{Ba}_{0.525}(\text{PO}_4)_7$
$a, \text{Å}$	10.669	10.5227(3)	ПГ $P2_1/a$
$c, \text{Å}$	38.983	37.611(2)	$a = 12.959, b = 27.581$
$V, \text{Å}^3$	3842.58	3606.62	$c = 12.827, \beta = 107.46^\circ$

Позже, в [72] была показана возможность получения твердых растворов $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_xM(\text{PO}_4)_7$ для $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ вплоть до $x = 1.5$, и, согласно уточнению

кристаллической структуры $\text{Ca}_{8.5}\text{PbCd}(\text{PO}_4)_7$, как и ожидалось, M^{2+} расположены в $M5$, а Pb^{2+} – полностью занимают позицию $M4$, и частично $M3$ ($a_i(M3) = 0.85\text{Ca} + 0.15\text{Pb}$) [72].

2.5.2.2. Гетеровалентные замещения

Схемы гетеровалентных изоморфных замещений в структуре β -ТСП соответствуют широкому набору. Поскольку на данный момент изучено большое количество твердых растворов с гетеровалентным замещением, дадим некоторые краткие их характеристики. Также, разобьем рассматриваемые замещение по схеме замещения – с исчезновением или добавлением вакансии – и типу вводимого иона.

β -ТСП: M^+

Введение одновалентного иона M^+ . К таким ионам относятся ионы щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ а также Ag^+ , Cu^+ . Схеме замещения соответствует:



таким образом, вакансии в $M4$ исчезают, и данная позиция заселяется полностью (Рис. 26). Общая формула твердых растворов может быть записана как $\text{Ca}_{10.5-0.5x}M_x^+(\text{PO}_4)_7$. В случае ионов Li^+ было установлено существование $\text{Ca}_{9.95}\text{Li}_{1.05}(\text{PO}_4)_7$ [76], где была показана возможность заселения Li^+ позиции $M1$. Стоит отметить, что в данных твердых растворах ПГ везде была определена, как $R3c$. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Ca}_{10}M^+(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице 5, а сравнение координационного окружения катиона M^+ в серии фосфатов $\text{Ca}_{10}M(\text{PO}_4)_7$ на Рис. 27. В [77] структура была уточнена на монокристалле $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, полученного из расплава, и показана сходимость результатов уточнения методом Ритвельда с экспериментом на монокристалле.

Таблица 5. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Ca}_{10}M^+(\text{PO}_4)_7$.

Ион	Li^+ [78]	Cu^+ [79]	Na^+ [76]	Ag^+ [80]	K^+ [76]	Cs^+ [81]
r_{VI}	0.76	0.77	1.06	1.15	1.38	1.67
a , Å	10.425	10.4134(1)	10.439(1)	10.4372(3)	10.4630(4)	10.5536(5)
c , Å	37.391	37.304(1)	37.3096(1)	37.3379(7)	37.241(1)	37.2283(2)
V , Å ³	3519.11	3503.25	3521.09	3522.5(7)	3540.99	3590.91

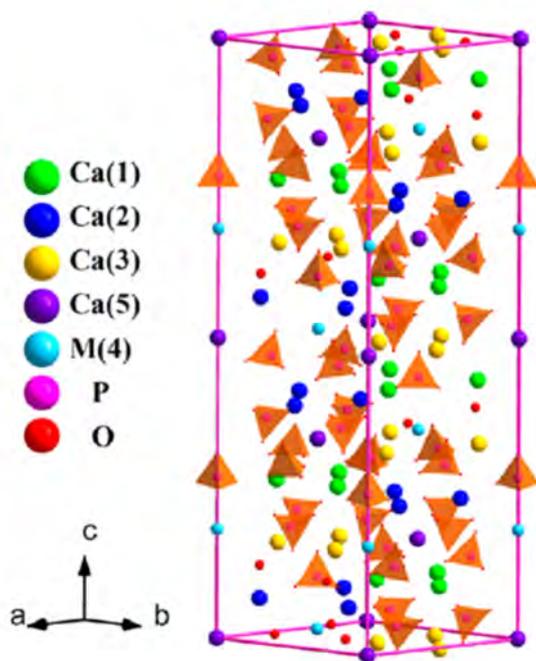


Рис. 26. Проекция структуры $\text{Ca}_{10}M(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{и K}$) [82].

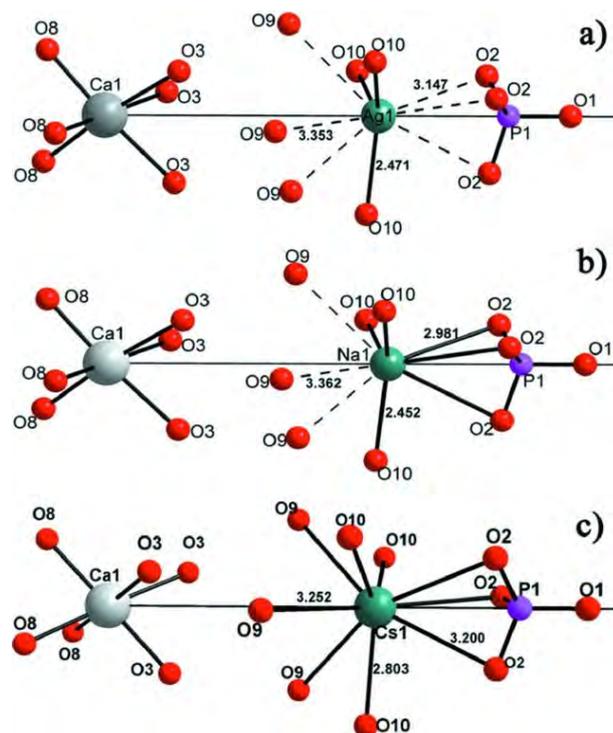
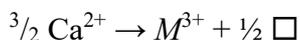


Рис. 27. Сравнение координационного окружения катионов M^+ в фосфатах $\text{Ca}_{10}M(\text{PO}_4)_7$: (a) Ag; (b) Na; (c) Cs [80].

При рассмотрении параметров элементарных ячеек M^+ (Таблица 5) наблюдается рост параметра a , в то время как параметр c сокращается. В [76] такое изменение было связано с деформационным сжатием ячейки вдоль оси c из-за расширяющегося $M4$ полиэдра.

β -ТСР: M^{3+}

Введение иона трехвалентного элемента M^{3+} с получением твердого раствора $\text{Ca}_{10.5-1.5x}M_x^{3+}(\text{PO}_4)_7$. К таковым относятся как ионы переходных элементов Fe^{3+} , Cr^{3+} , ионы РЗЭ, Y^{3+} , Sc^{3+} а также ионы In^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Sb^{3+} . При таком замещении реализуется схема:



таким образом, добавляется $\frac{1}{2}\square$ вакансии, и позиция $M4$ становится полностью вакантной. Введение иона M^{3+} в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}M_x^{3+}(\text{PO}_4)_7$ при $x > 1.00$ невозможно, так как привело бы к образованию дополнительных вакансий, которые не могут быть реализованы в других позициях, кроме $M4$ структуры β -ТСР.

Многочисленные структурные исследования показали, что в предельном твердом растворе $\text{Ca}_9M^{3+}(\text{PO}_4)_7$ расположение M^{3+} зависит от его ионного радиуса. Так, при $r_{VI} < 1.00 \text{ \AA}$, ионы располагаются только в позиции $M5$ (Таблица 6). Основные кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Ca}_9M^{3+}(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Основные кристаллографические характеристики фосфатов $\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$.

$\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$	r_{VI}	заселенность	a , Å	c , Å	V , Å ³
Cr^{3+} [83]	0.44	$a_i(M5) = 1$	10.3272(5)	37.132(2)	3429.6(3)
Al^{3+} [84]	0.53	$a_i(M5) = 1$	10.309	37.229	3426.59
Fe^{3+} [85]	0.64	$a_i(M5) = 1$	10.3799(3)	37.234(2)	3474.21
Ga^{3+} [84]	0.62	$a_i(M5) = 1$	10.319	37.138	3424.58
Sc^{3+} [84]	0.74	$a_i(M5) = 1$	10.389	37.199	3476.70
Sb^{3+} [84]	0.76	$a_i(M5) = 1$	10.395	37.410	3498.78
In^{3+} [86]	0.80	$a_i(M5) = 1$	10.401	37.272	3491.78
Y^{3+} [84]	0.90	$a_i(M5) = 1$	10.444	37.324	3525.89
Bi^{3+} [87]	1.03	$M1, M2, M3$	10.464	37.456	3551.66
La^{3+} [88]		$M1(0.03)+M2(0.03)+M3(0.26)$	10.4695(3)	37.500(3)	3559.7(2)
Ce^{3+} [89]		$M1(0.04)+M2(0.04)+M3(0.27)$	10.4507	37.4365	3540.92
Pr^{3+} [88]		$M1(0.07)+M2(0.07)+M3(0.19)$	10.4555(4)	37.452(3)	3545.6(3)
Nd^{3+} [88]		$M1(0.09)+M2(0.08)+M3(0.15)$	10.4445(4)	37.418(3)	3534.9(3)
Sm^{3+} [90]		-	10.464	37.420	3548.38
Eu^{3+} [88]		$M1(0.12)+M2(0.12)+M3(0.09)$	10.4368(4)	37.348(3)	3523.2(3)
Gd^{3+} [88]		$M1(0.13)+M2(0.12)+M3(0.07)$	10.4397(3)	37.351(3)	3525.4(3)
Tb^{3+} [91]		$M1(0.12)+M2(0.14)+M3(0.06)$	10.44991(4)	37.3535(5)	3532.54(5)
Dy^{3+} [88]		$M1(0.15)+M2(0.11)+M3(0.06)$	10.4250(3)	37.301(2)	3510.8(3)
Ho^{3+} [91]		$M1(0.16)+M2(0.11)+M5(0.224)$	10.44356(5)	37.3260(4)	3525.66(4)
Er^{3+}		-	10.441	37.311	3522.64
Tm^{3+} [88]		$M1(0.12)+M2(0.11)+M5(0.31)$	10.4121(3)	37.281(2)	3500.2(3)
Yb^{3+} [88]		$M1(0.11)+M2(0.08)+M5(0.41)$	10.4073(2)	37.273(2)	3496.2(2)
Lu^{3+} [92]		$M1(0.11)+M2(0.11)+M5(0.53)$	10.432	37.333	3518.37

Введение ионов РЗЭ важно с точки зрения возможности проявления их люминесцентных свойств. Так как для начального элемента ряда РЗЭ – La^{3+} – в октаэдрическом окружении ионный радиус $r_{\text{VI}} = 1.06$, то его локализация в позиции $M5$ затруднительна. Согласно структурным исследованиям, в [93] полагалось, что заселение позиции $M5$ начинается с ионов Tb^{3+} , и ионы конца ряда от Tb^{3+} до Lu^{3+} частично локализуются в позиции $M5$. Позже, переуточнение структурных данных [88,91] показало, что, все же, заселение позиции $M5$ начинается только с ионов Ho^{3+} , т. е. ввиду уменьшения их ионного радиуса из-за лантаноидного сжатия электронных слоев (Таблица 6). Графически распределение заселенности позиций в $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{РЗЭ}$ приведено на Рис. 28. Общая тенденция уменьшения параметров элементарной ячейки при снижении ионного радиуса не нарушается (Рис. 29).

β -ТСР: M^{4+}

При введении четырехзарядного иона реализуется схема:



возникает $\frac{1}{2}\square$ вакансии, которая располагается в $M4$, а предельный состав будет характеризоваться формулой $\text{Ca}_{9.5}\text{M}_{0.5}^{4+}(\text{PO}_4)_7$. Проведение таких замещений изучено не в

полной мере и ограничено двумя представителями $\text{Ca}_{10.26}\text{Th}_{0.12}(\text{PO}_4)_7$ [95] и $\text{Ca}_{9.5}\text{Ce}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ [96]. Согласно [95] ионы Th^{4+} ($r_{\text{VIII}} = 1.05 \text{ \AA}$) заселяют позиции M3 и M4 практически в равной степени $a_i(\text{M3}) = 0.030$ и $a_i(\text{M4}) = 0.029$.

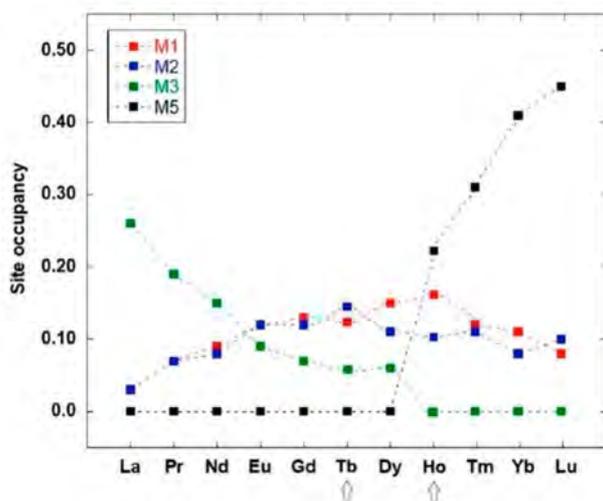


Рис. 28. Распределение заселенности позиций в $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$ ионами R^{3+} от La^{3+} до Lu^{3+} [91].

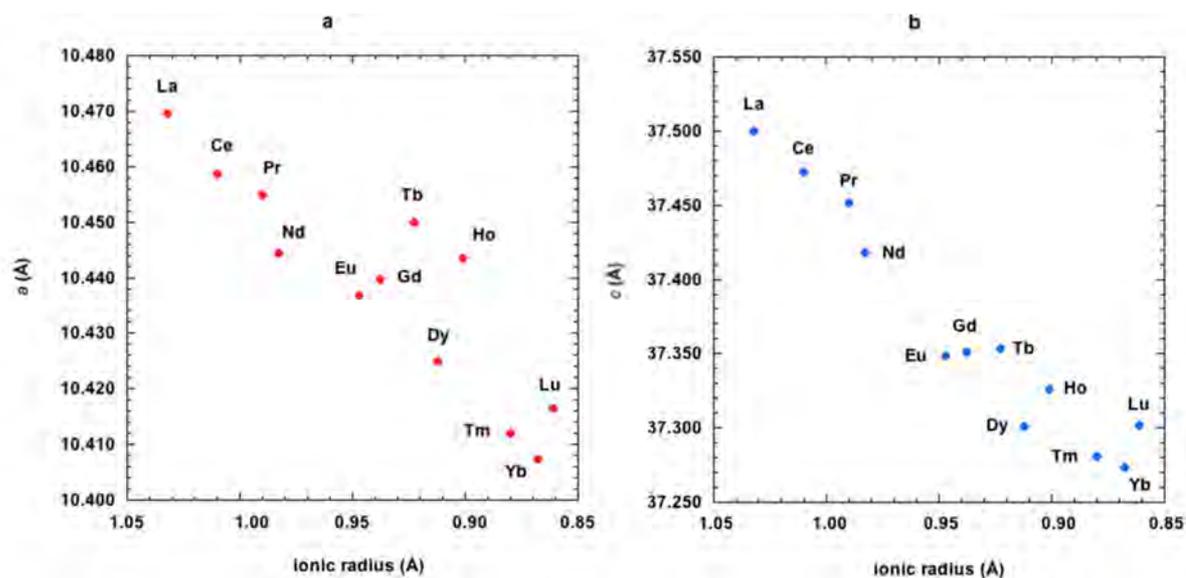


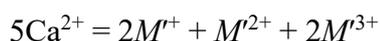
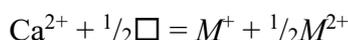
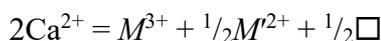
Рис. 29. Зависимость параметров элементарной ячейки от ионного радиуса РЗЭ [94].

β -ТСР: M^{6+}

В работе [97] сообщается о получении U^{6+} -допированных фосфатов. Синтез проводили методом осаждения с добавлением раствора уранил-нитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. В работе утверждается, что дифрактограммы соответствуют структуре β -ТСР, однако, не приводятся, структурных данных не сообщается.

Смешанное замещение в β -ТСП

Согласно описанным выше схемам в структуру β -ТСП можно ввести одно, двух, трех и четырехзарядные ионы. Следующие ниже схемы замещений, по сути, являются комбинацией описанных выше и могут быть представлены как:



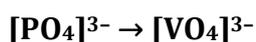
При реализации таких замещений катионы размещаются в позициях структуры β -ТСП, согласно величинам ионных радиусов.

2.5.3. Замещения в анионной части структуры β -ТСП

Сохранение структурного типа β -ТСП при анионных замещениях определяется сходством размеров (в частности, длин связей), координационного окружения и геометрии аниона, а также стереоактивностью $[\text{PO}_4]^{3-}$ -тетраэдрического фосфат-аниона и замещающего $[\text{XO}_4]^{n-}$ -тетраэдра. Так, несмотря на различие в заряде, ковалентный характер связей в $[\text{PO}_4]^{3-}$ схож с аллюминат $[\text{AlO}_4]^{5-}$, силикат $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сульфат $[\text{SO}_4]^{2-}$, перхлорат $[\text{ClO}_4]^{-}$ анионами [98]. Поэтому возможно образование рядов изоструктурных твердых растворов при синтезе анионно-смешанных фосфатов. Основным требованием, в этом случае, является электронейтральность кристаллической структуры, а гетеровалентные тетраэдрические замещения должны быть скомпенсированы в катионной части по заряду. Такие замещения широко распространены в природе и известны, например, для семейства апатита [99,100].

Замещения в анионной части структуры β -ТСП также могут быть изовалентные, например, на группы $[\text{VO}_4]^{3-}$ или $[\text{AsO}_4]^{3-}$, и гетеровалентные. Как и в случае катионных замещений, гетеровалентные замещения реализуемы за счет возможности компенсации заряда посредством позиции $M4$.

2.5.3.1. Изовалентные анионные замещения



Замещение такого рода не требует связанной компенсации заряда, и было показано, что твердых растворах $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}$ [101] может быть реализовано во всех возможных диапазонах x , т. е. $0 \leq x \leq 1$. По мере замещения на более крупный ион V^{5+} на дифрактограммах наблюдается смещение в сторону меньших углов (Рис. 30). Все

полученные вещества в [101] были проиндцированы в ПГ $R3c$. Кристаллические структуры в данной работе не уточнялись.

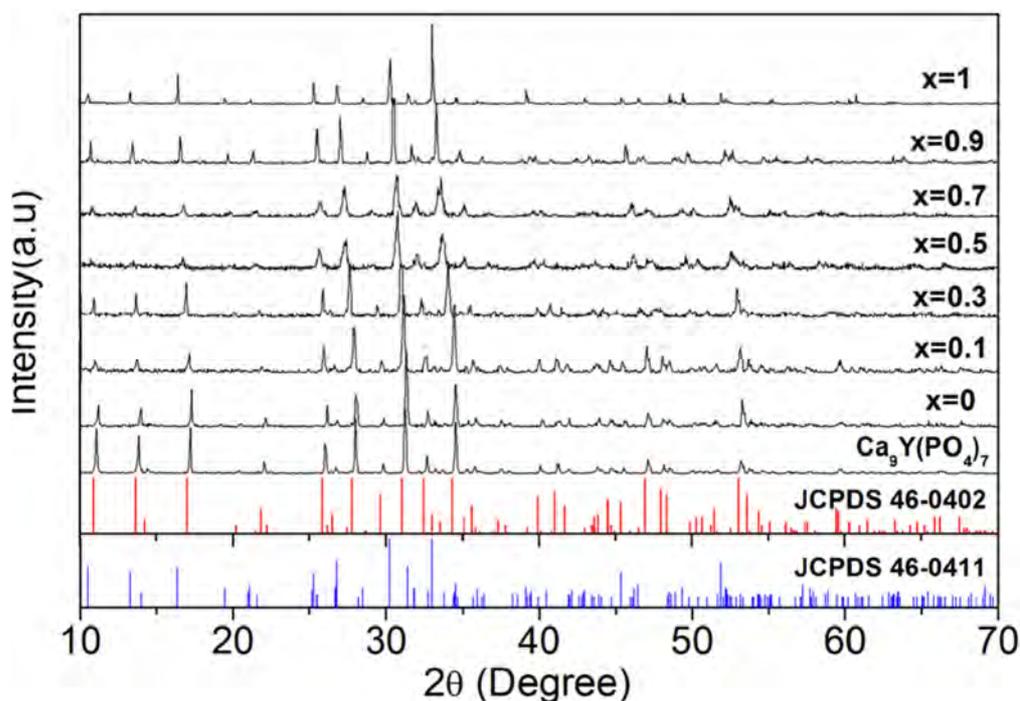


Рис. 30. Дифрактограммы $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$); штрих-дифрактограммы $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ (JCPDS: 46-0402) и $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (JCPDS: 46-0411) [101].

Успешное замещение подтверждается данными рамановской спектроскопии [101]. Так, при рассмотрении смешанного фосфато-ванадата, полосы на спектрах относятся как к $[\text{PO}_4]^{3-}$ группе, так и к $[\text{VO}_4]^{3-}$ (Рис. 31).

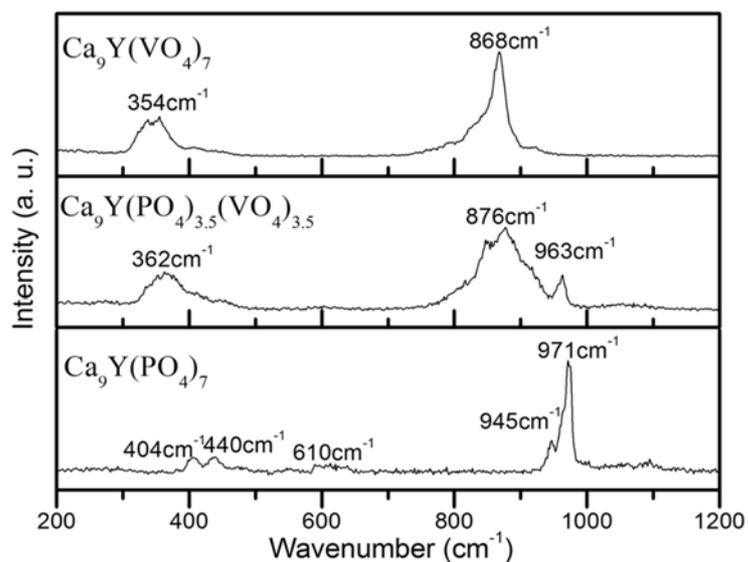


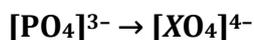
Рис. 31. Рамановский спектр $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{3.5}(\text{VO}_4)_{3.5}$ и $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ [101].

В [102] получены смешанные фосфато-ванадаты в виде монокристаллов $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 3, 4$). Стоит отметить, что для кристалла $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ было установлено центросимметричное строение с ПГ $R\bar{3}c$ по результатам исследования методом ГВГ, в то время как для остальных кристаллов в данной работе сигнал ГВГ присутствовал. Согласно РСА на монокристалле $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ вводимый ванадий совместно с P^{5+} заселяют тетраэдрическую позицию $\text{P}2\text{O}_4$ как $a_i(\text{P}2) = 0.667\text{P} + 0.333\text{V}$ [102].

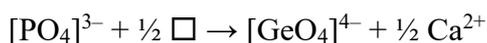
В литературе отсутствуют данные о твердых растворах со структурой β -ТСП с замещением $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{AsO}_4]^{3-}$.

2.5.3.2. Гетеровалентные анионные замещения

Стоит отметить, что предельные твердые растворы при гетеровалентных анионных замещениях будут лимитироваться вакансией.



Замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ требует компенсации заряда согласно схеме:



где дополнительные ионы Ca^{2+} локализуются в позиции $M4$. Существуют работа, посвященная $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_6(\text{GeO}_4)_{0.75}$ [103], однако структурные данные этой работы вызывают скептицизм, ввиду некорректных межатомных расстояний.

Замещения на силикатную группу хорошо известны для апатитов [104]. Данные о прямом замещении $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ с компенсацией по кальцию отсутствуют. Однако, известно о связанном замещении в анионной части путем введения M^{4+} (например, Ce^{4+} или Zr^{4+}) по схеме [105]:



В [106] был получен фосфато-силикат $\text{Ca}_8\text{ZrMg}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)$ принадлежащий структурному типу β -ТСП (Рис. 32b). Авторы не уточняют кристаллическую структуру, но полагают, что атомы кремния заселяют тетраэдр $\text{P}1\text{O}_4$ (Рис. 32c). Стоит отметить более жесткие условия синтеза для таких веществ: температура синтеза достигает 1400°C . Существование фосфато-силиката $\text{Ca}_8\text{Al}_2(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)$ [107] вызывает сомнения, ввиду того, что присутствие 2-х атомов алюминия не возможно ввиду необходимости появления дополнительной вакансии. Однако, качество данных рентгеновской дифракции в [107] не позволяет достоверно судить о действительном получении однофазного образца.

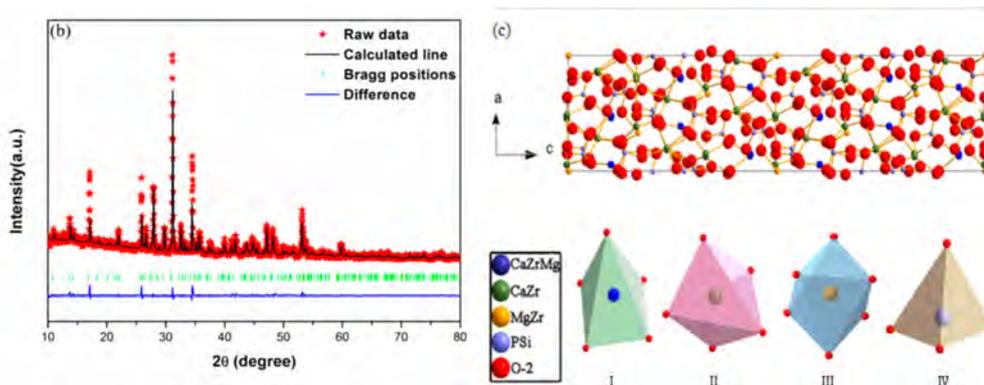
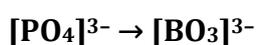


Рис. 32. Профиль уточнения структуры $\text{Ca}_8\text{ZrMg}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)$ методом Ритвельда (b) и схематичная репрезентация структуры $\text{Ca}_8\text{ZrMg}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)$ (I, II, III и IV координационное окружение полиэдров CaZrMg, CaZr, MgZr и PSi) (c) [106].



Замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{BO}_3]^{3-}$ было показано в [108], однако без детального уточнения кристаллических структур. Такое замещение имеет крайне ограниченные пределы (Рис. 33), и уже при малой степени замещения $x = 0.1$ структура характеризуется смесью фаз β -ТСП и апатит, а при $x = 0.3$ полностью переходит в апатит (Рис. 33).

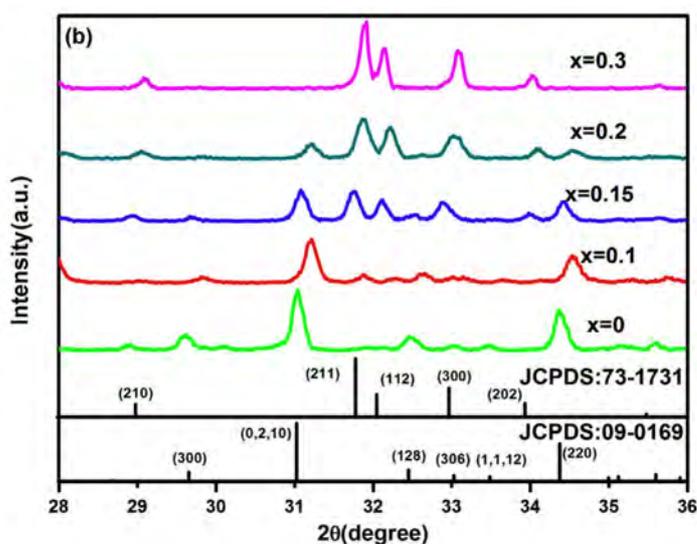
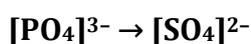


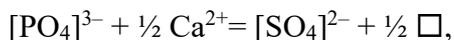
Рис. 33. Дифрактограммы в области $28\text{--}36^\circ$ для $\text{Ca}_{2.93}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_2:0.01\text{Ce}^{3+} 0.06\text{Dy}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Положения Брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS#09-0169) и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (JCPDS#73-1731).



Замещение на $[\text{SO}_4]^{2-}$ группу в структуре β -ТСП представляет особый интерес, особенно с точки зрения биологических применений [109]. В структурном типе апатита замещение на $[\text{SO}_4]^{2-}$ группу представлено очень широко, и формируют группу минералов

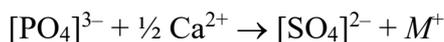
эллистадита с общей формулой $M_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3X_2$, где $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $X = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$ в структуре замещение на $[\text{SO}_4]^{2-}$ было реализовано в системе $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ ($0 < x < 1$) [110] с предельным составом $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$ при $x = 1$.

Замещение реализуется по схеме:



То есть нуждается в связанной компенсации зарядов.

в [46] компенсация проводилась за счет дополнительного введения ионов $M^+ - \text{Li}$:



Стоит отметить, что такое замещение было реализовано как стандартным методом высокотемпературного твердофазного синтеза [46], так и методом осаждения [111] при поддержании pH на уровне 6.9–7.4.

2.5.4. Стронциовитлокит

Как упоминалось в разделе 2.1. стронциовитлокит с формулой $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$ [112] принадлежит подгруппе витлокита. Стоит отметить, что при стандартах условиях незамещенный $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ – это α -полиморф, т. е. α - $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, изоструктурный α - $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Фаза β - $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ стабильна выше 1300 °C [113]. Для стабилизации β - $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ при нормальных условиях необходимо замещение стронция на ион малого радиуса, Mg^{2+} , например. Это обязательное условие для $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ для возможности кристаллизации в структуре витлокита [113].

По-видимому, твердых растворов в системе β -ТСП – стронциовитлокит не существует. Для минерала стронциовитлокит ПГ была определена как $R3c$ с параметрами $a = 10.644(9) \text{ \AA}$, $c = 39.54(6) \text{ \AA}$. Синтетический стронциовитлокит соответствует формуле β - $(\text{Sr}_{2.57}\text{Mg}_{0.43})(\text{PO}_4)_2$, для которого были найдены параметры элементарной ячейки $a = 10.606(2) \text{ \AA}$, $c = 39.37(1) \text{ \AA}$, $V = 3835(2) \text{ \AA}^3$ ($Z = 21$).

В настоящий момент твердые растворы со структурой β -ТСП на основе стронция не ограничены только β - $(\text{Sr}_{2.57}\text{Mg}_{0.43})(\text{PO}_4)_2$. Семейство было расширено фосфатами формулы:

- $\text{Sr}_8M^{2+}M^{3+}(\text{PO}_4)_7$, где $M = \text{Mg}^{2+}$ [114], Zn^{2+} [115], Mn^{2+} [116], Ca^{2+} [117], а $M^{3+} - \text{PЗЭ}$. Варьирование катиона внутри октаэдрической позиции $M5$ не приводит к изменению структуры, например $\text{Sr}_8\text{Mg}_{1-m}\text{Zn}_m\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ [118].
- $\text{Sr}_9M^{2+}M^+(\text{PO}_4)_7$, где $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, а $M^+ = \text{K}^+$ [119], Li^+ [120], Na^+ [121].
- $\text{Sr}_9M^{3+}(\text{PO}_4)_7$, $M^{3+} = \text{Ga}^{3+}$ [122], In^{3+} , Lu^{3+} [123], Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} [124].

Строение таких фосфатов также характеризуется наличием 5-ти неэквивалентных кристаллографических позиций (Рис. 34).

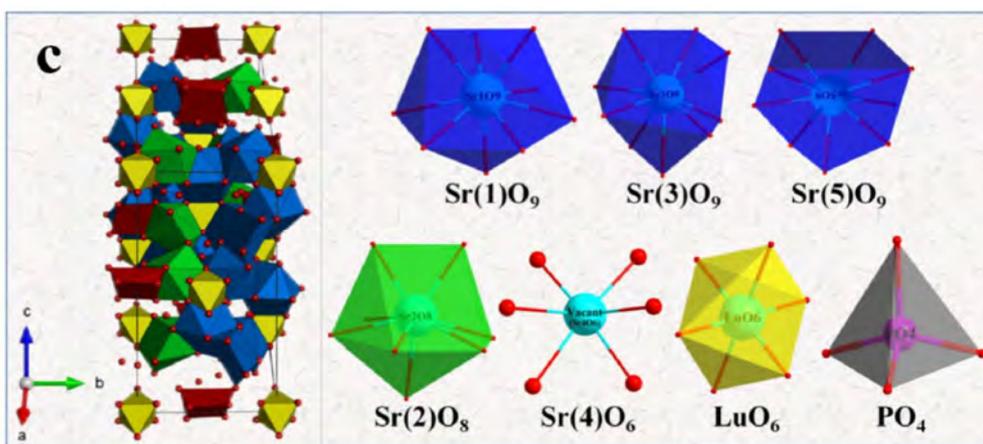


Рис. 34. Проекция структуры и координационное окружение позиций структуры $\text{Sr}_8\text{CaLu}(\text{PO}_4)_7$ [117].

2.6. Фазовые переходы

Ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ существует в виде нескольких полиморфов: ромбоэдрический β -ТСП, стабильный при более низких температурах, который превращается в моноклинную фазу α -ТСП при $T > 1125$ °С [125], и далее в α' -ТСП при $T = 1470$ °С [126], при этом температура плавления составляет $T_{\text{пл}} = 1800$ °С [127]. Фазовые превращения ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представлены на Схеме 1.

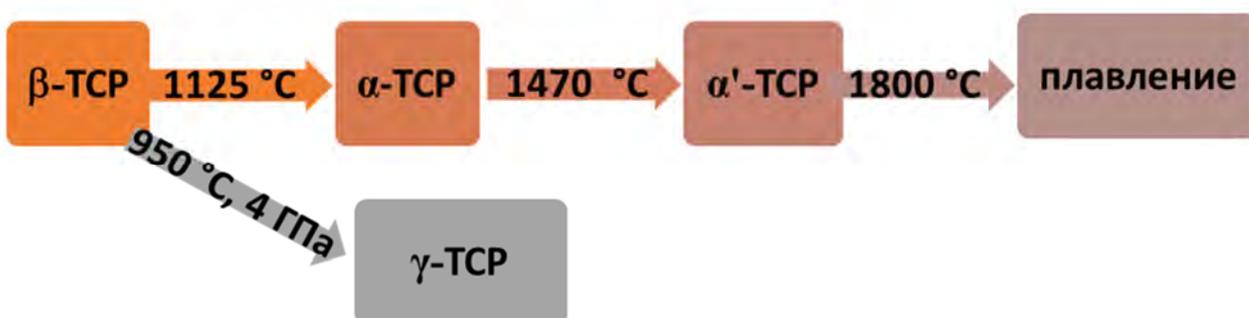


Схема 1. Фазовые переходы ортофосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

α -ТСП

Высокотемпературная α -фаза существует в областях $1125 - 1470$ °С. Однако, стабильность структуры β -ТСП может быть увеличена до 1350 °С [128] путем введения ионов с малым радиусом [9], как указывалось ранее. Так, при введении 8 мол% Mg в β -ТСП температура перехода $\beta \rightarrow \alpha$ смещается до 1540 °С [32]. Повышение температуры фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ связано с проблемой получения высокоплотной керамики на основе β -ТСП. Керамика должна иметь максимально возможную прочность, т. е. спекаться при максимально возможной температуре. Однако, эта температура лимитируется переходом в α -фазу. На Рис. 35 приведено изменение профиля дифрактограммы β -ТСП при увеличении термической обработки от 1100 °С до 1200 °С, где можно наблюдать постепенный переход

$\beta \rightarrow \alpha$ через двухфазную область при увеличении температуры отжига выше 1100 °С. Фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается увеличением объема ячейки, т. е. с объемным расширением (до 7%) [129], что уменьшает усадку при спекании керамики и препятствует дальнейшему уплотнению β -ТСР. Поэтому кристаллизация α -полиморфа является проблемой при получении материалов биомедицинского назначения и важной технологической задачей.

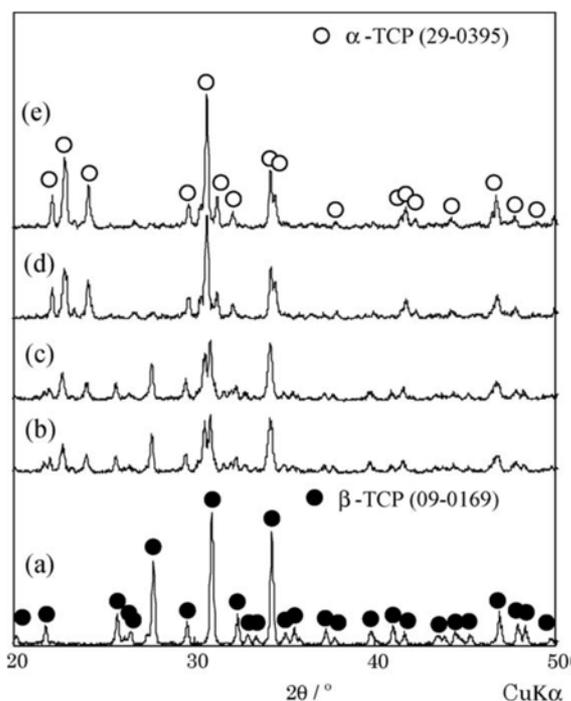


Рис. 35. Дифрактограммы порошков β -ТСР, термически обработанных при температурах: (a) 1100 °С, (b) 1130 °С, (c) 1150 °С, (d) 1170 °С, (e) 1200 °С.

Высокотемпературная обработка β -ТСР ведет к формированию α -ТСР, однако ее стабилизация при комнатной температуре возможна только посредством закалки. Фазовый переход детектируется методом ДСК в виде эндотермических пиков [130] (Рис. 36). Переход $\beta \rightarrow \alpha$ найден при в области 1200 °С, и его энтальпия заметно меньше, по сравнению с $\alpha \rightarrow \alpha'$ переходом (при 1470 °С). Переход $\beta \rightarrow \alpha$ является обратимым, как и $\alpha \rightarrow \alpha'$. Было показано, что при 870 °С в течение нескольких часов можно провести полную реконверсию $\alpha \rightarrow \beta$ [131].

Многочисленные работы в мировой литературе направлены на повышение термической стабильности β -фазы. В [130] было показано, что введение Mg^{2+} в структуру позволяет сместить температуру $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода в сторону больших температур. Так, при увеличении содержания Mg^{2+} в β -ТСР фосфате до 2% мол. положение эндотермического пика смещается на кривых ДТА до 1313 °С (Рис. 36). В случае содержания 9.1 % мол. Mg^{2+} перехода $\beta \rightarrow \alpha$ зафиксировано не было вплоть до 1550 °С. Также было показано [130], что введение магния позволяет провоцировать спонтанную реконверсию $\alpha \rightarrow \beta$, которая происходит самопроизвольно и обратимо при охлаждении.

Это свидетельствует о том, что ионы Mg^{2+} способствуют реконверсии $\alpha \rightarrow \beta$, при охлаждении или замедляет кинетику превращения $\beta \rightarrow \alpha$. Следовательно, в процессе спекания керамики фосфатов на основе Mg-допированных β -TCP можно достичь большей плотности.

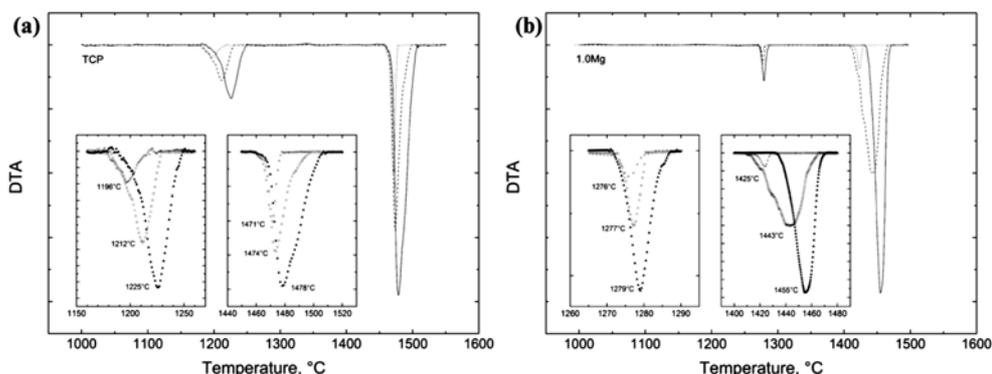


Рис. 36. Кривые ДСК для $Ca_3(PO_4)_2$ (a) и Mg-содержащего $Ca_3(PO_4)_2$ (1 мол.%) (b) [130].

Таже было показано [132], что введение ионов M^+ , таких как Na^+ , Li^+ , K^+ , в структуру β -TCP: Na^+ , Li^+ , K^+ ведет к повышению термической стабильности структуры по сравнению с чистым β -TCP. Этот эффект наблюдали при сравнении дифрактограмм порошков термически обработанных при температурах 1200, 1250 и 1300 °C (Рис. 37) [132]. Тем не менее, было показано, что термическая стабильность β -фазы в случае одновалентных ионов несколько снижена по сравнению со случаем введения ионов Mg^{2+} в структуру.

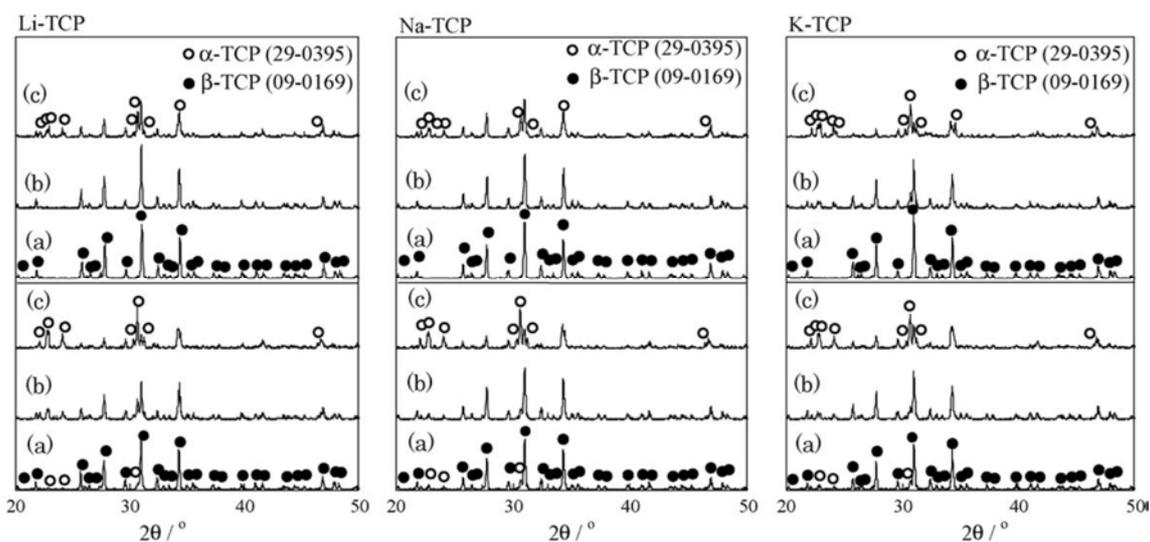


Рис. 37. Дифрактограммы фосфатов β -TCP допированных Na^+ , Li^+ , K^+ (указано на рисунке) с содержанием 0.05 мол.% (нижнее) и 0.2 мол.% (верхнее) при температурах 1200 (a), 1250 (b) и 1300 °C (c) [132].

Повышение термической стабильности в [132] было связано с заполнением всех позиций кальция, включая вакансию, в структуре β -ТСП согласно схеме $2M^+ = Ca^{2+} + \square$. Как нами указывалось ранее, ионы Na^+ , Li^+ , K^+ заселяют позицию $M4$. Тем не менее, расстояния в полиэдре $M4-O$ при замещении на ионы одновалентного металла меняются не так значительно, как при замещении на ионы Mg^{2+} (Рис. 38), с чем авторы связывают меньшую термическую стабильность β -ТСП: Na^+ , Li^+ , K^+ по сравнению с β -ТСП: Mg^{2+} .

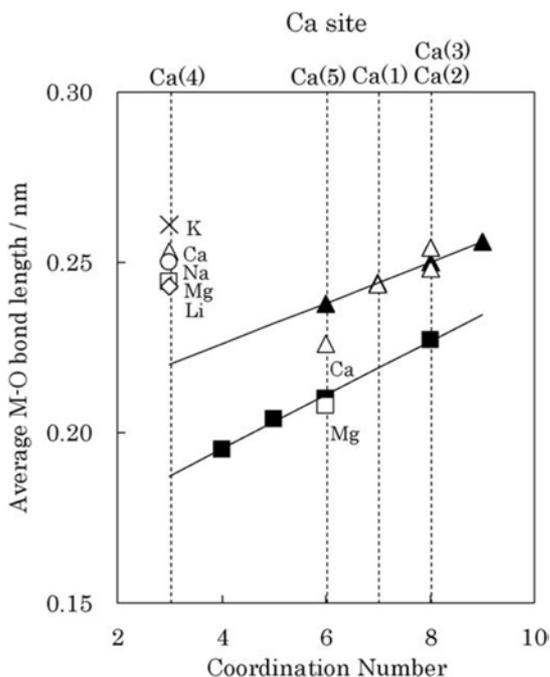


Рис. 38. Связь между координационным числом и средней длиной связи $M-O$ в β -ТСП: M ($M = Ca, Li, Na, K$ и Mg). Средняя длина связи $M-O$ и теоретические расстояния для длин связи $M-O$ [сплошная линия; $M = Ca$ (треугольник), Mg (квадрат)]. Треугольник – β -ТСП, квадрат – β -ТСП: Mg , ромб – β -ТСП: Li , круг – β -ТСП: Na и крест – β -ТСП: K [132].

Стоит отметить также работы, посвященные введению ионов Zn^{2+} в структуру β -ТСП с целью повышения стабильности β -фазы, так как в данной диссертационной работе ионам цинка будет уделено особое внимание. В работах [58,133–135] было показано, что введение Zn^{2+} в фосфаты (в том числе со структурой апатита) препятствует их фазовой деградации до вторичных фаз, а именно α -ТКФ, CaO или $Ca_2P_2O_7$ при нагревании. Это также важно ввиду того, что образование этих вторичных фаз обычно проявляется в виде экзотермической реакции при низких температурах, и их зерна сегрегируются на поверхности первичных фаз, что приводит к плохой механической стабильности материалов [136]. Так, при введении 1 вес.% ZnO в шихту позволяло, согласно [134], сохранить структуру β -ТСП до $1278^\circ C$ (Рис. 39), а в случае фосфата $Ca_{19}Zn_2(PO_4)_{14}$ вплоть до $1300^\circ C$ [58].

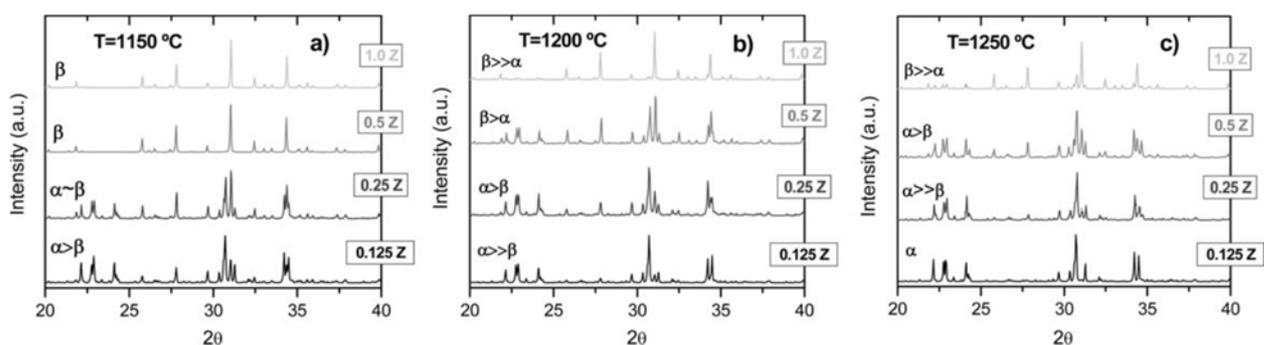


Рис. 39. Сравнительные дифрактограммы образцов Zn-ТСП с различным содержанием ZnO в исходной шихте синтезированных при: (а) 1150 °С, (b) 1200 °С и (с) 1250 °С в течение 12 ч.

Аналогичную тенденцию наблюдали и в работе [135], где также было показано более высокое стабилизирующее действие ионов Mg^{2+} по сравнению с Zn^{2+} . В то же время, стоит отметить, в [135] показано, что ионы с большим ионным радиусом, такие как Sr^{2+} и Ba^{2+} , напротив, способствуют стабилизации α -фазы. Еще раз отметим, что фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ при введении Mg^{2+} не был обнаружен вплоть до 1550 °С, а в случае Zn^{2+} установлен при 1300 °С.

α -ТСП имеет моноклинную ячейку с ПГ $P2_1/a$, $Z = 24$; $a = 12.887(2)$, $b = 27.280(4)$, $c = 15.219(2)$ Å и угол моноклинности $\beta = 126.20(1)^\circ$ [137]. Структура состоит из 18-ти катионных позиций, 48 кислородных и 12 фосфорных позиций в элементарной ячейке (Рис. 40) [137], что проявляется в достаточно сложной структуре дифрактограммы (Рис. 41).

Стоит отметить хорошую растворимость α -ТСП при 25 °С – более 2.5 мг/л [138] ($K_{sp} = 10^{-25.5}$) по сравнению с β -фазой ($K_{sp} = 10^{-29.5}$) и, особенно, гидроксилapatитом ($K_{sp} = 10^{-58.6}$) [134]. В связи с этим, α -ТСП считается непригодным для изготовления имплантатов, в связи со слишком быстрой резорбцией, при этом собственная костная ткань не успевает сформироваться. Однако α -ТСП используется в качестве компонента костных цементов.

α' -ТСП

Особого интереса к α' -ТСП полиморфу не существует из-за его спонтанной и полной реконверсии в α -ТСП при охлаждении. До настоящего момента, не сообщалось о возможности стабилизации α' -полиморфа при комнатной температуре. Сравнение дифрактограмм описанных полиморфов приведено на Рис. 41. Для α' -фазы ПГ была определена как $P\bar{3}m$ [140].

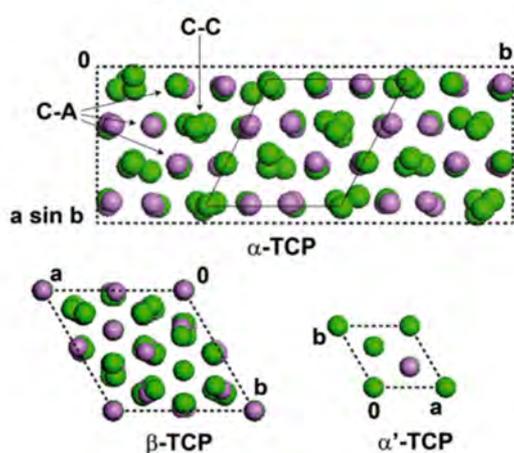


Рис. 40. Схематичные проекции элементарных ячеек полиморфов α -ТСР, β -ТСР, α' -ТСР вдоль направления $[001]$. Обозначения: Ca^{2+} – зеленые сферы; P^{5+} – фиолетовые сферы, O^{2-} не указаны. С-С – колонка катион-катион, С-А – колонка катион-анионная группировка [139].

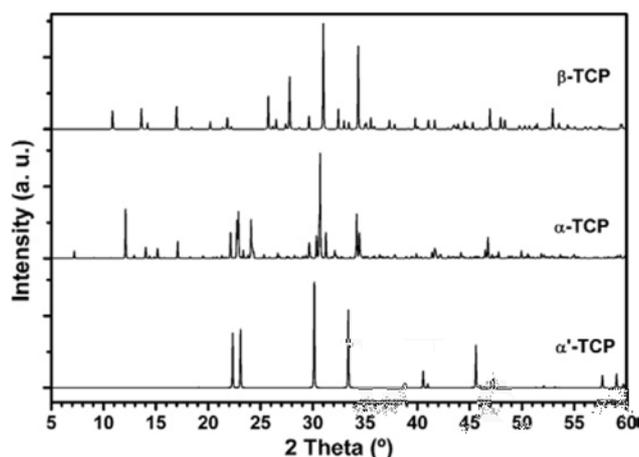


Рис. 41. Сравнение порошковых дифрактограмм различных полиморфов ТСР [139].

β' -ТСР

Как указывалось ранее, низкотемпературная β -фаза ТСР характеризуется ПГ $R3c$ [6]. Различные твердые растворы на основе β -ТСР также, в основном, характеризуются ПГ $R3c$ [72,141]. Позже, было сообщено о низкотемпературной β -фазе, которая, однако, характеризуется центросимметричным строением с ПГ $R\bar{3}c$ [142]. Показано, что при комнатной температуре фосфаты с замещением в $M5$ позиции на ион малого радиуса – M^{2+} , например Mg^{2+} или Zn^{2+} , и одновременным гетеровалентным замещением на $\text{P}\bar{3}\bar{3}^+ - R^{3+}$, с общей формулой $\text{Ca}_8M^{2+}R^{3+}(\text{PO}_4)_7$ обладают неполярной структурой [142]. Вывод о ПГ был сделан на основании данных, полученных методом ГВГ. Так, при наличии даже слабого сигнала при сравнении с кварцевым эталоном SiO_2 , строение соединения определяется как полярное.

Однако, переход $\beta \rightarrow \alpha$ не единственный высокотемпературный переход в области до 1200°C . Так, ему предшествует переход $\beta \rightarrow \beta'$ в области до 1100°C (920°C в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), температуру которого можно также существенно снизить путем введения крупных двузрядных ионов, таких как Pb^{2+} (520°C [36]) или Sr^{2+} (600°C [35]). Рассмотрим $\beta \rightarrow \beta'$ ФП более подробно.

$\beta \rightarrow \beta'$ сопровождается изменением ПГ. β' -фаза характеризуется неполярным строением, что было доказано при исследовании методом ГВГ. Сигнал ГВГ при нагревании до температуры ФП скачкообразно исчезал (Рис. 42а), а температуру исчезновения приняли

за температуру Кюри сегнетоэлектрика T_c [142]. Стоит отметить, что переход $\beta \rightarrow \beta'$ является обратимым, так как при охлаждении образцов сигнал ГВГ восстанавливается (Рис. 42e,f). Также, подтверждением T_c , найденной методом ГВГ, являются измерения диэлектрических характеристик (Рис. 43) или ДСК [143]. При достижении T_c , на кривой $\epsilon(T)$ наблюдается максимум (Рис. 43d), который соответствует ФП. Данному максимуму предшествует широкий пик на $\tan \delta$ (Рис. 43d), что позволяет сделать вывод о сегнетоэлектрической (СЭ) природе ФП.

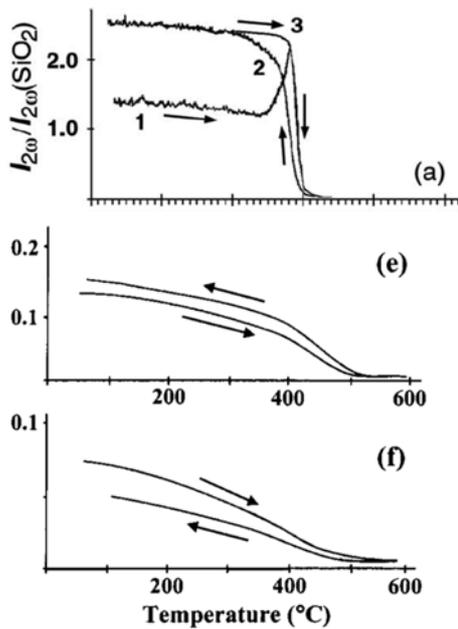


Рис. 42. Зависимость сигнала ГВГ для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ (a) [85] и $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$, $x = 11/7$ (e) $12/7$ (f) [35].

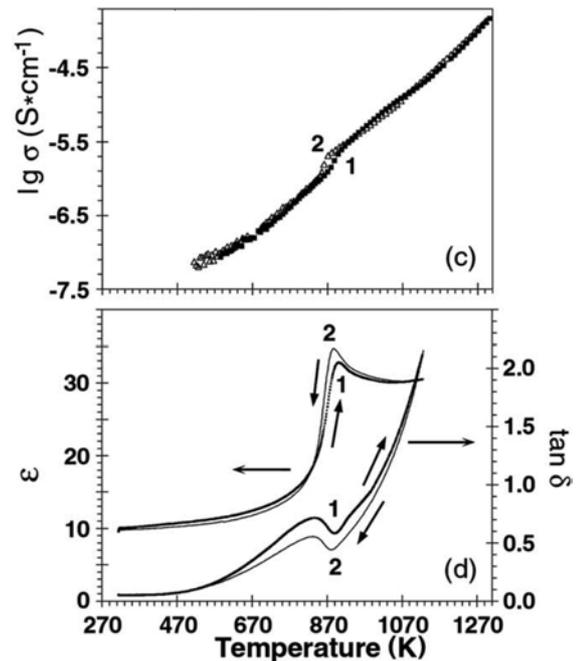


Рис. 43. Температурная зависимость проводимости $\lg \sigma$ (c), диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (d) для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ (a) [85].

Не так тривиален оказался вопрос об определении ПГ при ФП. Так, в [35] при изучении двойного фосфата $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ было постулировано, что $\beta \rightarrow \beta'$ ФП сопровождался изменением ПГ $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. При таком превращении половина тетраэдров PO_4 меняет свою ориентацию на противоположную вдоль оси c (Рис. 44). Таким образом, при нагревании наблюдается превращение $\beta (R3c) \rightarrow \beta' (R\bar{3}c)$. Основная сложность заключается в том, что проследить данное изменение ПГ на дифрактограммах затруднительно. При нагревании образца и достижении температуры ФП $\beta \rightarrow \beta'$, наблюдается лишь погасание рефлексов hkl для $l \neq 2n$ (Рис. 45), т. е. выше T_c все индексы l были четными [85,86]. Данный факт позволяет уменьшить вдвое параметр c для высокотемпературной фазы. Преобразование элементарной ячейки $a' = -a$, $b' = -b$, $2c = c$ приводит к группе $R\bar{3}m$ ($Z = 3$) с параметрами $a \approx 10 \text{ \AA}$ и $c \approx 19 \text{ \AA}$ в ПГ $R\bar{3}c$ (Рис. 46). Наблюдаемые на дифракционной картине условия отражений $-h + k + l = 3n$ для $hkil$, $h + l$

$= 3n$ для $hh0l$, и $l = 3n$ для $hh2hl$ (в гексагональной установке) соответствуют возможным ПГ $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$ с параметрами $a \approx 10 \text{ \AA}$ и $c \approx 19 \text{ \AA}$ для β' -фазы фосфата $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$. Для однозначного определения ПГ как в β -, так и в β' -фазах были проведены исследования методом электронной дифракции.

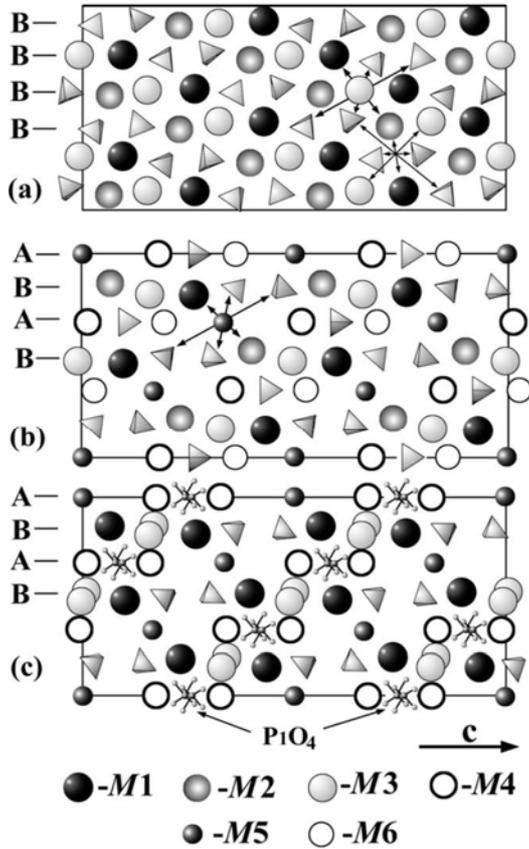


Рис. 44. Проекция (110) структуры $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$: (a, b) – β -фаза, ПГ $R3c$, и (c) – β' -фаза, ПГ $R\bar{3}c$ [85].

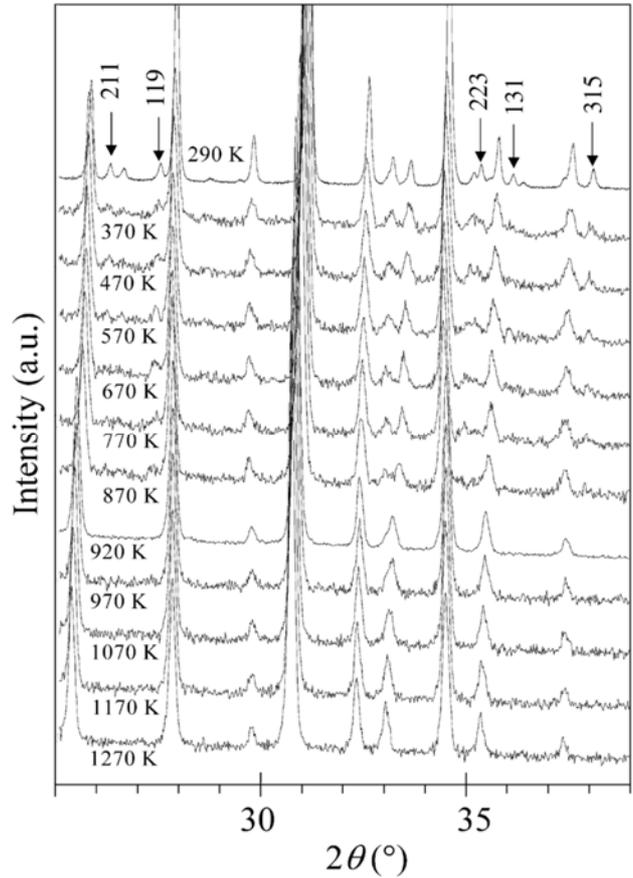


Рис. 45. Температурная зависимость дифрактограмм для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ (a). Рефлексы (hkl) соответствующие $l = 2n + 1$ в ПГ $R3c$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ и $c \approx 37 \text{ \AA}$) отмечены стрелками [85].

При комнатной температуре все рефлексы на Рис. 47 вдоль основных направлений индексируются в ПГ $R3c$. Отражения в направлении $[0001]$ подчиняются условиям $-h + k = 3n$ (ПГ $R3c$). Вдоль направления $[1\bar{1}00]$ присутствуют рефлексы $000l$ с $l = 3n$ (n – нечетное) запрещенные в ПГ $R3c$. Однако, интенсивность этих рефлексов значительно ниже, чем $000l$ с $l = 6n$. Наличие этих запрещенных отражений на картинах электронной дифракции было интерпретировано за счет явления двойной дифракции [85], которая может наблюдаться из-за взаимодействия прямого и отраженного электронных пучков [144].

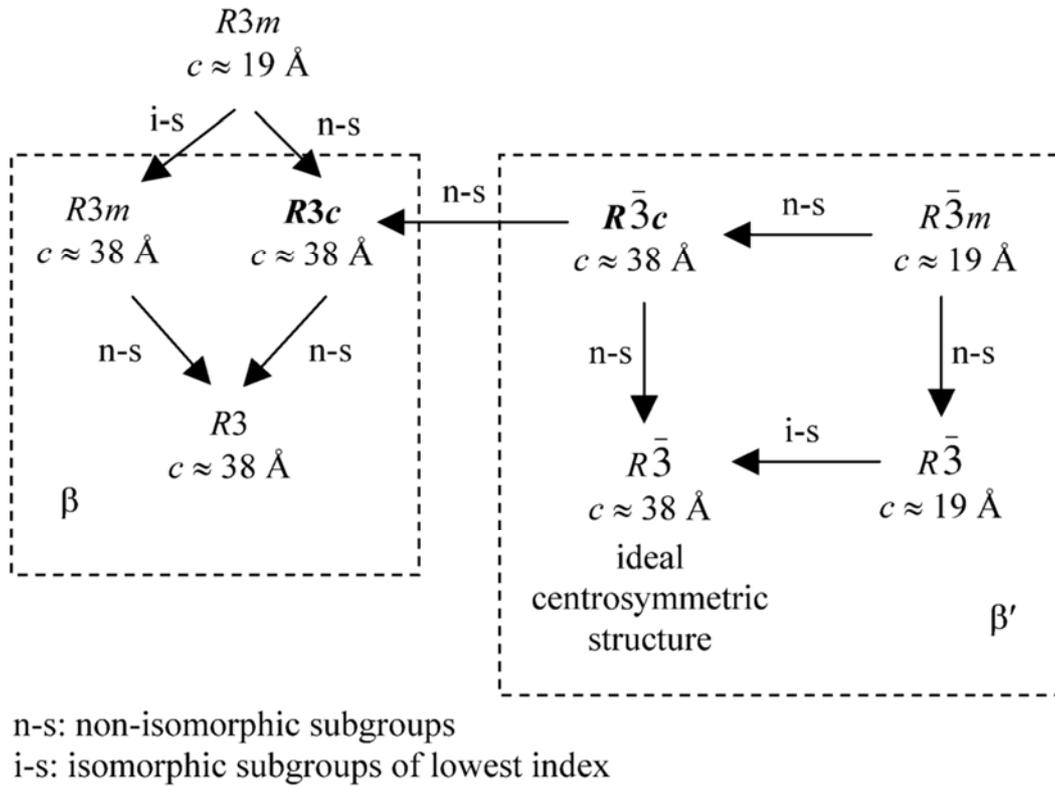


Рис. 46. Диаграмма группа–подгруппа для β и β' фаз в Ca₉Fe(PO₄)₇ [85].

При вращении образца вокруг оси (000*l*) интенсивности отражений 000*l* с $l = 3n$ (n – нечетное) постепенно ослабевали и, наконец, полностью исчезали (Рис. 47). Отражения 000*l* с $l = 3n$ (n нечетное) отсутствуют в направлении $[11\bar{2}0]$, так как отсутствуют условия для возникновения эффекта двойной дифракции. Изображения электронной дифракции вдоль направления $[11\bar{2}0]$ демонстрирует ромбоэдрический сдвиг рядов рефлексов вдоль c^* на $hc^*/3$. Таким образом, наблюдаемые условия отражений $-h+k+l = 3n$ для $hkil$, с экстра-условием $l = 6n$ для 000*l* приводит к только единственной возможной ПГ $R3c$ для β-фазы в соответствии с данными ГВГ и данными о пирозлектрическом эффекте, полученными в начале XX века [6].

Однако исследования методом ГВГ при высоких температурах свидетельствуют о вырождении нецентросимметричного строения (Рис. 42), и можно предположить переход в ПГ $R\bar{3}m$. Окончательный вывод о корректности выбора ПГ высокотемпературной β'-фазы позволили сделать исследования методом электронной дифракции. Нагрев образца фосфата Ca₉Fe(PO₄)₇ от 293 до 1133 К не вносил изменений в изображения электронной дифракции. Интенсивности отражений $hh2\bar{h}l$ с $l = 3n$ (n – нечетное) снижались, однако не исчезали полностью с повышением температуры от 778 до 1133 К (Рис. 48), в отличие от данных РФА, где все рефлексы с нечетными l не наблюдались выше T_c . В случае ФП $R3c \rightarrow R\bar{3}m$, сопровождающегося уменьшением вдвое параметра c от ~ 38 до $\sim 19 \text{ \AA}$, все отражения $hh2\bar{h}l$ на изображениях электронной дифракции с $l = 3n$ (n – нечетное) должны были бы

исчезнуть. Таким образом, полученные данные свидетельствовали о том, что возможен только ФП $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, поскольку пространственные группы $R3c$ и $R\bar{3}c$ имеют одинаковые условия отражений. Поэтому, результаты исследований методом электронной дифракции находятся в соответствии с диэлектрическими данными, но противоречат данным РФА.

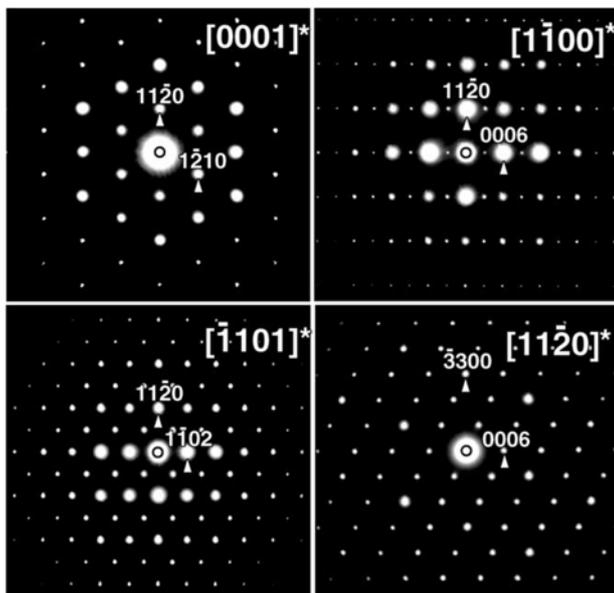


Рис. 47. Изображения электронной дифракции вдоль основных направлений для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ [85].

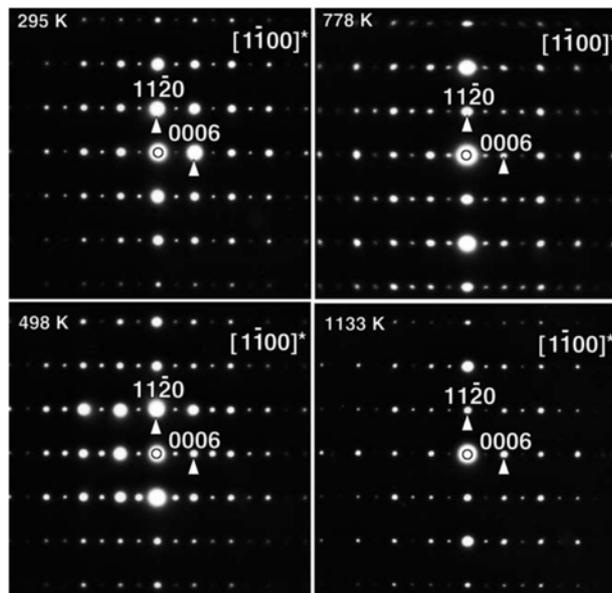


Рис. 48. Изображения электронной дифракции вдоль направления $[1\bar{1}00]$ для $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ при нагревании от 295 К до 1133 К [85].

Еще большую дискуссию составил вопрос о $\beta \rightarrow \beta'$ ФП в тех веществах, где β -фаза имеет изначально неполярное строение, т. е. ПГ $R\bar{3}c$ при низкой температуре. К такому классу β -ТСП фосфатов относятся твердые растворы с двойным замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ (в позиции $M5$) и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$, т. е. с общей формулой $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$. О различных видах замещений в β -ТСП было изложено в разделе 2.4. О том, что $\beta \rightarrow \beta'$ переход также существует в этой группе веществ, говорят данные диэлектрических измерений (Рис. 49) [142]. На зависимостях $\varepsilon(T)$ максимум существует, в то время как на $\tan \delta(T)$ такого эффекта нет (Рис. 49а,б). Фосфаты $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ были отнесены к антисегнетоэлектрикам (АСЭ) [145], а ФП $\beta \rightarrow \beta'$ к типу АСЭ \rightarrow ПЭ, где ПЭ – параэлектрическая высокотемпературная фаза [142]. Стоит отметить, что в данном случае ФП также является обратимым, так как при охлаждении максимум воспроизводим в цикле нагрев-охлаждение. На температурной зависимости электропроводности $\lg \sigma(T)$ (Рис. 49с) положение излома соответствует T_c , определенном при измерении $\varepsilon(T)$.

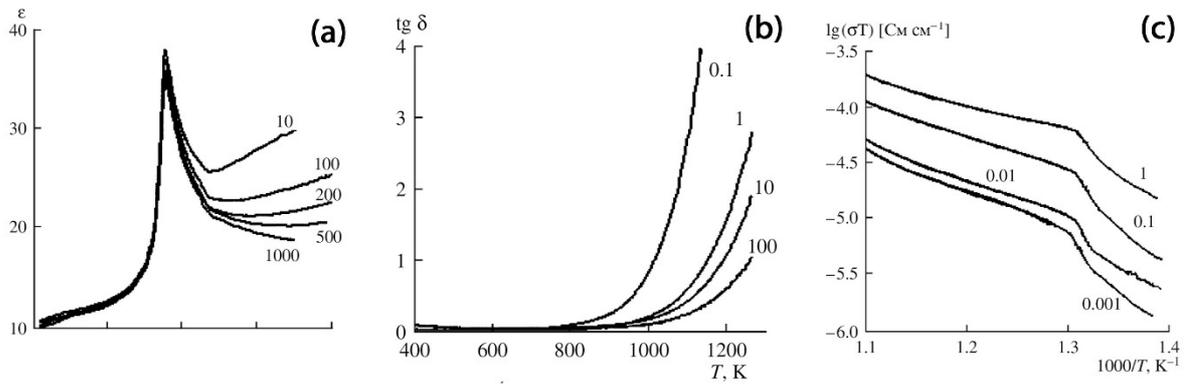


Рис. 49. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (a), тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (b) и электропроводности $\lg \sigma$ (c) для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ [142]. Цифры на кривых соответствуют частотам измерительного поля в кГц.

Присутствие ФП было однозначно зафиксировано, тогда как встает вопрос об изменении ПГ. В литературных данных отсутствуют исследования методом электронной дифракции, которые позволили бы однозначно определить ПГ высокотемпературной β' -фазы. Подводя итог по $\beta \rightarrow \beta'$ ФП, можно представить изменение ПГ следующими схемами, соответствующими СЭ (ПГ $R3c$) и АСЭ (ПГ $R\bar{3}c$) β -фазам:

$$\begin{cases} R3c \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow P2_1/a \\ R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow P2_1/a \end{cases}$$

где ПГ $P2_1/a$ соответствует α -ТСП фазе. Некоторые исследователи полагают, что первой последовательности ПГ переходу из $\beta' \rightarrow \alpha$ фазу предшествует превращение $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$, т. е. $R3c \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow P2_1/a$, однако убедительных доказательств присутствия дополнительного превращения нет.

γ -ТСП

Стоит отметить, что β -ТСП не устойчив при высоких температурах, сочетающихся с высоким давлением. Так, при 950 °С при 4 ГПа [146] наблюдается ФП переход β -ТСП $\rightarrow \gamma$ -ТСП. γ -фазу называют туитом, и его кристаллическая структура значительно отличается от β -ТСП. γ -ТСП – это высокоплотный полиморф, который изоструктурен $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, т. е. обладает структурой пальмиерита. Изначально, такой γ -полиморф был синтезирован при 12 ГПа при 2300 °С [147], однако после, было показано, что возможно получение γ -фазы при более мягких условиях. Также туит был найден в виде минерала внеземного происхождения (метеорит Suizhou L6 Chondrite) [148]. Стоит отметить, что туит был найден в ударных прожилках пород и предположено, что его формирование связано с ударной трансформацией фосфата. В земных породах до настоящего момента туит не найден [149].

В структуре γ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($R\bar{3}m$, $a = 5.258 \text{ \AA}$, $c = 18.727 \text{ \AA}$ [148]) имеются стандартные фосфорные тетраэдры, атомы кальция занимают две объемные катионные позиции. Позиция $M1$ имеет КЧ = 12 со средней длиной связи 2.739 \AA , в то время как позиция $M2$ демонстрирует КЧ = 10 со средним расстоянием $M\text{--O}$ 2.588 \AA (Рис. 50) [147]. В структуре имеется последовательность $\text{PO}_4\text{--}M2\text{O}_{10}\text{--}M1\text{O}_{12}\text{--}M2\text{O}_{10}\text{--}\text{PO}_4$ в направлении оси c . Объемы полиэдров $M1$ и $M2$ составляют 50.23 и 36.61 \AA^3 [148], что является сравнительно большой величиной, поэтому данный полиморф активно изучается ввиду возможности его формирования как внутримантийных минералов и накопления в них внутри крупных элементов, таких как Sr, Th, или U.

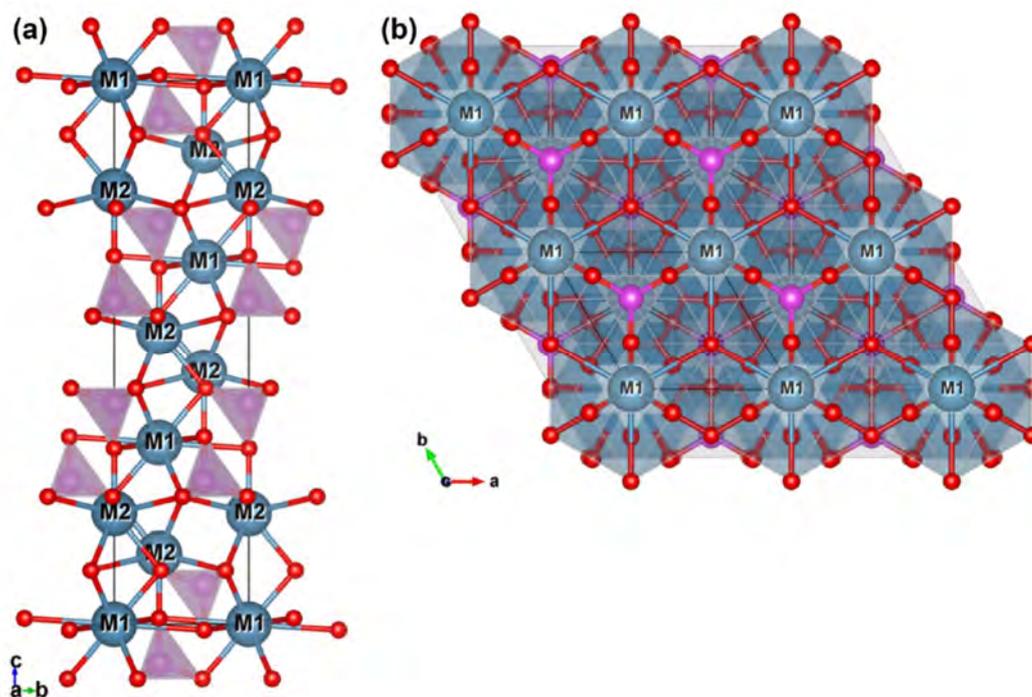


Рис. 50. Проекция структуры γ -ТСП (а) и полиэдры позиций $M1$ (б) [148].

2.7. Люминесцентные свойства фосфатов со структурой β -ТСП

Структурный тип β -ТСП является родоначальником большого класса материалов с широким спектром как физических, так и биологических свойств. Фосфаты, включающие в свой состав ионы лантанидов, являются люминофорами, перспективными для применения в светодиодах белого (WLED – white light emission diode) или специального назначения (так называемые люминофор-конвертируемые светодиоды – pc-LED), лазерных материалов или БИК-люминофоров (БИК – ближний инфракрасный), т. е. различных задач фотоники.

Такие устройства применяются повсеместно, в частности, для искусственного освещения, и имеют ряд существенных преимуществ перед другими видами излучающих устройств, ввиду высокой энергоэффективности, стабильности, долговечности и отсутствию токсичности. Так, люминофор преобразует световое излучение синего InGaN

чипа (с максимумом длины волна на 465 нм [150]) за счет даунконверсии и переизлучает уже в области с более низкой энергией, например, коммерческий люминофор $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (Рис. 51). Сам люминофор нанесен или непосредственно на светодиодный чип, или на подложку из эпоксидного или силиконового герметика/клея. Для решения вопросов, касающихся качества света (см. далее) применяются и другие решения, связанные с использованием синих/зеленых/красных люминофоров [151]. Несмотря на то, что рс-WLED сборки имеют недостатки ввиду больших стоковых потерь (из-за преобразования энергии возбуждения с понижением длины волны), так называемого «старения» люминофора, в настоящий момент – эта основная структура рынка освещения.

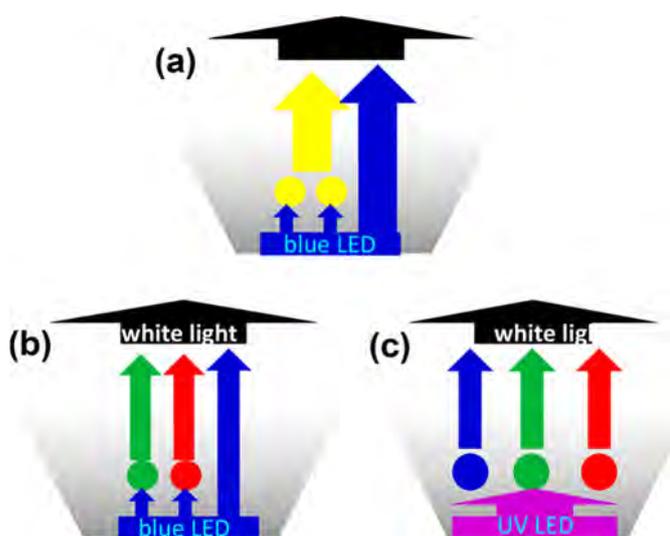


Рис. 51. Три типа рс-WLED [151]. (а) синий LED + желтый люминофор, (б) синий LED + зеленый/красный люминофор, (с) УФ LED + синий/зеленый/красный люминофоры.

Несмотря на высокую эффективность светодиодов (гетероструктур на основе InGaN), их КПД составляет порядка 35%-45%. Следовательно, часть энергии расходуется на тепловое излучение. В светодиодной сборке может происходить повышение температуры на поверхности чипа, а это значит, что важным требованием, предъявляемым к люминофору, должна быть высокая температурная стабильность, а также стабильности фотолюминесценции.

Неорганические люминофоры, в частности фосфаты со структурой β -TCP, допированные ионами лантанидов, являются перспективной составляющей рс-LED. Критерием использования люминофора в рс-LEDs является его эффективное поглощение в УФ или ближнем УФ диапазоне и при этом интенсивно излучать в видимой области спектра. Также важно, чтобы переходы, ответственные за возбуждение и излучение, не были запрещенными правилами отбора. Введение ионов лантанидов в кристаллические матрицы, с точки зрения задач фотоники, стало решением данной проблемы. Ионы лантанидов в кристаллических матрицах могут быть эффективно возбуждены, или

«накачаны» УФ и излучением синей области спектра, генерируемым коммерческим InGaN чипом, при этом демонстрируя эффективную эмиссию в видимом диапазоне.

В данной диссертационной работе основное внимание будет уделено лантанидам в степени окисления +3. Дадим более подробные понятия люминофорам, и процессам, происходящим при наблюдении явления люминесценции.

2.7.1. Люминофоры и люминесценция

Люминесцентные материалы, известные как *люминофоры*, преобразуют энергию в электромагнитное излучение, обычно в видимом диапазоне энергий. Люминофоры, рассматриваемые в настоящей диссертационной работе, представляют собой твердые вещества, которые испускают фотоны при возбуждении внешним источником энергии, таким как ультрафиолетовое излучение (фотолюминесценция). *Люминофоры* состоят из кристаллической матрицы, в нашем случае, – фосфата кальция, прозрачной для возбуждающего излучения, и активатора, который способен переходить в возбужденное состояние. Обычно, активаторами являются 3d- или 4f-элементы. Сам активатор представляет собой дефект замещения и подвержен фононным возмущениям решетки. Перспективность β -ТСР-люминофорам придает тот факт, что фосфат-анион PO_4^{3-} практически не поглощает в УФ-видимой области спектра, поэтому такие вещества могут применяться как оптические материалы. Стоит отметить, что фосфаты используются как люминофоры «первого поколения» в ртутных люминесцентных лампах – галофосфаты кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [152], в которых активаторами являются ионы Sb^{3+} и Mn^{2+} .

Процесс люминесценции происходит путем поглощения энергии активатором, колебательной релаксации и последующего испускания фотона с возвратом в основное состояние (Рис. 52). Эффективность люминофора зависит от степени релаксации, происходящей во время активации и излучения. Колебательная релаксация – это процесс, при котором энергия теряется в решетке в виде тепла, и его необходимо минимизировать, чтобы получить максимальную светоотдачу, или квантовый выход – QY.

Возбуждение за счет фотонов с их последующим испусканием фотонов называется *фотолюминесценцией* – ФЛ. На конфигурационной диаграмме мы можем наблюдать ФЛ как возвращение в основное состояние.

По способу вызвать явление люминесценции в веществе выделяют различные типы, представленные на Рис. 53. Далее, будет рассмотрена фотолюминесценция, так как именно данный тип люминесценции является предметом исследования в диссертационной работе.

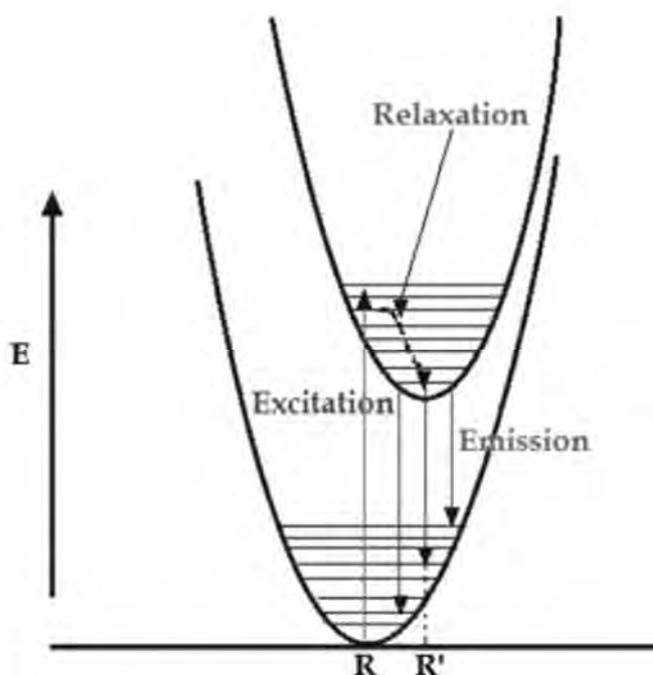


Рис. 52. Конфигурационная диаграмма в люминесцентном центре [153].

2.7.2. Фотолюминесценция

Некоторые твердые тела, за исключением металлов, включая полупроводники, имеют, так называемые, энергетические щели для проводящих электронов. Стоит учесть, что при рассмотрении зонной модели твердого тела, принимается адиабатическое приближение, т. е. электроны в твердом теле не связаны прочно с атомами, а могут перескакивать с одного атома на другой, при этом атомы неподвижны. Эти слабо связанные, т. е. делокализованные, электроны в твердом теле имеют совершенно разные энергии. При этом электроны атомов на внутренних оболочках остаются связанными и, условно, неподвижны относительно рассматриваемого атома.

Электроны с энергией выше определенного значения называются электронами проводимости, а электроны с энергией ниже определенного значения называются валентными электронами. Это показано на Рис. 54, где они обозначены как *зона проводимости* (CB – conduction band) и *валентная зона* (VB – valence band). Слово «зона» используется потому, что электроны имеют дискретные энергии. Кроме того, существует энергетический зазор между состояниями электронов из зон проводимости и валентной зоны. В нормальных условиях электронам запрещено иметь энергию между валентной зоной и зоной проводимости – и этот энергетический зазор называется запрещенной зоной. Энергетическое значение запрещенной зоны – ширина запрещенной зоны, обозначаемое как E_g – band gap energy (Рис. 54).

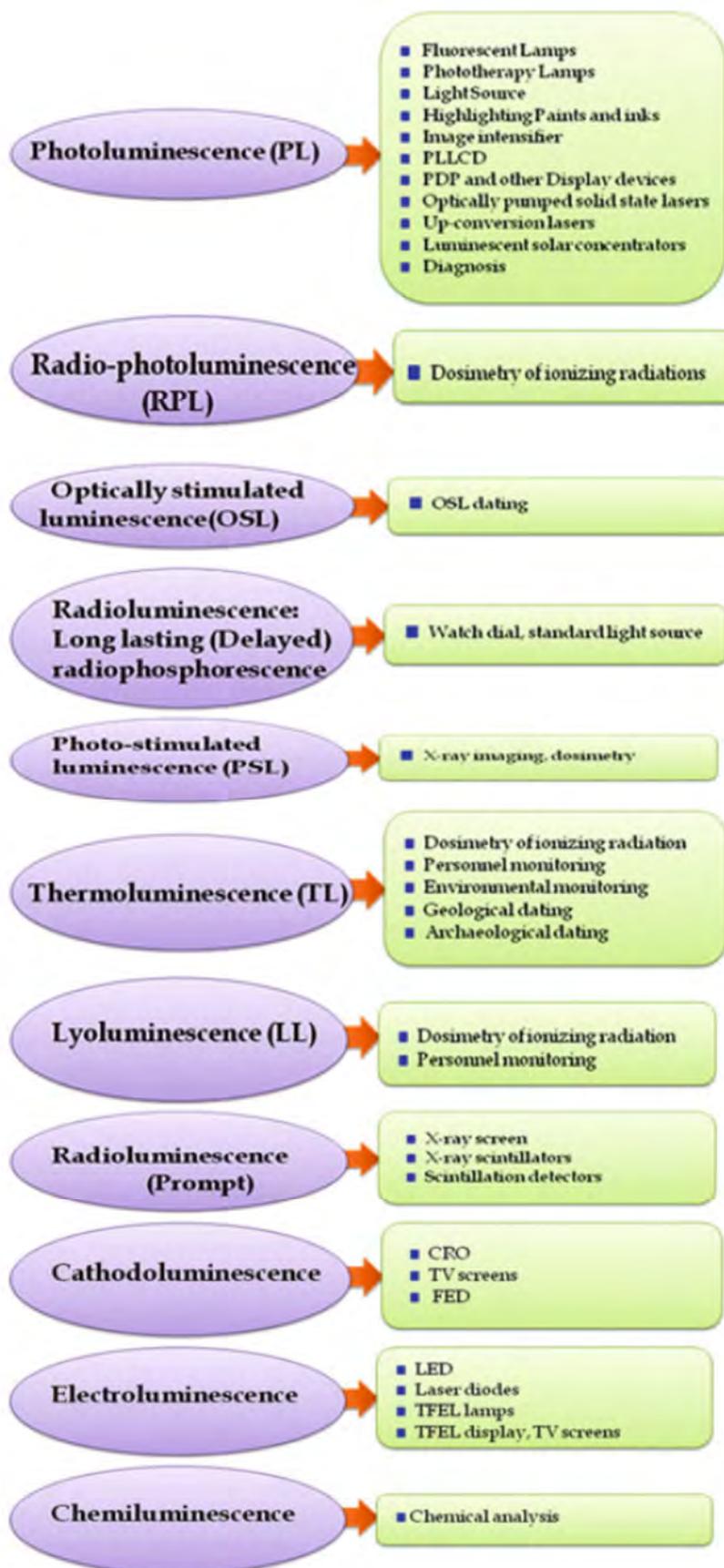


Рис. 53. Типы люминесценции и их приложения [153].

Если фотон имеет энергию E большую, чем энергия запрещенной зоны E_g ($E > E_g$), то эта энергия может поглотиться и, тем самым, поднять электрон из валентной зоны вверх в зону проводимости через запрещенную энергетическую зону (Рис. 54). В данном процессе фотовозбуждения электрон, обычно, имеет избыточную энергию, которую он теряет, прежде чем остановится при самой низкой энергии в зоне проводимости путем безызлучательной релаксации – nonradiative relaxation (Рис. 54). Далее, электрон падает обратно в валентную зону, а энергия, которую он теряет, снова преобразуется в люминесцентный фотон, который излучается из данного люминофора. Таким образом, энергия испущенного фотона является прямой мерой энергии запрещенной зоны E_g .

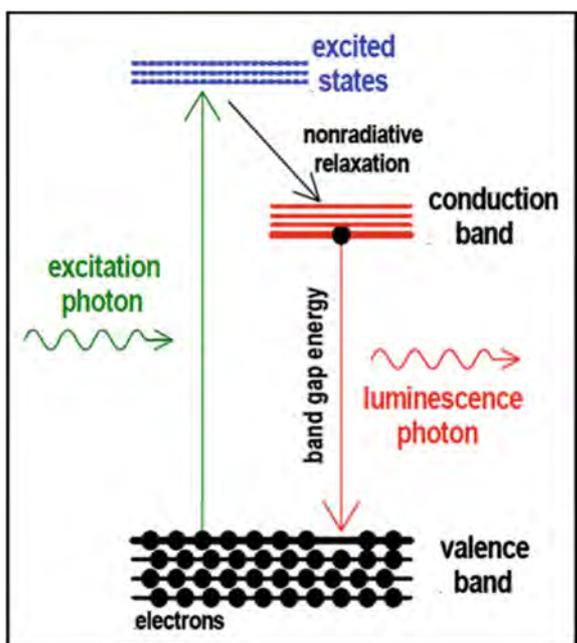


Рис. 54. Процесс фотолюминесценции [153].

ФЛ не следует путать с отражением, преломлением или рассеянием света, которые обуславливают большую часть цветов при дневном или ярком искусственном освещении. ФЛ отличается тем, что свет поглощается в течение определенного времени и обычно производит свет с частотой, которая ниже частоты поглощенного света, так как часть тратится на безызлучательную релаксацию, но в остальном – не зависит от нее.

Далее, оперируя и анализируя люминесцентные свойства, мы будем пользоваться спектрами фотолюминесценции, в виде функции распределения интенсивности ФЛ $I_{\text{ФЛ}}$ по длинам волн λ в нм. При этом $I_{\text{ФЛ}}$ будет даваться в относительных единицах, так как данная величина будет разниться от марки прибора, ширины щели, плотности покрытия образца на кювете, напряжения возбуждающего излучения и т.д. Абсолютное значение эффективности для люминофора может дать измеренный *квантовый выход* – QY – quantum yield. Эта величина будет определяться как

$$QY = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{погл}}}$$

где $N_{\text{изл}}$ – число излученных квантов, и $N_{\text{погл}}$ – число поглощенных квантов люминофором [154].

Спектр возбуждения ФЛ – ВФЛ – photoluminescence excitation (PLE) – показывает при какой длине волны (частоте) наиболее эффективно возбуждать исследуемый люминофор. Спектр ВФЛ описывается функцией:

$$PLE = \frac{I_{\text{люм}}(\nu)}{I_0(\nu)}$$

где $I_{\text{люм}}(\nu)$ – интенсивность фотолюминесценции, и $I_0(\nu)$ интенсивность возбуждающего излучения, взятые при частоте ν . Энергетический максимум на спектре ВФЛ соответствует $E < E_g$.

Полосы с переносом заряда (СТВ (или CTS) – charge transfer band (states)) являются широкими неразрешенными полосами без тонкой структуры в УФ области спектра ВФЛ. Природа возникновения данных полос на спектрах ВФЛ, например, иона Eu^{3+} заключается в переносе электрона с кислородного окружения на ион Eu^{3+} , и, тем самым, его окисления до стабильной полузаполненной оболочки в $\text{Eu}^{2+} [\text{Xe}]4f^7$ [155]. Положение СТВ сильно зависит от природы координационного окружения (лигандов). Полосы СТВ могут быть полезны для сенсбилизации люминесценции ионов PЗЭ^{3+} , поскольку они могут действовать как антенна для поглощения и передачи энергии возбуждения иону PЗЭ^{3+} . Наиболее известным примером соединения с сенсбилизацией через полосу переноса заряда является, коммерчески используемый красный люминофор $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, в котором УФ-излучение длиной волны 254 нм, например, от ртутной лампы, поглощается полосой СТВ люминофора, а затем переносится на ион Eu^{3+} . Возбуждение в состоянии с переносом заряда быстро термализуется в нижней части, а затем питает 4f-состояния ионов PЗЭ^{3+} вблизи минимума состояния с переносом заряда [156]. Энергетический минимум CTS (charge transfer state) находится вблизи уровня $^5\text{D}_3$ (Рис. 55) иона Eu^{3+} . В связи с этим, термическая депопуляция излучающих уровней ^5D может быть реализована как $^5\text{D} \rightarrow \text{CTS}$. Согласно исследованиям [156], состояние CTS, зачастую, слабо возбуждает уровни $^5\text{D}_3$, тогда как напрямую возбуждает $^5\text{D}_2$.

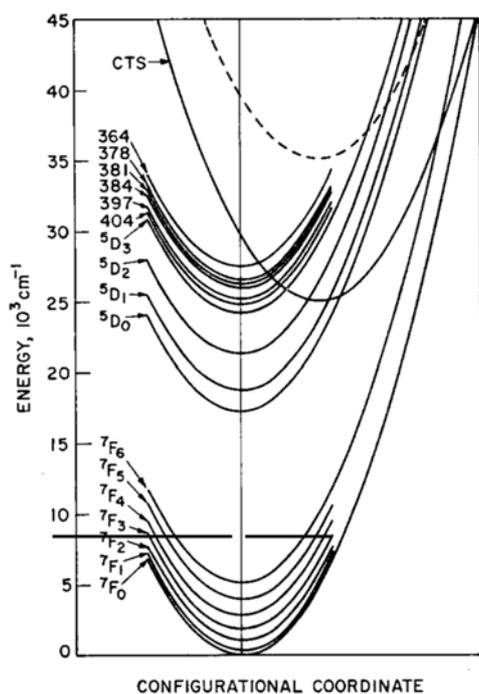


Рис. 55. Координатно-конфигурационная диаграмма для 4f и CTS уровней иона Eu^{3+} для $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Пунктирная линия качественно показывает наивысшую позицию CTS во многих оксидных матрицах. Уровни, лежащие выше ${}^5\text{D}_3$ обозначены их соответствующими длинами волн поглощений с уровня ${}^7\text{F}_0$ [156].

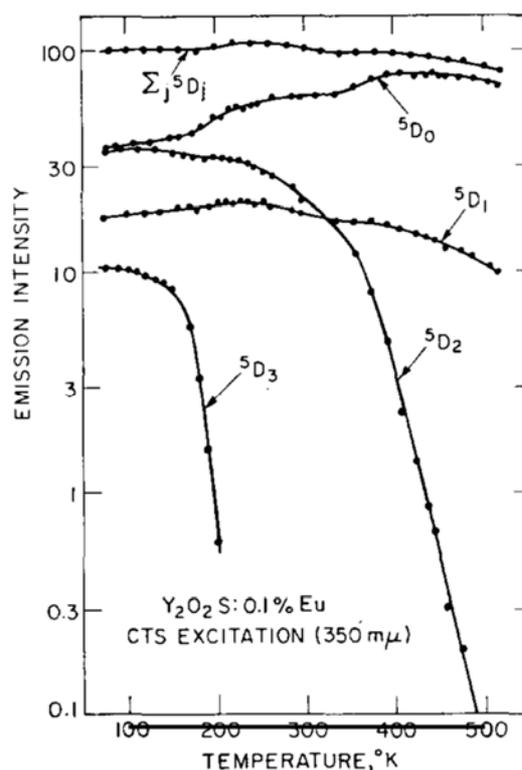


Рис. 56. Температурная зависимость излучения с уровней ${}^5\text{D}_J$ при возбуждении через СТВ [156].

В люминофорах $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ излучающие ${}^5\text{D}_J$ -состояния питаются напрямую, в то время как в $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ подпитываются высшие 4f-состояния. Энергия состояний с переносом заряда не должна быть слишком низкой, так как в противном случае возбужденное состояние ${}^5\text{D}_0$ будет тушиться и эмиссия европия не будет наблюдаться [156]. Положение полос с переносом заряда сильно зависит от температуры. Излучение с уровней ${}^5\text{D}_J$ в $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ гасится последовательно с повышением температуры в порядке ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_0$ [157] (Рис. 56). Это тушение состояний ${}^5\text{D}_J$ связано с термически активируемым резонансным переходом из ${}^5\text{D}_J$ в состояния с переносом заряда CTS, за которым следуют обратные кроссоверы в более низкое по энергии возбужденное состояние ${}^5\text{D}_J$ [157].

Спектр излучения ФЛ – photoluminescence emission (РД) – состоит из полос, положение которых соответствует электронным переходам с возбужденных уровней люминофора в основное состояние. Спектры ФЛ зависят от длины волны возбуждения, температуры.

2.7.3. Вклад ширины запрещенной зоны

Кристаллическая матрица с шириной запрещенной зоны от 3 до 5 эВ считается наилучшей для получения люминофоров, иными словами, с широкой шириной запрещенной зоны – E_g . Это связано с тем, что для эффективного излучения в видимой области спектра люминофор должен быть прозрачен для возбуждающего излучения, и это определяет величину $E_g \geq 3.0$ эВ [154]. Так, монохроматическое излучение может быть описано как поток фотонов с одинаковой энергией:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24 \text{ эВ} \cdot \text{нм}}{\lambda} * 1000$$

Широкозонные матрицы предотвращают возбуждение в зоне проводимости. Изменение величины E_g люминофора, ее увеличение, посредством замещений является эффективным подходом для возможного смещения полос излучения, а также для улучшения термической стабильности люминесцентного материала. Так, например, при сравнении фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgBi}_{0.30}(\text{PO}_4)_7:0.70\text{Eu}^{3+}$ введение примеси европия приводит к повышению значения E_g с 3.28 эВ до 3.37 эВ, соответственно [158] (Рис. 57). В стронциевых аналогах фосфатов со структурой β -ТСР ширина запрещенной зоны принципиально не отличается, хотя и составляет несколько большую величину. Так, в $\text{Sr}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ она была оценена как 3.53 эВ [159].

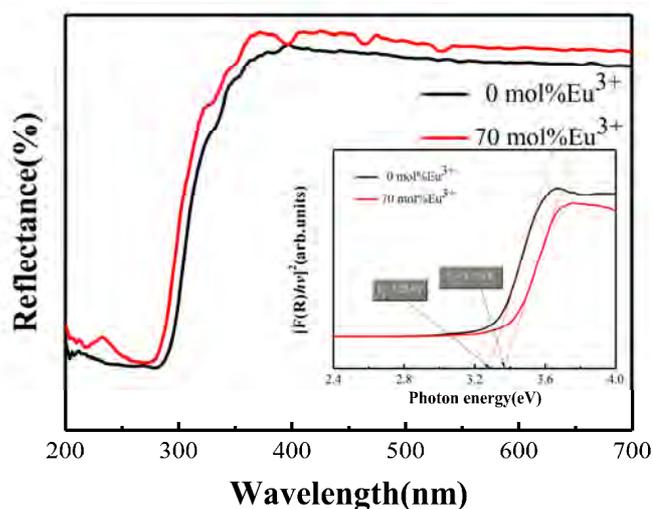


Рис. 57. Спектры диффузионного отражения фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgBi}_{0.30}(\text{PO}_4)_7:0.70\text{Eu}^{3+}$; вставка – спектр поглощения в координатах Таука [158].

Для расчета ширины запрещенной зоны E_g экспериментальным путем используется спектр диффузионного отражения с его перестроение в координатах Таука [160] $h\nu(A \cdot h\nu)^{1/2}$ (Рис. 57, вставка), используя расчет :

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

где α — коэффициент поглощения, h — постоянная Планка, ν — частота фотона, т. е. $h\nu$ — энергия фотона, а E_g — энергия запрещенной зоны, и B — константа, n — степенной

коэффициент, равный $\frac{1}{2}$, так как переход для кристаллических неорганических матриц является непрямым [161]. Коэффициент поглощения рассчитывается с помощью функции Кубелки-Мунка [162]:

$$\alpha = \frac{(1 - R^2)}{2R}$$

где R – наблюдаемое значение отражения на спектре диффузионного отражения. График в координатах Таука показывает величину $h\nu$ (энергию фотона) по оси абсцисс и величину $(\alpha h\nu)^{1/2}$ по оси ординат. Таким образом, экстраполяция этой линейной области по оси абсцисс дает энергию запрещенной зоны (Рис. 57). Стоит отметить, что изначально такие расчеты были выведены для полупроводников, а после были адаптированы для оценки E_g и других материалов [161].

2.7.4. Собственная люминесценция β -ТСР матрицы.

Большинство неорганических кристаллических матриц неактивны и не люминесцируют в отсутствие ионов лантанидов. Для собственного свечения матрицы, т. е. не связанного с наличием активаторов или дефектов, необходимо возбуждение с $E > E_g$ [154]. Чистый фосфат β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет собственную люминесценцию при возбуждении рентгеновским излучением (молибденовая трубка 50 кВ, 20 мА [163]). На спектрах радиолюминесценции β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ при 30 К (Рис. 58) можно наблюдать широкую полосу в диапазоне от 300 до 550 нм с максимумом при 400 нм. Структура этой полосы представляет собой суперпозицию минимум трех полос, около 345, 410 и 485 нм. При комнатной температуре – 293 К эти полосы исчезают в $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 58). В [163] природу этих полос связывали со свечением захваченных экситонов. Вторую широкую полосу, наблюдаемую в $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ при 655 нм связывали с переходом ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ иона Mn^{2+} , расположенного в позиции $M5$, так как он является основным примесным элементом в кальций-содержащих реагентах [163], т. е. данная полоса имеет примесную природу.

Стоит отметить, что подтверждением факта, что люминесценция в области 400 нм является собственной, служит аналогичный, наблюдаемый в β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, спектр ФЛ [164] (Рис. 59). На спектре ФЛ при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм наблюдается аналогичная широкая полоса, которая была отнесена к самозахваченным экситонам. В [164] было оценено время жизни в возбужденном состоянии β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которое составило 391 нс. Таким образом, результаты радиолюминесценции соответствуют данным фотолюминесценции. Также, при исследовании радиолюминесценции [164] полоса при 655 нм, приписанная Mn^{2+} в [163] отсутствовала (Рис. 60), что говорит о верности выдвинутого предположения о примесной природе данной полосы.

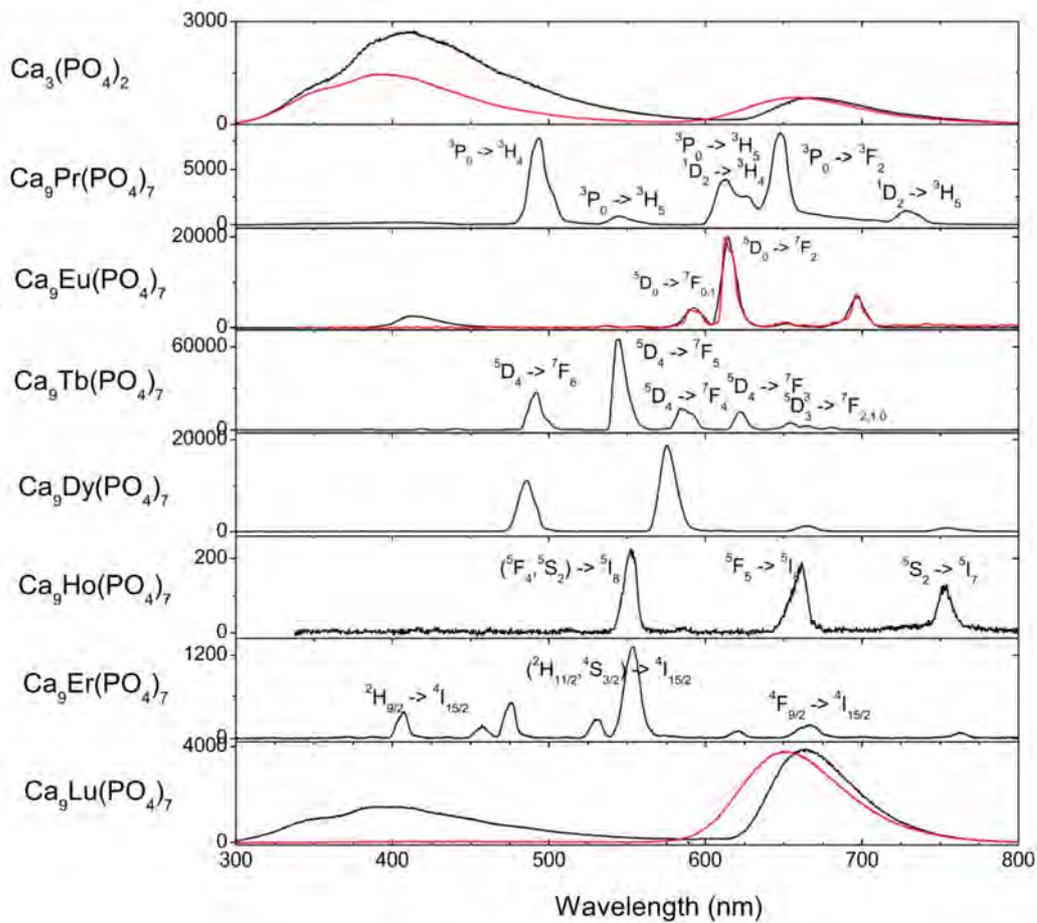


Рис. 58. Спектры радиолуминесценции β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ при 30 К (черная линия) и 293 К (красная линия) [163].

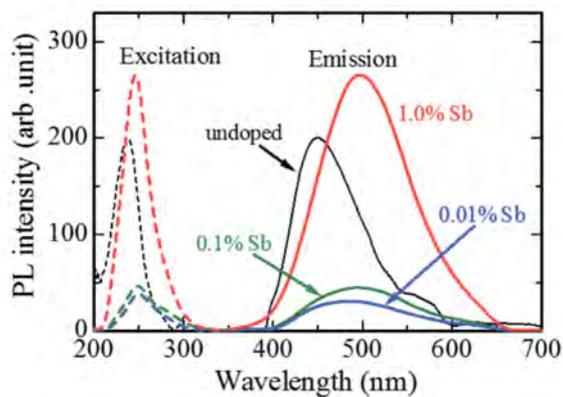


Рис. 59. Спектры возбуждения (пунктирная линия) и излучения фосфатов β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (черные кривые) и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sb}^{3+}$ [164].

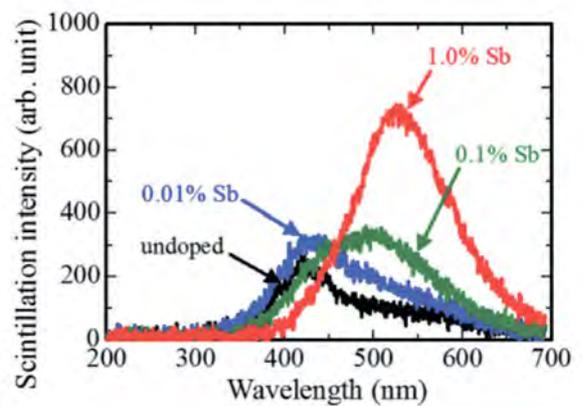


Рис. 60. Спектры радиолуминесценции β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (черная) и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sb}^{3+}$ [164].

Интересным, является феномен, наблюдаемый в работе [165]. Так, фосфат $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ без примесей ионов-активаторов демонстрировал интенсивную фотолюминесценцию в области при 400–550 нм с пиком при 439 нм (Рис. 61а). На спектре ВФЛ (черная линия на Рис. 61а) присутствует широкая полоса в области 200–320 нм с максимумом при 263 нм. Авторы [165] объясняют люминесценцию в $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ в соответствии с известным механизмом: ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и PO_4^{3-} сами по себе не способны проявлять какую-либо люминесценцию, ввиду полностью заполненных электронных оболочек [154]. Поэтому феномен возникновения ФЛ в $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ связан с дефектами/примесями в этом образце фосфата. Так как изучение методом ЭПР не привело к каким-либо результатам ввиду отсутствия сигнала, то в данном случае имеет место дефектный механизм люминесценции. Так, в [165] $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ получали методом Печини, и для сравнения провели синтез этого же состава твердофазным методом в отсутствие органических веществ. На спектрах ФЛ отсутствовали какие-либо эмиссионные полосы (Рис. 61а синяя, розовые линии), что позволило сделать вывод о свечении, так называемых, углеродных квантовых точек, которые стабилизировались в фосфате при синтезе с использованием полиэтиленгликоля и лимонной кислоты, как гелеобразователей [165].

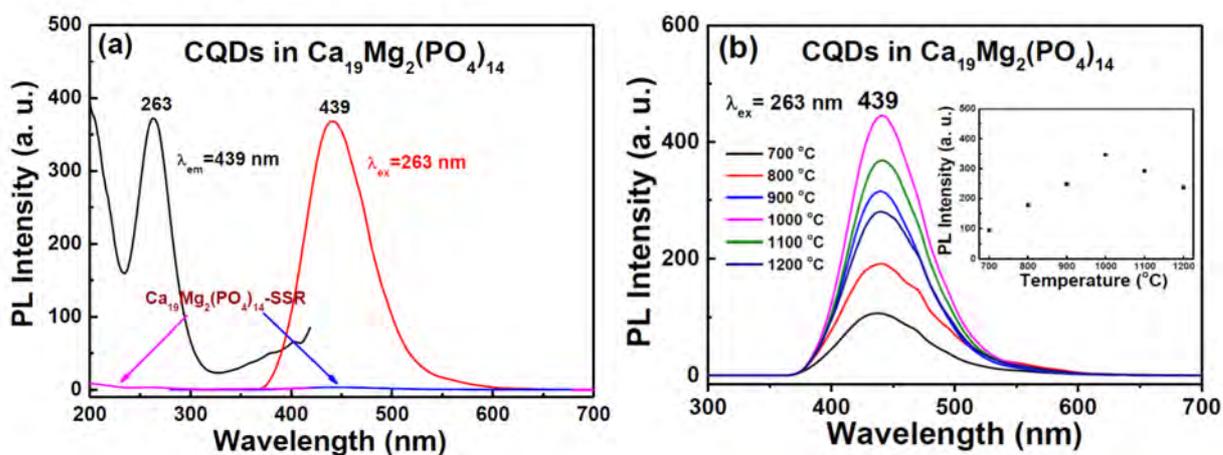


Рис. 61. Спектры возбуждения и излучения ФЛ углеродных квантовых точек в $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ отожженных при 1000 °С (а); Спектры излучения ФЛ углеродных квантовых точек в $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ отожженных при различных температурах [165].

При изменении температуры отжига на спектрах ФЛ сначала наблюдается монотонный рост интенсивности в области 700 до 1000 °С (Рис. 61b), связанный с улучшением кристалличности и уменьшением числа дефектов. Дальнейшее снижение интенсивности ФЛ связано с окислением углеродных квантовых точек [165].

2.7.5. Термостимулированная люминесценция β-ТСР

Предметом отдельных исследований является термостимулированная люминесценция (Thermally stimulated luminescence – TSL) в люминофорах со структурой β-

ТСР, так как она может быть использована, как метод дозиметрического контроля ионизирующего излучения. Кроме того, TSL – это эффективный метод для оценки глубины ловушки [166]. Если для сцинтилляционных материалов необходимы условия чрезвычайно малых времен жизни и низкое послесвечение, то, так называемые, накопительные люминофоры, могут временно накапливать энергию. В таких люминофорах запасается энергия в виде носителей заряда, возбужденных за счет наведенного ионизирующего излучения. Эти носители захватываются в стабильных локализованных центрах – ловушках. Далее, захваченные электроны или дырки могут быть освобождены за счет термической или световой стимуляции с испусканием фотонов. Таким образом, TSL определяется как испускание света при нагревании твердого тела после предшествующего поглощения энергии при облучении. Альтернативным источником излучения являются высокоэнергетические лучи (рентгеновские и гамма-лучи), УФ-видимое-ИК излучение и электронный пучок. По сути, это излучение является накопителем энергии, тогда как нагрев является лишь спусковым крючком, помогающим высвободить поглощенную энергию. Источник облучения, продолжительность облучения, интервал после прекращения облучения и температура окружающей среды влияют на распределение электронов в различных ловушках (от мелких до глубоких). Кривые TSL представляют собой зависимость интенсивности свечения люминофора от температуры, тогда как температура наблюдаемая на кривых TSL пропорциональна глубине созданной ловушки [167].

Так как фосфат кальция является основным минеральным компонентом костей и зубов, и его эффективный атомный номер (Z_{eff}) близок к таковому мягких тканей ($Z_{\text{eff}} = 7.13$), то фосфаты β -ТСР рассматривались для измерения дозы радиации, поглощенной человеческим телом [164]. В [97] сообщалось об отсутствии TSL для чистого фосфата β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в то время как в [164], после вычета фона, наблюдались (Рис. 62) три полосы с пиками около 90, 160 и 360 °С. Эти полосы свечения были в соответствии с предыдущим результатами [168]. Интенсивности TSL всех пиков свечения уменьшались с увеличением концентрации примеси Sb^{3+} . Так, легирование Sb^{3+} подавляло образование центров захвата в β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [164].

В [163] исследование TSL было проведено при различных длинах волн в области 300–800 нм (Рис. 63). При возбуждении на 406 нм свечение демонстрировало экситонное свечение β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ матрицы. При этом пики, отмеченные А, В, С (Рис. 63), на кривой TSL связывали с дефектами структуры [163]. Дополнительные пики D и E при возбуждении на 663 нм были малой интенсивности были отнесены к свечению примеси ионов Mn^{2+} . Кривые свечения TSL показывают очень слабую интенсивность выше 300 К (Рис. 63), что указывает на отсутствие устойчивой люминесценции β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 300 К. Таким образом, было показано, что фосфат β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не пригоден в чистом виде в качестве материала для дозиметрии, и введение примесей/дефектов необходимо для реализации таких применений

[163]. Данное исследование положило основу для РЗЭ-допированных β -ТСР. Ограничимся описанием TSL свойств фосфатов со структурой β -ТСР в рамках данной главы.

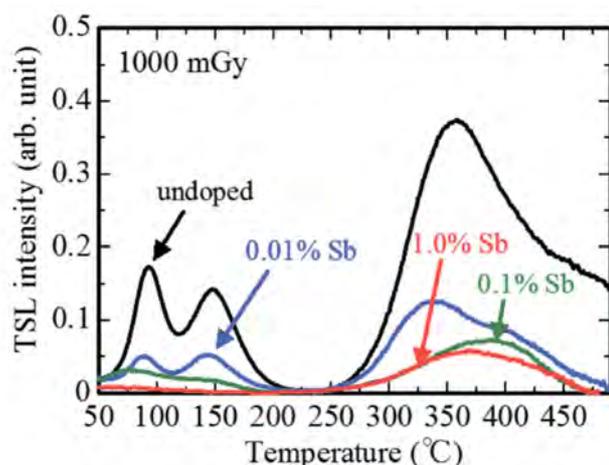


Рис. 62. Кривые TSL, полученные после облучения образцов рентгеновским излучением в дозе 1000 мГр [164].

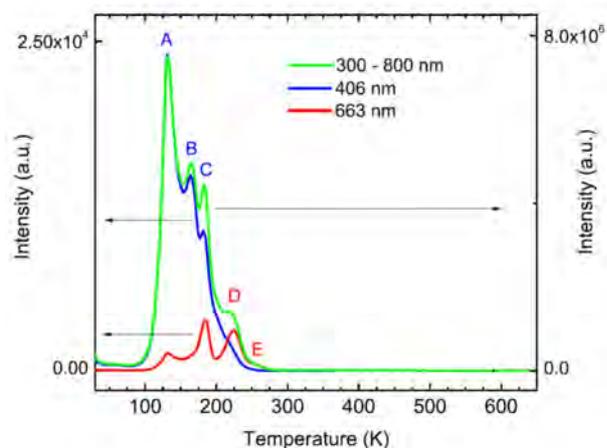


Рис. 63. Кривые TSL для β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, возбуждающие длины волн указаны на рисунке [163].

2.7.6. Электронное строение лантанидов

Лантаноиды – Ln – составляют ряд элементов с f-блоком электронов. Хотя актиноиды также имеют f электроны, их игнорируют при рассмотрении люминесцентных материалов для WLED из-за радиоактивных свойств (то же относится и к прометию (Pm)).

Электронная конфигурация ионов лантаноидов содержит электроны на 4f орбитали, которую можно записать как $[\text{Xe}](4f^N)(5d^1)(6s^2)$, где N – количество электронов на 4f-орбитали для ряда от Ce до Y. Отрыв $6s^2 5d^1$ электронов переводит лантаноиды в ион Ln^{3+} . За исключением La^{3+} и Lu^{3+} ионы лантаноидов Ln^{3+} способны люминесцировать. Отсутствие люминесценции для лантана и лютеция обусловлено тем, что их электронные конфигурации $4f^0 5d^1 6s^2$ (La^{3+}) и $4f^{14} 5d^1 6s^2$ (Lu^{3+}), т. е. либо не имеют электронов на 4f-орбитали, либо она полностью заполнена, и возможности для переходов внутри нее нет, соответственно. Европий и церий имеют дополнительные возможности проявления люминесценции в степенях окисления +2, так и +3, соответственно. Строго говоря, имеются литературные данные о фотолюминесценции и других ионов в нехарактерных степенях окисления в фосфатных матрицах, например, Sm^{2+} [169], однако они не представляют большой практической значимости ввиду сложности контролирования процесса восстановления. Переходы электронов внутри 4f-оболочки являются *внутриконфигурационными*. Переходы между 5d и 4f оболочками являются *межконфигурационными*.

Широкие полосы на спектрах ФЛ наблюдаются для многих оптических переходов в частично заполненной d-оболочке ионов переходных металлов ($d \rightarrow d$ -переходы), а также

для *межконфигурационных* переходов между 5d-оболочкой и 4f-оболочкой ионов лантаноидов ($d \rightarrow f$ -переходы Eu^{2+} или Ce^{3+}) и для свечения ионов с конфигурацией s^2 (эти ионы обладают «неподеленной парой» s-электронов), таких как Tl^+ , Pb^{2+} или Sb^{3+} [170].

Так как основное состояние ионов лантаноидов в кристалле расщепляется кристаллическим полем, то наблюдаемые спектры имеют линейчатый, или дискретный, характер для Ln^{3+} (за исключением Ce^{3+} , так как в этом случае происходят межконфигурационные переходы 5d-4f). На спектрах ФЛ 4f-4f переходы лантаноидов являются в виде узких интенсивных полос. Электроны на 4f-орбитали сильно экранированы внешними 5s и 5p электронными оболочками; это ведет к тому, что спектр ФЛ не подвержен смещению при изменении силы кристаллического поля, т. е. изменения локального окружения. Кристаллохимическое влияние структуры матрицы, в данном случае, проявляется, как перераспределение интенсивностей полос, а также изменение величины расщепления основных переходов. Стоит отметить, что экранирующий эффект снижается от Ce до Lu [154]. Наоборот, в случае межконфигурационных переходов сила кристаллического поля значительно влияет на положение спектральных полос, что отражается на спектрах как сдвиг полос, изменение их ширины и барицентра (центра полосы свечения). Такие переходы характерны для Eu^{2+} и Ce^{3+} . Не будем подробно останавливаться на воздействии кристаллического поля на межконфигурационные переходы, отметим лишь, что в неорганических люминофорах для оценки влияния локального окружения на положение полос в спектрах, например, Eu^{2+} или Ce^{3+} , зачастую используют эмпирическое приближение Ван Утера (Van Uitert) [171].

Ион, расположенный внутри кристаллической решетки, подвергается воздействию кристаллического поля, которое представляет собой локальное электрическое поле, создаваемое окружающими атомами элементов, входящих в структуру. При некоторых комбинациях допант / матрица эффект влияния кристаллического поля заключается в *расщеплении* вырожденных состояний иона.

Вырожденные состояния – это состояния с одинаковой энергией, но при этом имеющие разный набор квантовых чисел. *Расщепление* заключается в том, что эти состояния начинают различаться по энергии, и, тем самым, вырождение снимается, что и является явным эффектом кристаллического поля. Снятие вырождения проявляется как расщепление *терма* – энергии – данного энергетического уровня на несколько подуровней, а в спектрах ФЛ снятие вырождения отражается как появление ряда новых линий. Величина расщепления уровней на компоненты, обозначаемые как Штарковские, зависит от локальной симметрии люминесцентного катиона РЗЭ [172]. В соединениях с орторомбической или более низкой симметрией точечной группы вырождение может быть снято кристаллическим полем, а в веществах с более высокой симметрией – с помощью внешнего магнитного поля – эффекта Зеемана [173]. Однако, из-за ряда факторов,

наблюдаемые линии, и их расщепление может отличаться от теоретически рассчитанных вследствие:

- 1) существование правил отбора для точечной группы симметрии;
- 2) количество линий может быть меньше из-за совпадения частот различных линий;
- 3) избыточные линии из-за многоцентрованности люминофора (возникновение электронно-колебательных переходов);
- 4) случайное вырождение – совпадение энергий без видимых причин [172].

Переходы между термами основного и возбужденного состояний определяют спектры ФЛ и ВФЛ. Основные полосы катионов лантаноидов хорошо изучены и представлены классической диаграммой Дике [174] и, позднее, подтверждены в работе [175] (Рис. 64).

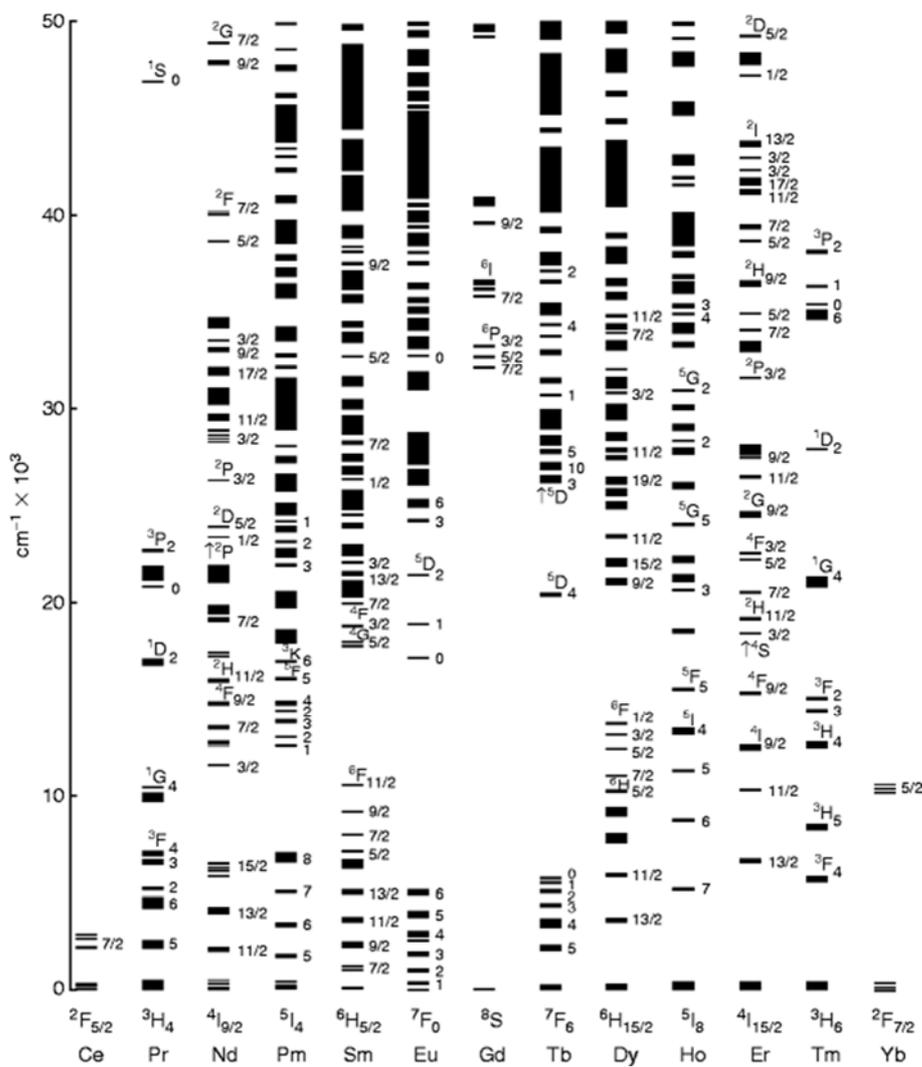


Рис. 64. Диаграмма Дике [174].

Как упоминалось ранее, спектр ФЛ зависит от локального окружения, также интенсивность поглощения возбуждающего излучения отличается в различных Ln^{3+} -содержащих соединениях, что проявляется в виде отличий в тонкой структуре спектров (Рис. 65) [176].

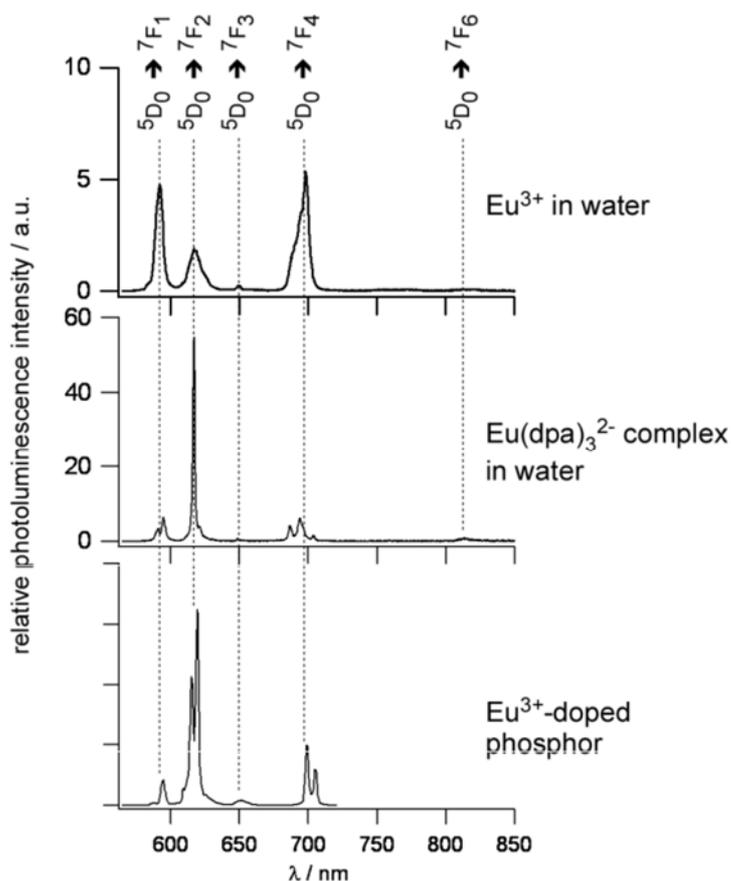


Рис. 65. Спектры ФЛ иона Eu^{3+} в различных окружениях. Излучательный переход происходит с уровня $^5\text{D}_0$. Наблюдение тонкой структуры для перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ происходит за счет расщепления кристаллическим полем [176].

2.7.7. Электронные термы лантанидов

Состояние электрона описывается набором квантовых чисел (n, l, M_l, s) , и номенклатура термов, согласно диаграмме Дике, обозначается заглавными буквами S, P, D, F и далее (пропуская J), и определяется орбитальным числом l (Таблица 7).

Таблица 7. Номенклатура термов электронных уровней.

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M

Орбитальный угловой момент (L) и кратность спина ($2S + 1$) записывается в виде верхнего индекса в форме символа ^{2S+1}L . Состояние также определяет значение полного углового момента J в виде нижнего индекса в виде символа $^{2S+1}L_J$. Так как S и L это полные моменты, т. е. суммарные величины индивидуальных электронов, то $S = \sum s$ и $L = \sum l$. Так,

полной угловой момент J может пробегать величины $L+S$, $L+S-1$, $L+S-2$, ..., $L-S$. Основные (не возбужденные) энергетические уровни состояний катионов РЗЭ подчиняются правилам Хунда:

- 1) кратность спинов ($2S + 1$) должна быть максимальной.
- 2) орбитальный угловой момент L должен быть максимальным.
- 3) полный орбитальный угловой момент J должен быть минимальным, если f-оболочка заполнена менее чем наполовину; J должен быть максимальным, если f-оболочка заполнена более чем наполовину.

Некоторые катионы ряда РЗЭ используются в люминесцентных материалах более часто за счет интенсивности их свечения. К ним относятся Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . Рассмотрим подробно энергетические состояния катиона Eu^{3+} . Так, атом европия, при переходе в степень окисления +3 изменяет свою конфигурацию согласно $4f^7 6s^2 \rightarrow 4f^6$. Электроны заполняют f-орбиталь таким образом, чтобы удовлетворить правилу Хунда 1 (все они не спарены (Рис. 66) и должны иметь максимальный спин.

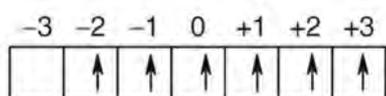


Рис. 66. Диаграмма конфигурации валентных электронов $4f^6$ катиона Eu^{3+} .

Спин отдельного электрона равен $\frac{1}{2}$, следовательно, $S = \sum s = 6 \times \frac{1}{2} = 3$. Кроме того, значение полного орбитального углового момента L так же максимально, чтобы удовлетворять правилу Хунда 2. Так как основной терм Eu^{3+} это F, т. е. ($L = 3$), то $L = \sum l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3$. Таким образом, терм основного состояния с наименьшей энергией для Eu^{3+} является 7F ($2S + 1L$, где $S = 3$ и $L = 3$).

Возможные значения полного углового момента J при $S = 3$ и $L = 3$ равны $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ (так как $L + S, L + S - 1, \dots, L - S$). Так как 4f оболочка катиона Eu^{3+} заполнена менее половины, то J должен быть минимальным ($J = 0$), чтобы получить состояние с наименьшей энергией по правилу Хунда 3. Таким образом, порядок энергий состояний в терме 7F катиона Eu^{3+} равен ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6$. Эти расщепления можно наблюдать на ранее упомянутой диаграмме Дике (Рис. 64).

Основные состояния других трехвалентных ионов РЗЭ могут быть получены аналогично тому, как и для Eu^{3+} . Расщепление кристаллическим полем невелико, и составляет порядка нескольких сотен см^{-1} , что связано с недостаточной чувствительностью f-орбиталей к окружению ионов РЗЭ за счет экранирования. Ширина уровней на диаграмме Дике указывает на величину расщепления. Вклад в это расщепление также вносит ковалентная составляющая кристаллического поля. Такое поведение полос сильно

контрастирует с d-f переходами, которые являются очень чувствительными к кристаллографическому окружению люминесцирующего катиона.

Межконфигурационные переходы 5d→4f разрешены орбитально, т. е. разрешены по правилу Лапорта [177], так как различаются по четности (переходы между состояниями одинаковой четности, или переход от более низкого уровня на высокий – запрещены, согласно правилам отбора). Такие переходы были найдены для двухвалентных Sm²⁺, Eu²⁺ и Yb²⁺, а также Ce³⁺. Полосы излучения, соответствующие таким переходам, широкие, а их расположение на шкале длин волн зависит от окружения ионов активатора в матрице. Как упоминалось ранее, 5d-орбитали намного более чувствительны к локальному окружению РЗЭ ионов, чем 4f орбитали, что приводит к смещению электронного облака 5d-орбиталей из-за, так называемого, нефелауксетического эффекта, который является мерой степени делокализации d-электронов, т. е. смещению электронов с иона РЗЭ на лиганд, и ведет к достаточно большому расщеплению энергии 5d-орбиталей кристаллическим полем. Так, частично заполненная 4f оболочка расширяется, и разница между уровнями 4f-5d становится меньше. Уменьшение в разности энергий ведет к более высокой поляризации самого лиганда, а связь между катионом РЗЭ и лигандом становится более ковалентной. В итоге, этот эффект ведет к смещению цвета итогового свечения, что, зачастую, можно наблюдать в веществах, содержащих ионы Eu²⁺.

На спектрах ФЛ присутствуют стандартные переходы для Eu³⁺ с возбужденного уровня ⁵D₀ в основное состояние ⁷F_J (J = 1, 2, 3, 4, 5, 6). Зачастую, переходы на термы ⁷F₆ и ⁷F₅ не могут быть зафиксированы, так как они находятся за пределами чувствительности стандартных спектрофлюориметров (в ИК области). Уровень ⁵D₀ является наиболее низколежащим среди возбужденных состояний. Если электрон возбуждается на более высокоэнергетический уровень, например, ⁵D₁, то посредством безизлучательной релаксации ⁵D₁ → ⁵D₀ происходит снижение энергии электрона, и, далее, излучательная релаксация с уровня ⁵D₀. Наблюдение, которое можно сделать из спектров изучения положений различных переходов ⁵D₀ → ⁷F_J, заключается в том, что расстояние между J и линией J + 1 увеличивается с увеличением значения J, т.е. переход ⁵D₀ → ⁷F₁ очень близок к переходу ⁵D₀ → ⁷F₀, но переход ⁵D₀ → ⁷F₆ лежит более чем на 50 нм дальше в инфракрасном диапазоне, чем переход ⁵D₀ → ⁷F₅ [155].

Интенсивная эмиссия может быть результатом электро-дипольных переходов, которые имеют большую силу осциллятора. Сильное поглощение и, в итоге, излучение, обусловлено электронными переходами, которые имеют электро-дипольный характер. В случае поглощения колеблющееся электрическое поле падающего возбуждающего светового луча (УФ-возбуждение) индуцирует колеблющийся диполь в молекуле. Когда

колебания этого диполя соответствуют собственной частоте молекулы, возникает резонанс, и молекула получает энергию от световой волны. Такие электро-дипольные переходы происходят для s-p, p-d, d-f переходов, но s-d, p-p, d-d, f-f переходы запрещены в соответствии с правилами отбора по четности или орбитального отбора [177]. Таким образом, электро-дипольные f-f переходы являются запрещенными переходами. Однако, когда ион-активатор РЗЭ расположен в нецентросимметричном положении в кристаллической решетке, правило отбора по четности ослабляется, и полосы могут наблюдаться в результате, так называемых, вынужденных электро-дипольных f-f электронных переходов. Напротив, когда ион РЗЭ расположен в центросимметричном кристаллографическом положении в структуре кристаллофосфора, f-f переходы являются запрещенными электро-дипольными. Однако, в этом случае слабое свечение все же может наблюдаться либо от вибронно-разрешенных электро-дипольных f-f переходов (электро-дипольные переходы, связанные с колебаниями), либо от магнито-дипольных разрешенных f-f переходов. Расположение катионов и их симметрия относится к точечной группе симметрии, но не симметрии кристаллической решетки, в целом.

Правила отбора для электро-дипольных переходов следующие:

$\Delta J = 0, \pm 2$, хотя $\Delta J = \pm 4, \pm 6$ могут приводить к более слабой эмиссии.

Правила отбора для магнито-дипольных переходов следующие:

$\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0$ запрещенный, так как не ведет к изменению полного орбитального углового момента J).

2.7.8. Перенос энергии

Перенос энергии от одной примеси (сенсibilизатора – S.) к другой (люминесцентному центру – активатору – A.) иногда используют для повышения чувствительности люминофора, в частности β -ТСР, к возбуждающему излучению. Перенос энергии – energy transfer – между парами ионов лантанидов, при условии отсутствия концентрационного тушения, обычно происходит за счет мультипольного взаимодействия, такого как диполь-дипольные взаимодействия или диполь-квадрольные взаимодействия.

При ФЛ поглощение возбуждающих фотонов может осуществляться как собственно примесью-активатором, так и за счет сенсibilизатора – S. Сенсibilизатор S. используется в тех случаях, когда поглощение активатора A. слишком слабое (например, при запрещенных переходах). Так, происходит перенос энергии S. \rightarrow A. Существуют случаи, когда поглощение происходит самой решеткой, и далее передается на A. В этом случае, говорят о сенсibilизации решеткой. Схематически, процесс излучения ФЛ при указанных способах возбуждения приведен на Рис. 67. Здесь можно ввести термин со-допирования

кристаллической матрицы лантанидами, т.е. введение 2-х типов ионов РЗЭ, для наблюдения эффективного переноса энергии. В некоторых случаях может быть введено и более 2-х типов ионов.

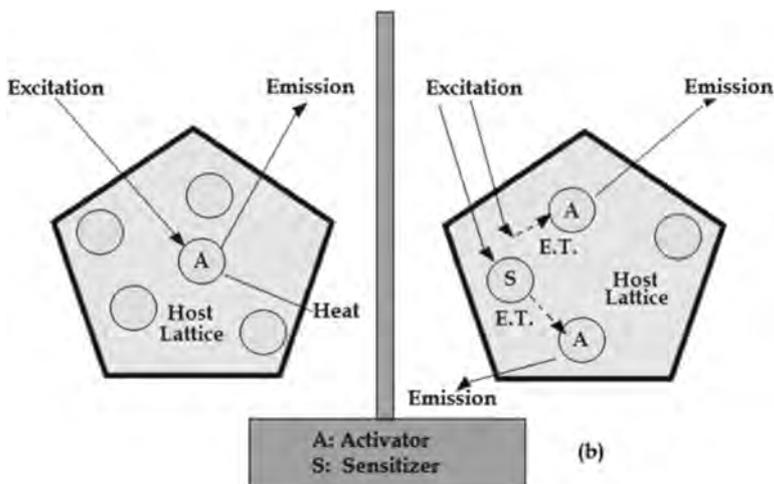


Рис. 67. Схематическая диаграмма прямого возбуждения активатора и возбуждения через перенос энергии с сенсбилизатора на решетку или активатор [153].

Резонансный перенос энергии – это процесс, при котором избыточная энергия, поглощенная сенсбилизатором S ., передается на активатор A ., происходящий без промежуточного испускания фотонов. Иными словами, это безызлучательный перенос энергии посредством обменного взаимодействия или мультиполь-мультипольного взаимодействия, основываясь на теории Форстера [178] и Декстера [179]. Если рассматривать передачу энергии между двумя идентичными центрами S , то критическое расстояние (R_c) определяется как расстояние, для которого вероятность переноса (P_{ss}) равна вероятности испускания S [180]. Эта вероятность равна обратной величине времени затухания излучения $S(\tau_s)$. Если $P_{ss} = 1$, то уравнение Декстера [179] может быть решено согласно:

$$R_c^6 = 0.63 \cdot 10^{28} Q_s \int f_s(E) F_s(E) E^{-4} dE$$

где Q_s представляет собой абсорбционную силу осциллятора переходов ионов S . (величина, доступная из литературы); f_s и F_s – нормализованные профили спектров ФЛ и ВФЛ (поглощения) для сенсбилизатора, которые могут быть измерены непосредственно экспериментально. Из этого уравнения можно вычислить R_c из оптических данных.

Между тем, если в резонансном переносе энергии преобладает обменное взаимодействие, то характерное критическое расстояние (R_c) должно быть меньше 4 \AA . Наоборот, если R_c больше 4 \AA , решающую роль будет играть мультиполь-мультипольное взаимодействие.

Значения R_c также могут быть получены методом расчета критической концентрации при тушении фотолюминесценции. Согласно теории Декстера-Шульмана [181], критическая концентрация будет выше, если вероятность переноса энергии ниже. R_c может быть рассчитана по формуле, предложенной в классических работах Блассе (Blasse) [180]:

$$R_c = 2\left(\frac{3V}{4\pi x_c n}\right)^{\frac{1}{3}}$$

где V – объем элементарной ячейки, x_c — критическая концентрация, при которой наступает эффект концентрационного тушения, n — количество кристаллографических позиций в элементарной ячейке, которые могут быть заняты ионами-активаторами [180]. Таким образом, при использовании такой формулы, нужны только кристаллографические данные и значение x_c , которое может быть получено экспериментально при исследовании концентрационных зависимостей интенсивности ФЛ. Ранее, использование данной формулы для расчета R_c пренебрегалось, однако впоследствии [180] была показана хорошая сходимость результатов, при сравнении обоих методов.

Рассматривая люминофоры со структурой β -ТСП, существует большое количество работ, посвященных синтезу со-допированных фосфатов, в том числе, и в стронциевых аналогах. Критерием возможности передачи энергии также является близость электронных уровней. Так, показана возможность передачи энергии $Tm^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ в $Sr_9Mg_{1.5}(PO_4)_7$ [182] (Рис. 68) $Ca_8ZnLa(PO_4)_7$ [183], $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ в $Ca_8ZnLa(PO_4)_7$ [184] (Рис. 69), $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ в $Sr_8MgCe(PO_4)_7:Tb^{3+}$ [185], $Bi^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ в $Ca_9MgLi(PO_4)_7:Bi^{3+}/Eu^{3+}$ [186] (Рис. 70), $Ce^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ в $Ca_{10}Li(PO_4)_7:Ce^{3+}, Nd^{3+}$ [187] при этом излучение происходит в ИК области (Рис. 71) и другие комбинации. Со-допирование открывает возможность изменения результирующего цвета излучения в широких пределах в зависимости от соотношения допирующих ионов.

Стоит отметить, что при рассмотрении стронциевых аналогов в расчет R_c будет вносить значительный вклад объем элементарной ячейки, который, как известно, будет определяться еще и ионным радиусом вводимых ионов лантанидов. Так, для $Sr_9Mg_{1.5}(PO_4)_7:Tm^{3+}, Dy^{3+}$ значение R_c составило 5.2 Å [182], и, согласно сказанному выше, соответствует процессу переноса энергии $Tm^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ в результате мультиполь-мультипольного взаимодействия, тогда как обменное взаимодействие не будет влиять на этот процесс. При значениях R_c меньших 4 Å будут наблюдаться процессы концентрационного тушения.

2.7.9. Концентрационное тушение

Как правило, концентрационное тушение, в основном, возникает в результате безызлучательного переноса энергии между ионами РЗЭ (как одного типа, так и при содопировании), что происходит в результате обменного взаимодействия, перепоглощении излучения или мультиполь-мультипольного взаимодействия. Механизм обменного взаимодействия реализуется при переносе энергии тогда, когда активатор и сенсбилизатор занимают соседние или близкие позиции в кристаллической решетке, так и при значительном перекрытии спектров ФЛ и ВФЛ (малом стоксовом сдвиге) – перепоглощение излучения.

Если, согласно теории Декстера [179], наблюдается передача энергии за счет мультиполь-мультипольного взаимодействия, то силу этого взаимодействия можно определить по изменению интенсивности излучения, при котором происходит мультиполярное взаимодействие. В частности, могут наблюдаться диполь-дипольное взаимодействие (d-d), диполь-квадрупольное (d-q), квадруполь-квадрупольное (q-q). Для уточнения данного механизма используется формула Декстера [179]. Интенсивность излучения (I) подчиняется уравнению:

$$\frac{1}{x} = k(1 + \beta(x)^{Q/3})^{-1}$$

где x – концентрация люминесцентного иона; k и β – константы в рассматриваемой кристаллической матрице при одинаковых условиях возбуждения, и $Q = 6, 8$ или 10 для диполь-дипольного (d-d), диполь-квадрупольное (d-q), квадруполь-квадрупольное (q-q) взаимодействия. Построив зависимость $\lg(I/x)$ от $\lg(x)$ для значений x , соответствующих области концентрационного тушения, и, аппроксимировав ее линейной функцией, можно получить величину наклона (Рис. 72), равную $-Q/3$. В [188] величина наклона составила -2.179 и -2.168 двух основных полос свечения Dy^{3+} -допированного люминофора. И, соответственно, величина Q близка к 6 (значение будет отличаться от целого числа), что позволяет сделать вывод о том, что d-d взаимодействие – это основной механизм концентрационного тушения в данном случае. Если при изменении длины волны возбуждения изменяется механизм, например, от квадруполь-квадрупольного до диполь-квадрупольного, это может быть обусловлено близостью энергетических уровней $5d$ оболочки к нижнему возбужденному уровню $4f$ оболочки, что приводит к fd гибридизации.

В некоторых случаях зависимость интенсивности излучения от концентрации строят перебором аппроксимаций (Рис. 73) и подбирается вариант, наиболее близкий к $R^2 = 1$. При этом C – содержание люминесцентно-активных ионов, и I_0 – интенсивность при минимальном содержании допанта.

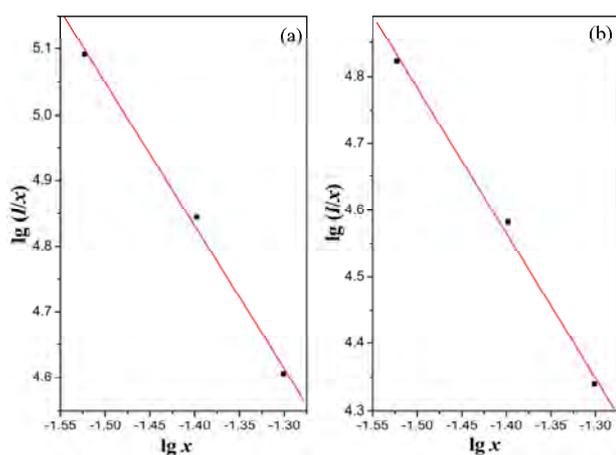


Рис. 72. Зависимость интенсивности люминесценции образцов от концентрации иона РЗЭ (Dy^{3+} , в представленном случае): I/x как функция от x в логарифмической шкале ($lg(I/x)$ vs. lgx) в $LiSrPO_4:Dy^{3+}$ ($\lambda_{ex} = 350$ нм) для эмиссионных полос при 483 нм (a) и 574 нм (b) [188].

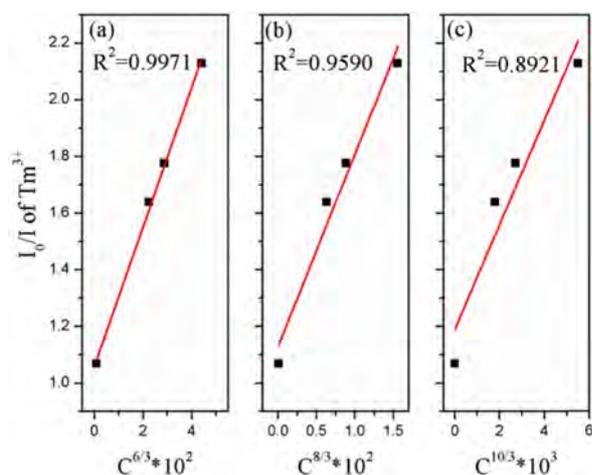


Рис. 73. Зависимость I_0/I для Tm^{3+} при $C^{6/3}$, $C^{8/3}$ и $C^{10/3}$ [182].

2.7.10. Термическое тушение

Выделение тепла при работе WLED сборки серьезно снижает эффективность свечения и искажает излучение от pc-WLED ввиду проявления эффекта температурного тушения фотолюминесценции. Повышение температуры увеличивает вероятность безызлучательного перехода из возбужденного состояния в основное состояние активатора – термическое тушение. Среди последних подходов к улучшению термической стабильности люминофоров выделяют следующие пять аспектов:

- 1) Модификация уровней дефектов на примере передачи энергии от термоактивированных уровней дефектов в 5d-зону Eu^{2+} для компенсации тепловых потерь;
- 2) Контроль катионного упорядочения для управления термическим тушением;
- 2) Высокая структурная жесткость матрицы;
- 1) Разработка стратегий покрытия поверхности возбуждающего светодиода для повышения термической стабильности;
- 3) Технология люминофора в стекле (PiG – phosphor in glass).

Термическое тушение объясняется с помощью конфигурационной координатной диаграммы, в которой возбужденный люминесцентный центр термически активируется за счет взаимодействия с фононами, а затем высвобождается через точку пересечения между возбужденным и основным состояниями. Вероятность термически активированного безызлучательного перехода сильно зависит от температуры. Следовательно, термическое тушение зависит от структурных параметров матрицы, в которой находится люминесцентный центр, а именно, от, так называемой, структурной жесткости, на которую

указывают жесткие и прочные связи, что может существенно минимизировать потери излучения при повышении температуры.

2.7.11. Люминофоры со структурой β -ТСР

Как указывалось ранее, фосфаты со структурой β -ТСР являются популярными объектами исследований. Интерес к этим соединенным может быть разделен на две большие группы: биоактивные фосфаты и люминофоры-фосфаты. В данной диссертационной работе мы не будем рассматривать применение β -ТСР фосфатов в биомедицинских аспектах, так как данный раздел чрезвычайно обширен и выходит за рамки тематики диссертации. Ограничимся лишь обзором β -ТСР фаз и их применения в качестве люминесцентных материалов. Ввиду постоянного расширения представителей люминофоров, отметим здесь основные направления исследований и характерные свойства. Для систематизации данных разделим β -ТСР-люминофоры по типу РЗЭ (или со-допированные РЗЭ фосфаты) и, соответственно, получаемого спектра фотолюминесценции. Прежде всего β -ТСР-люминофоры могут быть качественно разделены по типу наблюдаемых излучательных переходов на Рис. 74. β -ТСР: Mn^{2+} выходят за круг рассматриваемых объектов, так как реализуются межконфигурационные переходы, которые сильно зависят от силы кристаллического поля, состава, концентрации активатора, а результирующий спектр ФЛ может быть значительно сдвинут от красной до желтой области [189].

Имеется большое разнообразие комбинаций ионов РЗЭ для получения эффектов как суперпозиции спектров, так и переноса энергии. Как указывалось при рассмотрении электронного строения лантанидов, при введении ионов R^{3+} (за исключением Ce^{3+}) происходят внутриконтфигурационные переходы, поэтому спектры ФЛ, в целом, схожи, а задача по поиску новых люминофоров сводится к подбору оптимальной концентрации активаторов для получения эффективной фотолюминесценции в соответствующей области видимого спектра.

Ввиду большого числа публикаций, резюмируем некоторые особенности ФЛ β -ТСР-люминофоров по типу входящих, помимо кальция, ионов – двойные фосфаты кальция и РЗЭ, фосфаты, содержащие ионы M^+ , M^{2+} , M^{3+} , $(M^+:M^{2+})$, $(M^+:M^{3+})$. Также будем приводить некоторые со-допированные фосфаты. Обобщенные данные представлены в Таблице 8. В данную систематизацию не были включены Mn^{2+} -РЗЭ со-допированные люминофоры, а также ряд Ce^{3+}/Eu^{2+} люминофоров.

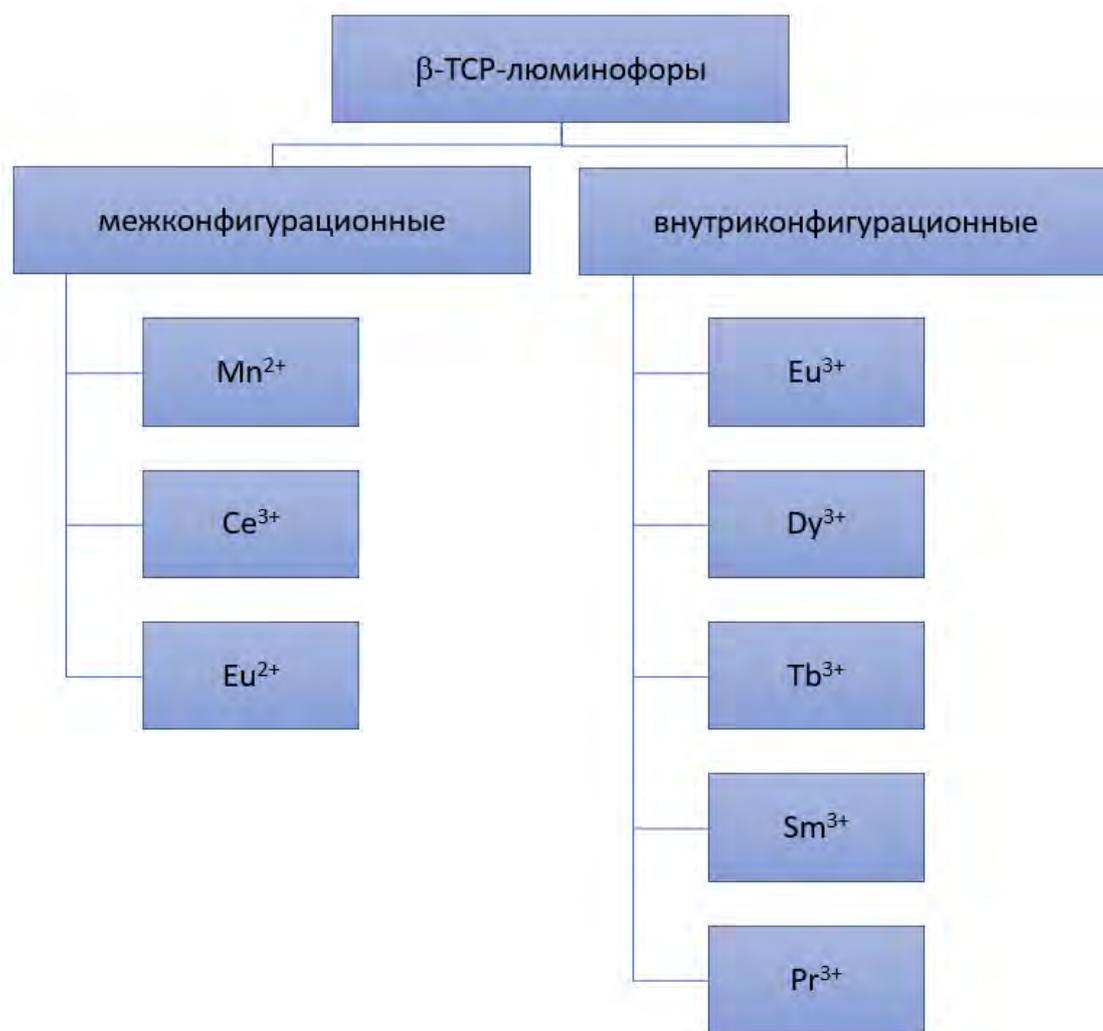


Рис. 74. Схематичное разделение β -ТСР-люминофоров по типу излучательных переходов.

При анализе данных Таблицы 8 можно видеть, что в литературе имеются дублирующие друг друга работы, а полученные данные, зачастую, не согласованы между собой. Так, например, концентрационные максимумы для $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ фосфата изучались в трех различных работах, однако результаты исследований отличаются. Стоит отметить, что исследования посвящены, по большей части, поиску оптимальных концентраций допирующего РЗЭ, некоторых цветовых характеристик свечения, однако в литературе практически отсутствуют какие-либо сравнительные данные, которые позволили бы проследить вклад других параметров, помимо концентрации, на фотолуминесцентные свойства, например, особенности структуры, количество занимаемых позиций, вклад других ионов. Стоит отметить достаточно малое количество работ, посвященным люминофорам с замещением на двухвалентные ионы, например, Zn^{2+} или Mg^{2+} .

Таблица 8. Некоторые исследованные люминофоры со структурой β -ТСР, допированные $\text{P}3\text{D}^{3+/2+}$.

Формула	x, x_{\max}	$\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{max}}$	особенности	ссылка
Межконфигурационные 5d-4f				
$\text{Ca}_{3-1.5x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Ce}^{3+}$	$0.03 \leq x \leq 0.18$, $x_{\max} = 0.07$	269 нм, 410 нм	$\tau = 41.34$ нс	[190]
$\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ce}^{3+}$ (M = Li, Na, K)	$x_{\max} = 0.1$	265, 350	Найдено 2 центра свечения Ce^{3+} , $E_g = 3.12$ эВ	[191]
$\text{Ca}_{9-x}\text{La}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{2+}$	$x = 0.005-0.04$	350, 505	Стабильность ФЛ 41.1% при нагревании до 373 К	[192]
$\text{Ca}_{19}\text{MgNa}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{2+}$	$0.1\% \leq x \leq 1.0\%$, $x_{\max} = 0.75\%$	365 нм, 400–750 нм	СТТ 6643 К, СИЕ (0.308, 0.346).	[193]
$\text{Ca}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$	$x = 0-0.16$ мол. % $x_{\max} = 3$ мол. %	365, 470 и 650	$R_c = 33.15 \text{ \AA}$ (диполь-дипольный механизм), использование в люминесцентной термометрии	[194]
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$	$0.01 \leq x \leq 0.15$, $x_{\max} = 0.08$	330 нм, 483 нм	Стабильность ФЛ 10% при нагревании до 300 К	[195]
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$	$0 \leq x \leq 0.1$ $x_{\max} = 0.08$	350, 550	$E_g = 3.81$ eV $R_c = 24.11 \text{ \AA}$ Стабильность ФЛ 28% при нагревании до 423 К	[196]
$\text{Ca}_9\text{NaZn}_{1-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_7:1.0\%\text{Eu}^{2+}$	$0.0 \leq y \leq 1.0$, $y_{\max} = 0$	375, 575	Стабильность ФЛ 52.9% при нагревании до 423 К, смещение цветовых координат при изменении давления, использование в качестве датчиков давления	[197]
$\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:0.06\text{Eu}^{2+}, x\text{D}y^{3+}$	$x = 0-0.12$ $x_{\max} = 0.02$	365, 475	Длительное послесвечение, $\tau = 83.6$ с за счет электронно-дырочной рекомбинации	[198]
Внутриконфигурационные 4f-4f				
$\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$				
$\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+/3+}$ (Ln = Y, La)	0.08, -	252, 300, 395 нм	Смещение цветовых координат от красного до зеленого	[199]

$\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$	$0 \leq x \leq 0.9$, $x_{\max} = 0.7$	370, 544	$QY = 96 \%$, $E_g = 4.44 \text{ эВ}$, $\tau = 2.214 \text{ мкс}$. $R_c = 12 \text{ \AA}$ (мультиполь- мультипольный механизм)	[200]
$\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.01 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 1.0$	394, 614	$\tau = 0.819 \text{ мкс}$, $QY = 91.7 \%$ $R_c = 10.857 \text{ \AA}$ (мультиполь- мультипольный механизм)	[201]
$\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.01 \leq x \leq 0.15$ $x_{\max} = 0.13$	395, 615	СИЕ (0.650, 0.349)	[202]
$\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.004 \leq x \leq 0.15$ $x_{\max} = 0.03$	392, 613	СИЕ (0.644, 0.356) $\tau = 3.4 \text{ мкс}$	[203]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	$x_{\max}(\text{Tm}^{3+}) = 1$ мол. % $x_{\max}(\text{Yb}^{3+}) = 20$ мол. %	980, 471, 646, 690 нм	Ап-конверсионная люминесценция, использование для люминесцентной термометрии	[204]
$\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$x = 0.1$	395, 613	Стабильность ФЛ 80% при нагревании до 430 К	[205]
$\text{Ca}_9\text{Al}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Sm}^{3+}$	$x = 0.01-0.16, 0.1$	401 нм, 600 нм	$\tau = 1.05 \text{ мкс}$, $QY = 74.4 \%$	[206]
$\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$)	$0 \leq x \leq 2$ мол. % (Al), $x_{\max} = 0.1\%$ $0 \leq x \leq 10$ мол. % (Lu), $x_{\max} = 1\%$	448, 605	Тушение ФЛ за счет кросс-релаксации	[207]
$\text{Ca}_9\text{Sc}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$	$0 \leq x \leq 0.08$, $x_{\max} = 0.02$	350 нм, 572 см	$\tau = 0.103 \text{ мкс}$, $QY = 1.3\%$. Стабильность ФЛ 79% при нагревании до 423 К	[208]
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tm}^{3+}$	$0.02 \leq x \leq 0.11$ $x_{\max} = 0.08$	357, 667 и 743 нм	$\tau = 25.7 \text{ мкс}$, квантовая резка при 357 нм	[209]
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.2 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 0.9$	395, 616	$\tau = 1.754 \text{ мкс}$, СИЕ (0.657, 0.342)	[210]
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 0.6$	395, 615	$E_g = 4.01 \text{ эВ}$, $R_c = 7.7 \text{ \AA}$ $\tau = 1.850 \text{ мкс}$ $QY = 98.13$	[211]
$\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.0 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 0.6$	394, 615	$E_g = 4.23 \text{ эВ}$, $\tau = 1.8 \text{ мкс}$, $R_c = 12.35 \text{ \AA}$ (диполь- дипольный механизм)	[87]

$\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.06 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 0.7$	393, 615	$E_g = 4.39$ эВ, $\tau = 1.82$ мкс, $QY = 53\%$	[212]
$\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Sm}^{3+}$	$0.04 \leq x \leq 0.18$ $x_{\max} = 0.12$	404, 600	$E_g = 4.07$ эВ, СІЕ (0.435, 0.354), $QY = 70.6\%$ $R_c = 21.09$ Å (диполь- дипольный механизм)	[213]
$\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$	$0.02 \leq x \leq 1.0$ $x_{\max} = 0.20$	340, 577	$E_g = 4.29$ эВ, $\tau = 0.444$ мкс, $QY = 30.6\%$. $R_c = 17.82$ Å (мультиполь- мультипольный механизм)	[214]
M^{2+}				
$\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$		Eu^{2+} : 350, 420 Eu^{3+} : 394, 615	Eu^{2+} : $\tau = 258.72$ нс, Eu^{3+} : $\tau = 0.68$ мкс, использование в качестве термометрического люминофора	[65]
$\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+/3+}, \text{Tb}^{3+}$	$\text{Eu}: 0 \leq x \leq 0.14,$ $\text{Tb}: 0 \leq x \leq 0.35$ $x_{\max}(\text{Eu}) = 0.08$ $x_{\max}(\text{Tb}) = 0.3$	375, 615	Перенос энергии Eu^{2+} $\rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	[64]
M^+				
$\text{Ca}_{10}\text{Ag}(\text{PO}_4)_7:\text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Dy),	$x = 0.02, 0.05,$ $0.10, 0.20, 0.30,$ $0.40, 0.50, 0.80$ $\text{Sm}^{3+} x_{\max} = 0.3;$ $\text{Dy}^{3+} x_{\max} = 0.4$	Sm^{3+} : 404 нм, 604 нм Sm^{3+} : 352 нм, 480 нм и 574 нм	Стабильность ФЛ 90% (Sm^{3+}) и 86% (Dy^{3+}) при нагревании до 423 К	[215]
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$	$x = 0.02, 0.06, 0.1,$ 0.12 $x_{\max} = 0.1$	393, 613	СІЕ (0.638, 0.361), $QY = 75\%$	[216]
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$	$0.01 \leq x \leq 0.15$ $x_{\max} = 0.09$	393, 613	СІЕ (0.625, 0.375) Квадруполь- квадрупольный механизм концентрационного тушения	[217]
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$	$0.01 \leq x \leq 0.6$ $x_{\max} = 0.5$	393, 611	СІЕ (0.654, 0.345) Увеличение относительной интегральной интенсивности ФЛ в 2.5 раза по сравнению с $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	[218]

M^+M^{2+}				
$Ca_9MgLi(PO_4)_7:Pr^{3+}$	$0.005 \leq x \leq 0.3$; $x_{max} = 0.02$	612 нм	Стабильность ФЛ до 83% при 200 °С, $\tau = 1.065$ мкс	[219]
$Ca_9MgLi(PO)_7:Bi^{3+}/Eu^{3+}$	$Eu^{3+}, Bi^{3+} \sim 8$ мол.% и 2 мол. %	318 нм, 612 нм	Перенос энергии $Bi^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, $\tau = 1.83$ мкс	[186]
$Ca_{9(1-x)}ZnK(PO_4)_7:9xEu^{3+}$	$x = 0 - 0.08$ $x_{max} = 0.06$	394, 616	Излучение от матрицы при 440 нм при $\lambda_{exc} = 260$ нм СІЕ (0.484, 0.301)	[220]
M^+M^{3+}				
$Ca_{2.6}K_{0.2}La_{0.2}(PO_4)_2:Dy^{3+}, Eu^{3+}$	$Ca_{2.6}K_{0.2}La_{0.13}(PO_4)_2:0.06Dy^{3+}, 0.01Eu^{3+}$			
$Ca_9MY_{0.667}(PO_4)_7:xEu^{3+}$ (M = Li, Na)	$x = 0.02, 0.04, 0.07, 0.12, 0.16, 0.26, 0.35, 0.44$ $x_{max} = 0.12$	394, 614	Na- содержащие фазы более интенсивные чем Li $E_g(Na) = 3.61$ эВ, $E_g(Li) = 3.81$ эВ,	[221]
$Ca_9LiBi_{0.667}(PO_4)_7:xEu^{3+}$	$x = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 1.00,$ $x_{max} = 0.80$	395, 616	$E_g = 3.88$ эВ	[222]
$Ca_9LiGd_{0.667}(PO_4)_7:xDy^{3+}$	$0.02 \leq x \leq 0.30$ $x_{max} = 0.2$	352, 488 и 580	$R_c = 18 \text{ \AA}$ (мультиполь-мультипольный механизм) $\tau = 0.448$ мкс	[223]
$Ca_9NaGd_{0.667(1-x)}(PO_4)_7:xEu^{3+}$	$0.10 \leq x \leq 0.80$ $x_{max} = 0.6$	395, 615	СІЕ (0.655, 0.343)	[224]
$Ca_9NaGd_{0.667}(PO_4)_7:xEu^{3+}$	$x = 0-0.35$ мол., $x_{max} = 0.15$	360, 456	$R_c = 20 \text{ \AA}$ (по мультиполь-мультипольному механизму) Стабильность ФЛ до 93% при 480 К	[225]
$Ca_9Na_{1/3}M_{2(1-x)/3}(PO_4)_7:2x/3Eu^{3+}$ (M = Gd, Y)	$0.05 \leq x \leq 1.0$ $x_{max} = 1.0$	397, 613	Относительный ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) QY(GdNa) = 45.6% QY(YNa) = 42.9%	[226]
$M^{2+}M^{3+}$				
$Ca_8ZnLa(PO_4)_7:0.01Tm^{3+}, xDy^{3+}$	$x = 0-0.15, x = 0.1$	354, 570	Перенос энергии $Tm^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ Стабильность ФЛ до 50% при 542 К	[183]
$Ca_8MgLu(PO_4)_7:xEu^{3+}, yDy^{3+}$	$x = 0.12, y = 0.12$	354 нм возбуждение, 451, 571	Стабильность ФЛ до 87% при 475 К	[227]

$\text{Ca}_8\text{MgLu}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$	$0.0 \leq x \leq 1.0;$ $x_{\max} = 1.0$	394, 612	$QY = 69 \%$, CIE (0.654, 0.346) $\tau = 1.74$ мкс	[228]
$\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ R = La, Gd, Y	$x = 0.01$	254, 612	Селективное возбуждение показало наличие двух позиций Eu^{3+} при R = Gd^{3+} и Y^{3+} и одного при La^{3+}	[229]
$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$	$0 \leq x \leq 1$ $x_{\max} = 1.0$	222, 574	Перенос энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, Эффект кросс-релаксации при повышении концентрации Tb^{3+}	[230]
$\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$	$0.02 \leq x \leq 0.3$ $x_{\max} = 0.12$	366, 480 и 572	$QY = 23.7\%$, $\tau = 0.504$ мкс CIE (0.311, 0.365)	[231]
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{PO}_4)_2:0.02\text{Dy}^{3+},$ $x\text{Tb}^{3+}$	$0 \leq x \leq 0.07$ $x_{\max} = 0.04$	368, 573	Люминофоры имеют структуру пальмиерита	[232]

R_c – Критическое расстояние начала концентрационного тушения ФЛ

QY – квантовый выход, %

E_g – ширина запрещенной зоны

CIE – цветовые координаты свечения

τ – время жизни в возбужденном состоянии

Предисловие к экспериментальной части

Основываясь на литературном обзоре, можно видеть большой интерес к веществам со структурой β -ТСР, обусловленный двумя основными направлениями их практических применений: как биоактивные материалы для имплантации костных структур, ввиду родственности с нативной костной тканью человека, а также как люминофоры для pc-LED. Последние являются объектами исследований данной диссертационной работы, в рамках которой была поставлена задача по поиску взаимосвязи структурных особенностей фосфатов и проявляемых люминесцентных свойств. Так, по нашему мнению, задача по разработке и оптимизации новых люминофоров не должна сводиться к перебору концентрационных серий, а иметь кристаллохимический подход к анализу и дизайну новых неорганических соединений.

Фосфаты со структурой β -ТСР характеризуются широкой изоморфной емкостью, которая обуславливает симметричное разнообразие фосфатов, и возможность целенаправленного распределения ионов-активаторов по кристаллографическим позициям для повышения эффективности фотолюминесценции. В литературе мало внимания уделяется влиянию строения на ФЛ свойства, что и стало основным интересом в данной работе.

Стоит отметить, что выбор ПГ для фосфатов со структурой β -ТСР нетривиален, и его возможно сделать корректно только на основании комплекса методов. Так, снижение величины сигнала ГВГ до предела его обнаружения не может однозначно свидетельствовать о ЦС структуре. Должны быть привлечены методы диэлектрической спектроскопии и/или электронной дифракции для корректного определения строения как низкотемпературной β -, так и высокотемпературной β' -фаз. Далее будет показано, что появление центра симметрии в структуре фосфатов играет критически важную роль в интерпретации спектров фотолюминесценции, различные матрицы нуждаются в сравнении между собой для определения наиболее перспективных и практически значимых образцов, которые могут служить компонентной основой для прототипов светодиодов. Полученные экспериментальные результаты и выводы могут быть использованы для прогнозирования и направленного синтеза люминофоров не только со структурой β -ТСР, но и других классов неорганических веществ, а также для машинного обучения.

Глава 3. Материалы и методы

Структура экспериментальной части

В данной диссертационной работе будут последовательно рассмотрены серии фосфатов со структурой β -ТСП:

- гомовалентные замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+})
- гетеровалентные замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}, \text{R}^{3+}$ (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), $\text{R}^{3+} = \text{PЗЭ}$
- гетеровалентные замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$ ($\text{R}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Yb^{3+})
- со-допированные фосфаты $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}, \text{R}_1^{3+}/\text{R}_2^{3+}$ (PЗЭ , Bi^{3+})
- замещения в анионной части структуры.

3.1. Характеристики исходных реагентов

Для синтеза фосфатов в данной диссертационной работе были использованы следующие исходные реагенты:

В качестве источника ионов Ca^{2+}

CaCO_3 – карбонат кальция, «х.ч.», предварительно просушенный.

В качестве источника ионов Ca^{2+} и P^{5+} :

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дикальцийфосфат дигидрат, «х.ч.», без предварительной обработки.

В качестве источника ионов M^{2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}): MgO «х.ч.», ZnO «х.ч.», CdO «х.ч.», SrCO_3 «х.ч.» (предварительно просушенный), CuO «х.ч.», NiO «х.ч.», Co_3O_4 «х.ч.».

В качестве источника ионов РЗЭ: оксиды РЗЭ (R_2O_3 или Tb_4O_7 , CeO_2 , Pr_6O_{11}) с квалификацией не менее 99.9%, предварительно прокаленные при 900 °С в течение 24 ч.

Все исходные реагенты проверялись на фазовую чистоту методом рентгеновской дифракции с использованием базы JCPDS PDF-2 или PDF-4 и соответствующего программного обеспечения.

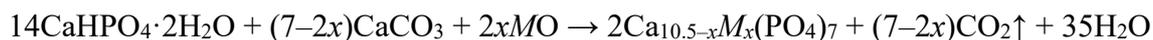
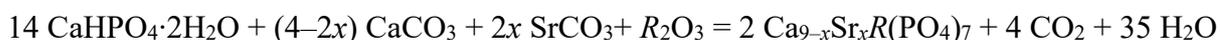
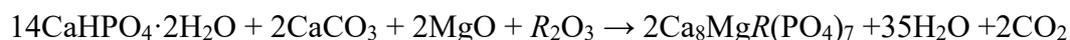
3.2. Синтез

Основным методом получения исследуемых в данной работе веществ является твердофазный синтез. Стехиометрические навески исходных реагентов смешивались в агатовой ступке в присутствии ацетона, тщательно гомогенизировались и далее переносились в алундовые тигли для дальнейшей термической обработки.

Смесь преднагревали при 350 °С в течение 9 ч, далее, при 500 °С, 750 °С, а затем прокаливали в течение 24–50 ч с промежуточными гомогенизациями в ацетоне при температурах от 950 до 1100 °С на воздухе. Конечный продукт синтеза остывал в печи до

продукт синтеза незначительно перетирался для исключения влияния предпочтительной ориентации кристаллитов при исследовании методом рентгеновской дифракции.

Общая схема синтеза может быть представлена уравнениями:



Серии твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ также были получены методом твердофазного синтеза с содержанием $0 \leq x \leq 1.00$.

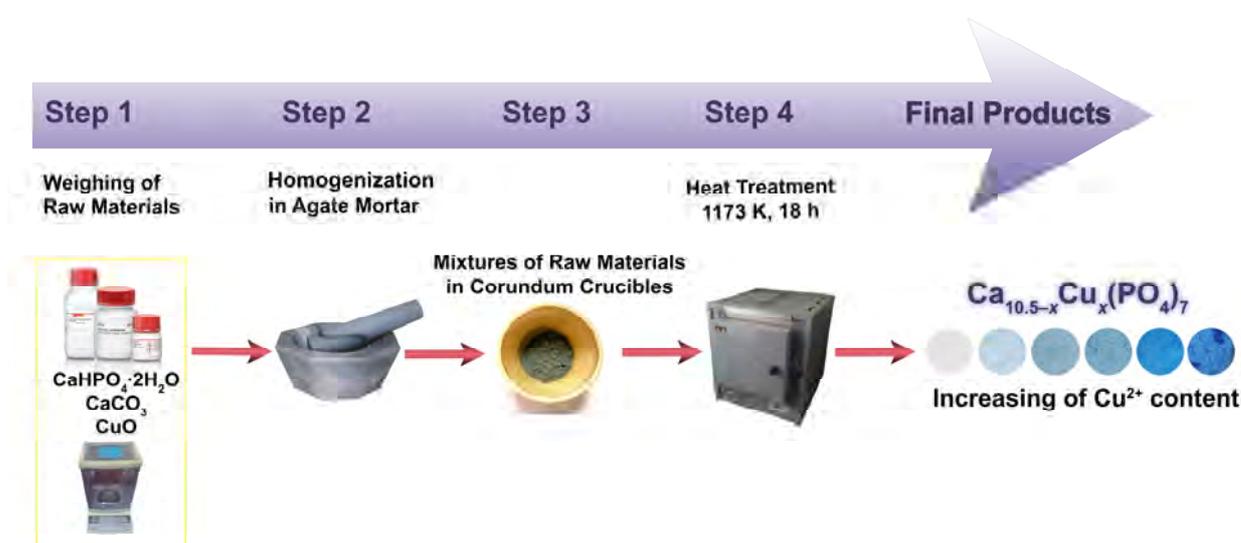


Рис. 75. Схематичное представление этапов твердофазного синтеза для серий фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ со структурным типом β -ТСП.

3.3. Методы исследований

3.3.1. Методы рентгеновской дифракции

3.3.1.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводился с использованием данных полученных на лабораторном дифрактометре Thermo ARL X'TRA (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор), а также Rigaku SmartLAB SE с герметичной рентгеновской трубкой мощностью 3 кВт, вертикальная геометрия θ - θ типа, HyPix-400 (2D HPAD) детектором (Rigaku, Япония).

Фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match (Version 2, 0, 3, 1, Oxford Cryosystems), Match! (v. 3.15). Для сопоставления результатов синтеза были использованы базы данных PDF-2, PDF-4, Crystallography Open Database.

Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программного пакета Stoe WinXPow, или с использованием функции разложения по методу Ле-Бэйля [233] в программе JANA2006 [234].

3.3.1.2. Определение размера кристаллитов

Размеры кристаллитов образцов синтезированных фосфатов оценивались по наблюдаемому уширению линий на рентгенограммах с помощью уравнения Дебая [235] (в пренебрежении микродеформациями в образце):

$$D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cos \theta)$$

где D_{hkl} – размер кристаллита, hkl – индексы Миллера, K – коэффициент формы кристаллитов (K обычно равен 0.9), λ – длина волны, B_{hkl} – полная ширина на полувысоте (FWHM) пика на дифрактограмме, θ – угол Брэгга. Основные рефлексы для структуры β -ТСР с индексами Миллера (1 0 10), (1 2 2), (2 1 4), (0 2 10), (1 2 8), (2 2 0) были использованы для измерения уширения пиков. Полуширина была скорректирована на инструментальное уширение.

3.3.1.3. Рентгеноструктурный анализ

Уточнение кристаллических структур проводили по данным полученным с дифрактометров Rigaku SmartLAB SE, SIEMENS D500 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор BRAUN, SiO_2 монохроматор), Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_{α} , 40 кВ, 40 Ма, Bruker, Billerica, MA) с линейным детектором VANTEC. Данные обработаны методом Ритвельда [236] с использованием программного пакета JANA2006. Для описания профилей рефлексов использовалась функция псевдо-Войта.

Ряд данных для уточнения кристаллических структур был получен на синхротронной линии BL15XU SPring-8 ($\lambda = 0.65297 \text{ \AA}$, National Institute for Materials Science, Япония), оборудованной камерой Дебая-Шеррера. Данные регистрировались в диапазоне углов 2θ от 1 до 60с шагом 0.003. Образцы помещались в стеклянные капилляры Линдемманна (внутренний диаметр 0.1 мм), которые вращались во время измерения. Также были измерены коэффициенты поглощения. Анализ данных проводился с использованием программы JANA2006.

Иллюстрации структур были созданы с помощью программного обеспечения DIAMOND (V. 3.1.) [237] и Vesta 3 [238], анализ объема координационных полиэдров проведен с использованием Vesta 3 [238].

3.3.2. Анализ химического состава и частиц

Картины электронной дифракции были получены с использованием микроскопа Philips CM20. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены на микроскопе Tescan VEGA3, оснащенного системой энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (EDX) Oxford Instruments X-Max 50 для измерения локального химического состава, использовалось программное обеспечение AZtec и INCA. СЭМ изображения были получены с использованием метода вторичной электронной визуализации и визуализации с обратным рассеянием электронов.

Общий химический состав был определен методом оптической спектроскопии с индуктивно связанной плазмы (ICP-OS) на установке Agilent Technologies 720-ES.

Распределение частиц по размерам определяли, используя CILAS 1180 Laser Diffraction Particle Size Analyser (CILAS, Orleans, France) в интервале от 0.04 до 2500 нм в изопропилово-водной суспензии. Все измерения проводили по четыре раза для проверки сходимости результатов.

3.3.3. Генерация второй оптической гармоники (ГВГ)

Исследование образцов методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) лазерного излучения выполнялись на лабораторной установке, с использованием YAG:Nd-лазер Minilite-I как источника излучения ($\lambda = 1064$ нм, частота повторения 4 импульса в секунду, длительность импульса около 12 нс, съемка на отражение). Пиковая мощность падающего на поверхность образца пучка с радиусом 1.5 мм составляла около 0.1 МВт. Отраженное рассеянное излучение на длине волны второй гармоники $\lambda_{2\omega} = 0.532$ мкм фокусировалось на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Сигнал с ФЭУ измеряли с помощью импульсного вольтметра и нормировали относительно сигнала от эталонного препарата из кварца α -SiO₂ с размерами частиц 3–5 мкм. На выходе получали величину интенсивности сигнала ГВГ $I_{2\omega}$ по отношению к эталону $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$.

Также с помощью метода ГВГ определяли температуру фазового перехода в centrosymmetric состояние. Образец в кювете нагревали, параллельно подвергая падающему лазерному лучу. При полном исчезновении сигнала (его значениям на уровне шума) делали вывод о температуре фазового перехода. Съемку проводили в интервале температур от комнатной до 1000 °С.

3.3.4. Термические методы анализа

Термические методы анализа проводились с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоаналитическом комплексе STA Jupiter 409C (NETZSCH) в температурном интервале 300–1273 К и 1273–300 К (нагревание/охлаждение со скоростью 5–10 К/мин) в атмосфере воздуха. Навески образцов (~50 мг) помещались в платиновые тигли с крышкой. Относительная погрешность определения тепловых эффектов $\Delta = 2\div 5\%$.

3.3.5. Спектроскопические методы анализа

3.3.5.1. Мёссбауэровская спектроскопия ^{151}Eu

Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{151}Eu были получены на спектрометре MS1104Em. В качестве источника γ -излучения использовался изотоп ^{151}Sm . Изомерные сдвиги (δ) проводятся относительно Eu_2O_3 . Экспериментальные данные обрабатывались симметричными синглетами с одинаковой полной шириной на полувысоте (G) используя линии Лоренца на базе программного обеспечения UnivemMS.

3.3.5.2. Электронный парамагнитный резонанс

Спектры электронного парамагнитного резонанса записаны с помощью ЭПР-спектрометра CMS 8400 (частота резонатора 9404 МГц) и скорректированы по сигналу от резонатора.

3.3.5.3. Люминесцентная спектроскопия.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и излучения фотолюминесценции (ФЛ), кривые затухания и времена жизни в возбужденном состоянии были зарегистрированы при помощи лабораторного флуоресцентного спектрометра Agilent Cary Eclipse с 75 кВ Хе лампой в качестве источника возбуждения (продолжительность импульса $\tau = 2$ мкс, частота импульса $\nu = 80$ Гц; PMT Hamamatsu R298). Образцы наносились на медную кювету и устанавливались вертикально. Спектры ВФЛ были скорректированы на аппаратную функцию прибора. Спектры ФЛ и ВФЛ в сериях измеряли в одинаковых условиях (напряжение, ширина щели, длина волны) для корректного сравнения. Все измерения приводятся при комнатной температуре.

Значения квантового выхода, который определяется как отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных, измерялись на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments FS5, оснащённом модулем с интегрирующей сферой SC-30 и фотоумножителем Hamamatsu R928. Все измерения проводились при комнатной температуре с поправкой на чувствительность прибора.

Спектры ВФЛ и ФЛ высокого разрешения снимались на в области УФ сняты с помощью ксеноновой лампы 150W (Oriel Instruments, Stratford, CT, USA) как источника возбуждения, монохроматора MDR-206 (Lomo, СПб, Россия) на спектрографе LOT-Oriel MS-257 (Oriel Instruments, Stratford, CT, USA) с CCD детектором (Marconi Applied Technologies Limited, Chelmsford, UK). Образцы помещались в криостат Cryotrade LN-120 (Cryotrade engineering, Москва, Россия).

Спектры ФЛ в ближнем ИК диапазоне были записаны с помощью Фурье спектрометра Bruker IFS 125 HR оборудованного регистратором. Лазерный диод с $\lambda_{\text{exc}} = 462$ нм и 50 мВт емкостью, сфокусированный на 1 мм, был использован в качестве источника возбуждения. Для регистрации спектров использовался детектор InGaAs с высоким коэффициентом усиления, работающий при комнатной температуре. Оптические фильтры для отсекаания возбуждающего излучения не использовались, поскольку детектор нечувствителен к видимому излучению. Порошкообразные образцы помещались в кварцевую кювету, прозрачную для УФ- и ИК-излучения, и измерялись при одинаковых положениях фокуса источника возбуждения.

3.3.5.4. Инфракрасная спектроскопия.

Спектры в ИК области для образцов были записаны на спектрометре FSM 1201 FTIR в области $4000\text{--}400$ см^{-1} со спектральным разрешением 2 см^{-1} , используя стандартную спрессованную таблетку с использованием порошка KBr.

3.3.5.5. Спектроскопия диффузного отражения.

Метод спектроскопии диффузного отражения проводился на спектрометре Shimadzu 2600 с интегрирующей сферической насадкой IRS-2600Plus (Shimadzu, Япония) в диапазоне $185\text{--}1400$ нм, со спектральным зазором 2 нм.

3.3.5.6. Диэлектрическая спектроскопия

Диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь были измерены двухконтактным методом на воздухе в диапазоне частот $1\text{--}106$ Гц и температурном интервале $300\text{--}1270$ К (скорость нагрева 5 $\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$), с использованием прецизионного вольтметра Solartron 7081 (Schlumberger, Houston, TX, USA) и частотного анализатора Solartron 1260 (Schlumberger, Houston, TX, USA). Для измерений образцы прессовались в виде керамических таблеток (1.5 мм толщины и $5\text{--}6$ мм в диаметре), которые отжигались при 1473 К в течение 2 ч. Платиновая паста наносилась на плоскопараллельные поверхности таблеток и вжигалась при 1023 К в течение 4 h для получения электродов на поверхности.

Глава 4. Экспериментальная часть

Раздел I.

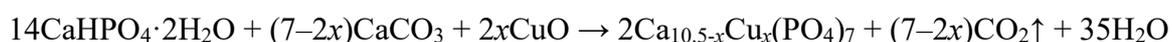
Изовалентные замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ в структурном типе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

4.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ в настоящем разделе будет представлена сериями $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$.

4.1.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Синтез.

Серия твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$, где $x = 0, 0.001, 0.33, 0.67, 1, 1.33, 1.58$ была синтезирована методом высокотемпературного твердофазного синтеза согласно уравнению реакции:



Температурный режим синтеза (отжиг при 1000°C в течение 24 ч) выбирался согласно [239] для предотвращения формирования α -ТСП и полного протекания реакции [34].

4.1.2. Кристаллические структуры $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$

Для всех полученных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. На Рис. 76 показаны дифрактограммы для серии твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $0 \leq x \leq 1.33$. Образцы состоят содержат β -ТСП в качестве основной фазы. До $x=1.33$ не было обнаружено примесных фаз гидроксиапатита (ГА), $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ или $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Однако образец $x = 1.58$ показал присутствие примеси $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Рис. 76б). Количественное уточнение показывает содержание 2.0 ± 0.2 мас.% $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ в образце $\text{Ca}_{8.92}\text{Cu}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$. Замещение Ca^{2+} на Cu^{2+} в $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ приводит к смещению дифракционных пиков в сторону больших углов 2θ , согласно правилу Брэгга, поскольку ионный радиус Cu^{2+} при КЧ = 6 ($r_{\text{VI}} = 0.73 \text{ \AA}$) меньше, по сравнению с Ca^{2+} ($r_{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$) (Рис. 76б вставка).

В Таблице 9 приведены параметры элементарных ячеек, рассчитанные по методу Ле Бейля. Монотонное уменьшение параметров и объема элементарных ячеек (Рис. 77) хорошо коррелируют с данными, рассчитанными ранее в работах [11,240]. При расчете параметров элементарной ячейки для $\text{Ca}_{8.92}\text{Cu}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$ не учитывались примесные пики фазы $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$. Незначительное отличие между параметрами элементарной ячейки a и c были найдены для образца с $x = 1.58$ и $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ [63], что подтверждает предел замещения Ca^{2+} на Cu^{2+} при $x = 1.5$.

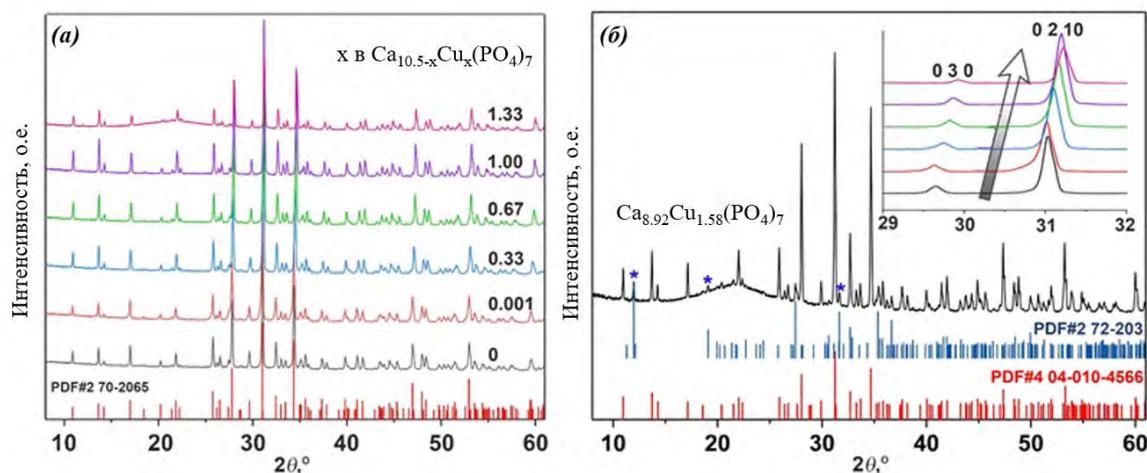


Рис. 76. Дифрактограммы фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 0, 0.001, 0.33, 0.67, 1, 1.33, 1.58$.

Таблица 9. Формула, фазовый состав, параметры элементарной ячейки (a , c), объем (V) и значение ГВГ в $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$, где $0 \leq x \leq 1.58$.

Номинальная формула	Cu^{2+} мол. %	Код образца	wt% (JANA 2006) β -TCP	a , Å	c , Å	V , Å ³	ГВГ
β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [14]	0	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	100 %	10.4352(2)	37.4029(5)	3527.26 [14]	2.6
$\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$	0	TCP	100 %	10.4306(3)	37.401(6)	3523.9(7)	2.1
$\text{Ca}_{10.499}\text{Cu}_{0.001}(\text{PO}_4)_7$	0.01	0.001Cu-TCP	100 %	10.4284(1)	37.3996(8)	3522.3(8)	0.7
$\text{Ca}_{10.17}\text{Cu}_{0.33}(\text{PO}_4)_7$	3.1	0.33Cu-TCP	100 %	10.3948(3)	37.3271(5)	3492.8(8)	0.6
$\text{Ca}_{9.83}\text{Cu}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$	6.4	0.67Cu-TCP	100 %	10.3693(3)	37.2672(7)	3470.1(8)	0.4
$\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}_{1.00}(\text{PO}_4)_7$	9.5	1.00Cu-TCP	100 %	10.3517(4)	37.2376(3)	3455.4(3)	0.42
$\text{Ca}_{9.17}\text{Cu}_{1.33}(\text{PO}_4)_7$	12.7	1.33Cu-TCP	100 %	10.3417(5)	37.2565(3)	3450.8(4)	0.3
$\text{Ca}_{8.92}\text{Cu}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$	15.0	1.58Cu-TCP	98% β -TCP, 2% $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$	10.3399(8)	37.2446(3)	3448.5(5)	0.2

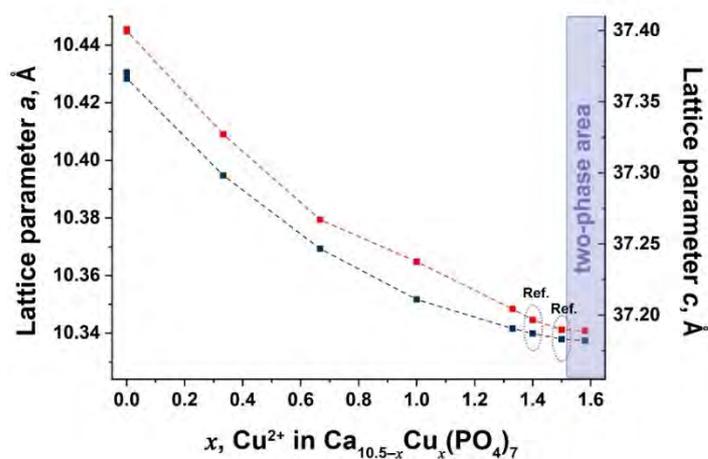


Рис. 77. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ и литературные данные (Ref.) [11].

Возможность замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ согласуется с расчетом процентного расхождения ионных радиусов (D_r). D_r может быть рассчитан по следующей формуле:

$$D_r = \frac{R_h - R_d}{R_h} \cdot 100\%$$

Непрерывный твердый раствор требует близости ионных радиусов между легирующими ионами (R_d) и замещенными ионами (R_h), и значение D_r не должно превышать 30%, согласно литературным данным [33]. Расчет D_r с использованием ионных радиусов Cu^{2+} и Ca^{2+} в октаэдрической координации ($\text{КЧ} = 6$) дает значение $D_r = 27\%$. По этой причине ионы Cu^{2+} могут быть успешно внедрены в структуру β -ТСП в позицию $M5$.

Метод ГВГ был применен для подтверждения полярной структуры (ПГ $R3c$) образцов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$. Наличие отклика ГВГ-сигнала ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$) можно рассматривать как свидетельство полярности структуры и существования нецентросимметричной пространственной группы для данного класса фосфатов. Данные приведены в Таблице 9. Снижение сигнала ГВГ объясняется усилением синего цвета образцов из-за увеличения концентрации ионов Cu^{2+} , что подтверждено изучением спектров диффузионного отражения.

Спектры диффузионного отражения $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ при комнатной температуре в ультрафиолетовом (УФ) – видимом диапазоне показаны на Рис. 78. Падение интенсивности при $\sim 400\text{--}500$ нм в спектрах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x \geq 0.33$ связано с отражением в синей области, за счет повышения интенсивности синего окраса образцов при увеличении концентрации Cu^{2+} . Падение интенсивности сигнала на спектрах становится отчетливо заметным для наиболее окрашенных веществ. Полученные спектры оценены в координатах Таука для непрямого полупроводника. Значение запрещенной зоны определено как $E_g = 3.53$ эВ для образца $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и снижалось до 3.24 эВ для $x = 0.67$ и 3.17 эВ для $x = 1.33$.

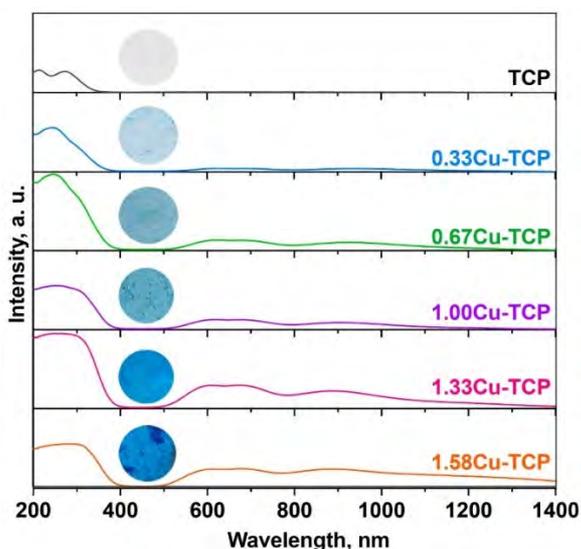


Рис. 78. Спектры диффузного отражения $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Химический состав серии твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ был подтвержден методом СЭМ с EDX приставкой для определения локального катионного состава. СЭМ-изображения $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1.33$) показаны на Рис. 79. Форма частиц нерегулярна, можно наблюдать агломераты размером от 2 до 10 мкм, состоящие из мелких зерен. Слипание частиц происходит из-за их поляризации в соответствии с нецентросимметричным строением фаз (ПГ $R3c$). Используя EDX были получены соотношения Ca:Cu:P, которые близки к ожидаемому составу, заложенному при синтезе. Уточненные химические составы приведены в Таблице П1 Приложения. Химический состав фосфата с $x = 1.58$ близок к номинальному ожидаемому составу с включениями примесной фазы $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$.

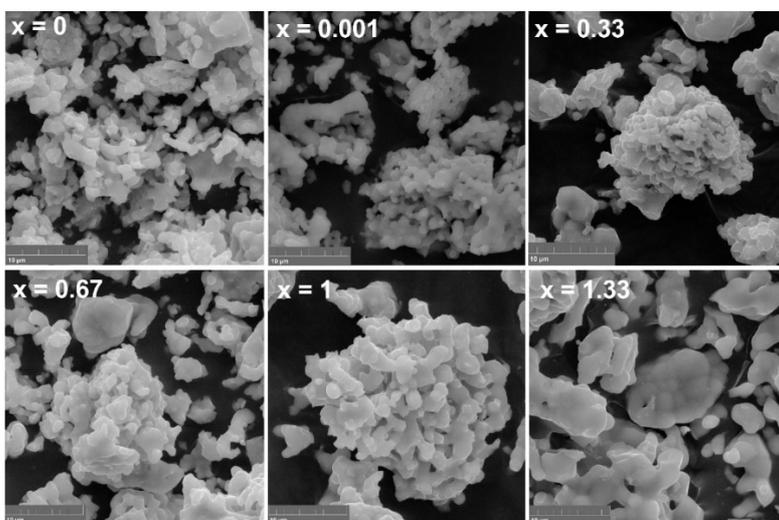


Рис. 79. Изображения СЭМ для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 1.33$.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье была дополнительно использована для подтверждения фазовой чистоты и отсутствия OH^- групп или других примесей в образцах. ИК спектры синтезированных соединений приведены на Рис. 80. Серия полос в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ИК спектра $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ соответствует антисимметричным колебаниям ν_3 , а две полосы при 970 и 944 см^{-1} соответствуют Р – О симметричным колебаниям ν_1 тетраэдров PO_4 . Полосы при $610\text{--}540\text{ см}^{-1}$ относятся к антисимметричным О – Р – О ν_4 колебаниям в PO_4 . Спектры твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ постепенно изменяются с увеличением содержания меди в образцах. Спектры образцов со значительным содержанием Cu^{2+} ($x \geq 0.67$) характеризуются появлением дополнительных полос колебаний Р – О ν_1 между 930 и 890 см^{-1} и исчезновением плеч в области антисимметричных колебаний тетраэдров PO_4 между интенсивными полосами при ~ 1120 и 1065 см^{-1} .

Образцы минерала витлокит содержат OH^- группы. Колебания связи $\text{O}-\text{H}$ обычно наблюдаются при $\sim 2950\text{--}2900\text{ см}^{-1}$. Кроме того, полоса колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ появляется при $\sim 1350\text{ см}^{-1}$, а полосы в области $900 - 860\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями $\text{P}-\text{OH}$ групп [21,241]. В некоторых работах присутствие HPO_4^{2-} групп подтверждалось только наличием дополнительных, по сравнению с незамещенным $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, полос в области $920\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [13,38]. В то же время, полоса при 918 см^{-1} в природном витлоките была отнесена к колебаниям ν_1 тетраэдров PO_4 [21]. Наблюдается появление полосы поглощения при $\sim 910\text{ см}^{-1}$ для $0.33 \leq x \leq 1.58$ и отсутствие какого-либо поглощения в области $4000 - 1200\text{ см}^{-1}$. По-видимому, при отсутствии полос $\text{O}-\text{H}$ колебаний в области $4000 - 2700\text{ см}^{-1}$ и колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ в области $1200 - 1360\text{ см}^{-1}$ полоса при $\sim 910\text{ см}^{-1}$ должна быть отнесена к симметричным колебаниям групп PO_4 .

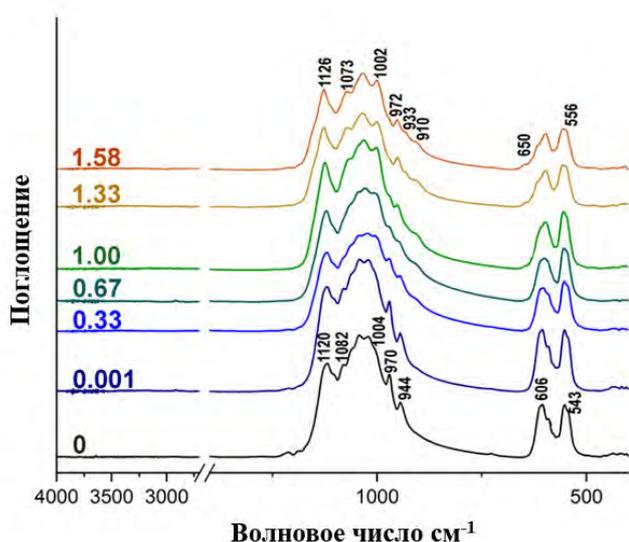


Рис. 80. ИК-спектры серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$.

4.1.3. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$

Для фосфатов серии $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ были уточнены кристаллической структуры. В качестве исходной модели для уточнения была использована структура незамещенного трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [14], выбрана ПГ $R3c$ в соответствии с данными ГВГ. Фон описан полиномиальной функцией Чебышева (31-го порядка) для его наилучшего анализа. Экспериментальные данные получены с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab SE. Основные кристаллографические данные для серии $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице 10.

Далее, были свободно уточнены заселенности кристаллографических позиций. Полученные значения для образцов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$ с $0.33 \leq x \leq 1.58$ показали, что ионы Cu^{2+} локализуются в позиции $M5$. Заселенность данной октаэдрической позиции $M5$

атомами меди увеличивалась до полной при $x = 1.00$ [67] в $\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 81). Такое распределение Cu^{2+} , в наименьшей по размеру и объему позиции $M5$, связано с меньшим ионным радиусом Cu^{2+} по сравнению с Ca^{2+} , и атомы Cu предпочтительно имеют октаэдрическую координацию в структуре β -TCP [242]. Октаэдрическая координация является наиболее распространенной для ионов Cu^{2+} [243]. Причиной искажения геометрии ионов Cu^{2+} является нестабильность $3d^9$ конфигурации. Данное искажение проявляется в различных длинах связей $M5\text{--O}$ в полиэдрах $M5$.

Таблица 10. Основные кристаллографические данные $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Образец	TCP	0.001Cu-TCP	0.33Cu-TCP	0.67Cu-TCP	1.00Cu-TCP	1.33Cu-TCP	1.58Cu-TCP
Формула из	$\text{Ca}_{10.449}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10.486}\text{Cu}_{0.005}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10.21}\text{Cu}_{0.29}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.83}\text{Cu}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.491}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.17}\text{Cu}_{1.31}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$
уточнения							
M_r	1083.6	1085.4	1092.4	1100.8	1108.7	1116.1	1120.8
ПГ	$R3c$						
Тип	$\text{Cu } K\alpha$						
излучения							
Диапазон 2θ	3.000–110.000, шаг ($^\circ$) 0.02						
D_x	3.0636	3.0711	3.1161	3.1608	3.1966	3.2223	3.2384
R_p	6.11	7.37	4.65	5.01	4.99	3.94	3.35
R_{wp}	7.84	10.50	6.04	6.90	6.71	5.17	4.62
R_{Bragg}	2.45	2.42	2.23	2.08	1.97	2.27	2.26
Goodness of fit (ChiQ)	3.20	4.33	2.70	3.32	3.40	2.28	1.88
Max./min. остаточная плотность ($e \times \text{Å}^{-3}$)	0.54/-0.54	0.60/-0.64	0.50/-0.45	0.65/-0.63	0.80/-1.04	0.88/-1.27	0.55/-0.55
Количество уточн. параметров	80	80	80	78	80	98	95
CSD Deposition Number	2220432	2220575	2220574	2220570	2220569	2220573	2220568

При более высоких концентрациях ионов меди в структуре для $x > 1$ ($\text{Ca}_{9.17}\text{Cu}_{1.33}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{8.92}\text{Cu}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$), необходимо было определить их локализацию помимо $M5$ позиции. Вновь была свободно уточнена заселенность позиций $M1\text{--}M4$, при фиксированной заселенности позиции $M5$ ($a_i(M5) = 1.00\text{Cu}^{2+}$). В соответствии с литературными данными и предпочтительной плоской координацией ионов Cu^{2+} в неорганических оксоосолях была изначально выбрана позиция $M4$. Короткие треугольные экваториальные кислородные лиганды с симметрией C_3 являются окружением данной позиции. Таким образом, для оценки возможной локализации Cu^{2+} в $M4$, дальнейшей стратегией уточнения было введение ионов Cu^{2+} в $M4$. В этой модели $M4$ была заполнена совместно атомами кальция и меди. Никаких ограничений по уточнению заселенности $M4$ применено не было. После этого были уточнены значения a_i и параметры атомного смещения U_{iso} . Однако эта модель привела к относительно высокому значению U_{iso} для $M4$ ($U_{iso} = 0.038 \text{Å}^2$) и снижению $a_i(M4)$ до значений менее чем 0.1, что не соответствовало химическим формулам изучаемых фаз. Полученные значения числа электронов в данной позиции указывают на отсутствие ионов Cu^{2+} в $M4$. Таким образом, было показано, что позиции $M4$ частично заполнены только ионами Ca^{2+} . Следует отметить, что в исходной структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ заселенность a_i

позиции $M4$ равна $a_i = 0.43$ [14], что отклоняется от теоретического значения $a_i = 0.5$. Уточненная заселенность позиции $M4$ незначительно варьировалась от $a_i(M4) = 0.5$.

На следующем этапе были произвольно уточнены заселенности позиций $M1$ – $M3$ в образцах с $x > 1$. Результаты уточнения показывают, что избыток атомов меди локализуется, в основном, в позиции $M3$, и незначительная часть находится в $M2$ (Рис. 81). Однако в этой модели уточнения U_{iso} показали неприемлемо высокие значения для позиции $M4$ в структурах $Ca_{9.17}Cu_{1.33}(PO_4)_7$ и $Ca_{8.92}Cu_{1.58}(PO_4)_7$, при учете их заселенности атомами кальция. Таким образом, позиция $M4$ была расщеплена на две субпозиции $M4_1$ и $M4_2$. После этого, полученные значения U_{iso} составляли около 0.0061, что подтверждает корректность выбранной модели. Результаты уточнения структур были депонированы в базу CCDC с номерами 2220432, 2220575, 2220574, 2220570, 2220569, 2220573, 2220568 и приведены в Таблицах П2 и на Рис. П1, Рис. П2, Рис. П3 и Рис. П4 Приложения. Химические формулы, полученные в результате уточнения структур, хорошо согласуются с данными EDX.

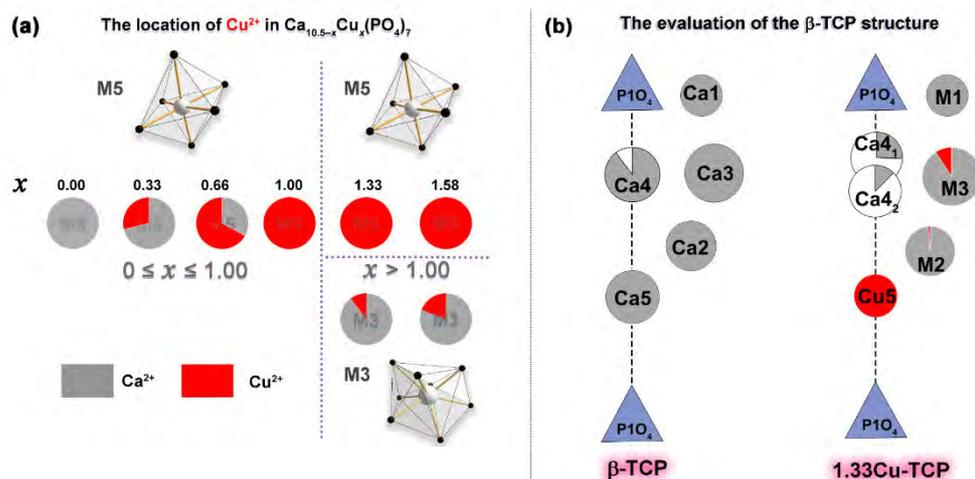


Рис. 81. Заселенность позиций $M3$ и $M5$ ионами Ca^{2+} и Cu^{2+} в $Ca_{10.5-x}Cu_x(PO_4)_7$ (a). Изменение структуры β -TCP при замещении $Ca^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$: β -TCP и 1.33Cu-TCP (b).

Ранее [63], предполагалось, что ионы меди могут располагаться только в позиции $M4$, расположенной на оси третьего порядка c . Расстояние между расщепленными позициями $M4_1$ – $M4_2$ составляет 1.33 Å. Идеализированное координационное число полиэдра $M4$, согласно ранним исследованиям, равно 15 [70]. Многогранники $M4O_{15}$ имеют общие грани с октаэдром $M5O_6$ и тетраэдром PO_4 (Рис. 82). Однако статистическая разупорядоченность структуры приводит к значительному уменьшению координационных окружений с образованием двух типов неэквивалентных полиэдров: $(M4_1)O_9$ и $(M4_2)O_6$ (Рис. 82 (б, с)). Расщепленные позиции $M4_1$ и $M4_2$ сильно искажены и характеризуются преимущественно либо экваториальным типом координационного окружения (позиция $M4_1$), либо сильно искаженным октаэдрическим ($M4_2$). Таким образом, из анализа межатомных расстояний следует, что искаженные окружения больше подходят для заселения именно ионами

кальция, нежели ионами меди, для которых требуются более регулярные полиэдры [242,243].

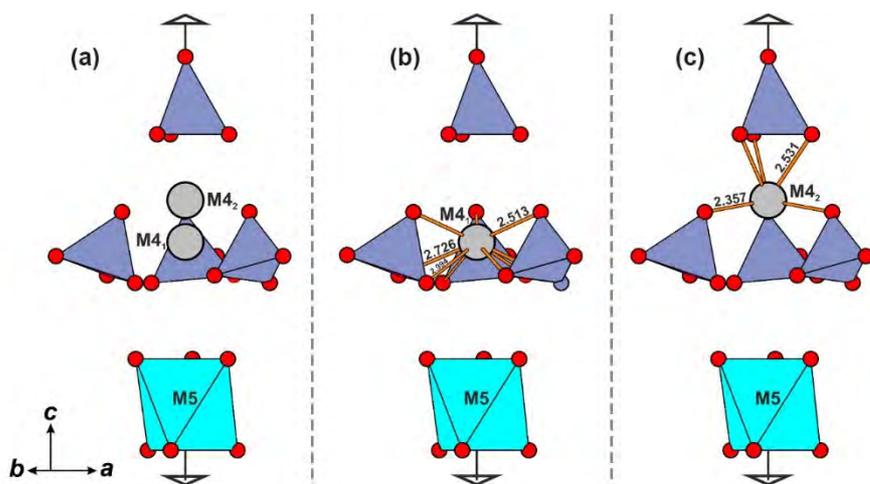


Рис. 82. Координационные полиэдры позиций $M4$ и $M5$ в $\text{Ca}_{9.17}\text{Cu}_{1.33}(\text{PO}_4)_7$: (а) проекция показывает расщепление позиции $M4$, межтомные расстояния позиций $M4_1$ (б) и $M4_2$ (с).

Таким образом, позиции $M1$ – $M3$, расположенные в центре восьмивершинных многогранников, более регулярны и предпочтительны для ионов меди, в отличие от полиэдров позиции $M4$ кристаллической структуры. Кристаллохимическая причина локализации Cu^{2+} в $M2$ и $M3$ с предпочтительным заполнением $M3$, обусловлена размером полиэдра и средними расстояниями Cu – O . Несмотря на то, что координация с $\text{KЧ} > 6$ для ионов Cu^{2+} встречается достаточно редко, средние расстояния Cu – O хорошо согласуются с последними статистическими данными для неорганических соединений, и оксосолей, в частности [244]. По-видимому, позиция $M3$ является наиболее адаптивной для замещения [245], несмотря на ее сравнительно большой объем по отношению к октаэдру $M5$. Схематическое изменение структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ показано на Рис. 81б.

4.2.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} . Синтез

В качестве исходных реагентов для синтеза $\text{Ca}_{9.5}\text{Ni}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0, 0.33, 0.67, 1, 1.33, 1.58$), $\text{Ca}_{9.5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$), использовали: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), CaCO_3 (99.9%), NiO (76.0%), Co_3O_4 , (Sigma-Aldrich). Смеси предварительно проходили преднагрев до 500°C и выдерживались в течение 12 ч, затем отжигались при 900°C в течение 18 ч с одной промежуточной гомогенизацией с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в печи. Синтез проходил согласно схемам:



4.2.2. Исследование $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции

Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 1.58$, и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 1.00$, приведены на Рис. П5 Приложения. Образцы кристаллизуются в структурном типе β -ТСП. До значений $x = 1.00$ не было обнаружено примесей фаз апатита или $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Рис. П5). Однако образцы с $x > 1.00$ показали присутствие примеси (Рис. 83), которую можно идентифицировать как двойной фосфат кальция-никеля $\text{Ca}_{8.5}\text{Ni}_{9.5}(\text{PO}_4)_{12}$ (ПГ $C2/c$, $a = 22.819(5) \text{ \AA}$, $b = 9.944(2) \text{ \AA}$, $c = 16.982(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99.97(3)^\circ$ [246]), что говорит о границе области однофазности при $x = 1.00$. Также, для серии $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ в [62] было показано, что образцы с $x > 1.00$ содержали примесную фазу пирофосфата кальция, что согласуется с полученными нами данными насыщения структуры ионами Co^{2+} при данном значении x .

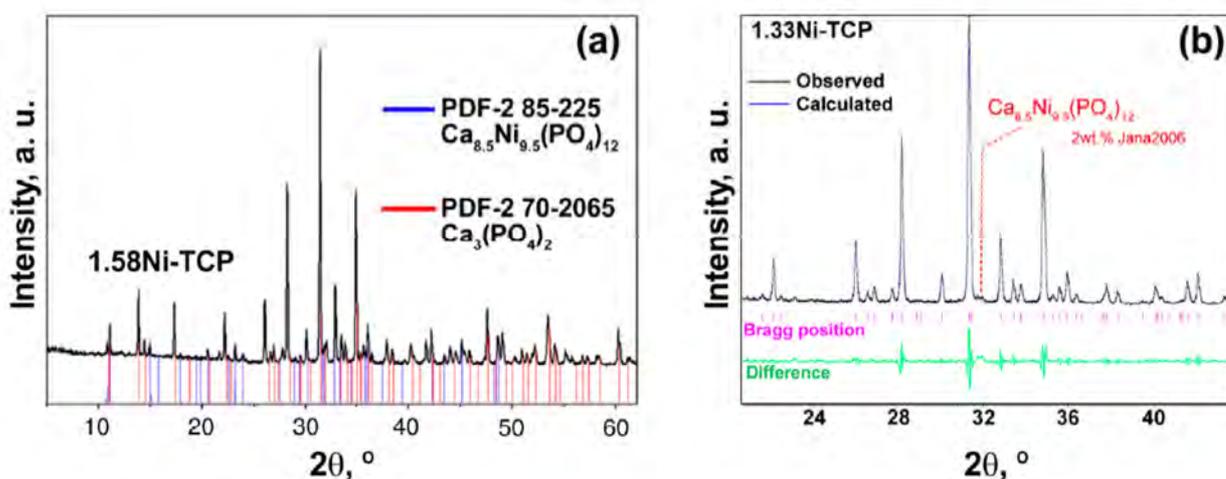


Рис. 83. Дифрактограммы фосфатов $\text{Ca}_{8.92}\text{Ni}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$ (a) (PDF-2: №70-2065 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, PDF-2: №85-225 $\text{Ca}_{8.5}\text{Ni}_{9.5}(\text{PO}_4)_{12}$) и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ (b).

Рассчитанные параметры элементарных ячеек демонстрируют тенденцию к снижению (Таблица П3 Приложения, ввиду замещения на ионы Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ КЧ} = 6$) или Co^{2+} ($r = 0.74 \text{ КЧ} = 6$), имеющим ионный радиус меньший по сравнению с Ca^{2+} . Такое закономерное снижение параметров a и c свидетельствует о непрерывном твердом растворе в области x от 0 до 1.00. При переходе в 2-х фазную область параметры выходят на плато, что соответствует прекращению внедрения допирующих ионов в структуру фосфатов.

ИК спектры фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 84, расположение наблюдаемых полос приведено в Таблице П4 приложения. Все образцы содержат только фосфатные группы PO_4^{3-} [247,248]. Серия образцов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ имеет практически идентичные спектры. В серии $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ незначительно отличается только образец с $x = 1.00$, содержащий полосы при 1213 см^{-1} (относится к пирофосфатной группе $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). Стоит отметить, что его интенсивность крайне невелика, а наличие связано со следами примесей в исходных компонентах. Согласно данным РФА,

примесь пирофосфата содержится в крайне малом количестве, так как не обнаруживается на рентгенограммах.

Существенных различий между спектрами серий $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ не обнаружено. В ИК-спектрах исследованных образцов отсутствуют характеристические полосы неорганических карбонат-ионов ($1465\text{--}1415$ и 870 см^{-1}), молекул H_2O или групп OH^- ($4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) [249,250]. Сравнительный анализ полученных спектров с литературными данными, подтверждает, что все полученные вещества имеют структуру β -TCP [139].

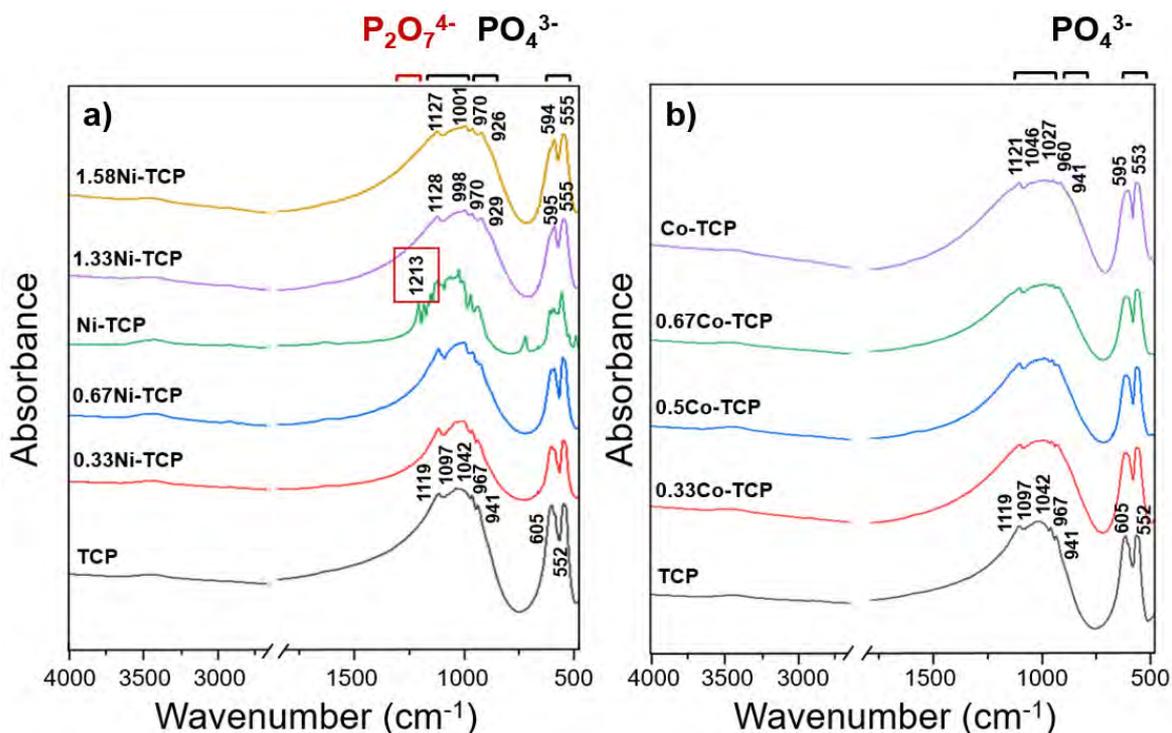
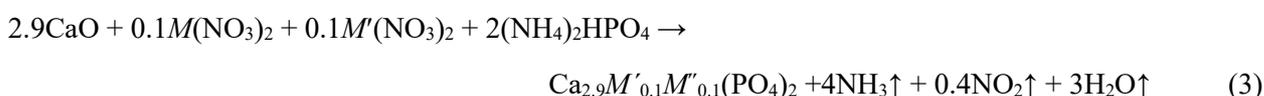
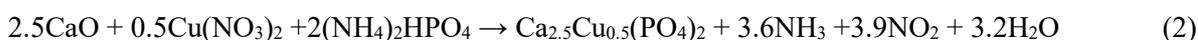


Рис. 84. ИК-спектры фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$.

4.2. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M'^{2+}, M''^{2+}$. Синтез $\text{Ca}_{2.9}M'_{0.1}M''_{0.1}(\text{PO}_4)_2$.

Фосфаты с двойным замещением на ионы M'^{2+} и M''^{2+} в данном разделе будут представлены замещениями на ионы Cu^{2+} , а также парами ионов ($\text{Cu}^{2+}:\text{Sr}^{2+}$), ($\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$) и ($\text{Mn}^{2+}:\text{Sr}^{2+}$). В качестве исходных реагентов были использованы CaO (свежепрокаленный $900\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Синтез был проведен методом высокотемпературного твердофазного синтеза по соответствующим уравнениям реакций



где M' – Cu^{2+} или Mn^{2+} , и M'' – Zn^{2+} ; Sr^{2+} . После осаждения полученные порошки были прокалены в течение 4 ч. при 1200 °С. Аббревиатуры полученных фосфатов, номинальная химическая формула, уточненный фазовый и химический состав продуктов синтеза приведены в Таблице 11, дифрактограммы приведены на Рис. 85.

Таблица 11. Номинальная и уточненная химические формулы, фазовый состав, параметры и объем элементарных ячеек в фосфатах $\text{Ca}_{2.9}M_{0.1}M'_{0.1}(\text{PO}_4)_2$.

Аббревиатура	Номинальная формула	Уточненная формула	wt% Jana2006	a, Å	c, Å	V, Å ³
β-TCP	β- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	100	10.439(1)	37.395(5)	3526.1(2)
β-TCP-Cu	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{2.571}\text{Cu}_{0.429}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$	97 3	10.334(9)	37.141(7)	3434.4(3)
β-TCP-Cu+Zn	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{2.571}\text{Cu}_{0.257}\text{Zn}_{0.172}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	96.4 2.6 1	10.337(6)	37.189(8)	3442.1(5)
β-TCP-Cu+Sr	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	100	10.347(9)	37.271(7)	3449.5(2)
β-TCP-Mn+Sr	$\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	99 1	10.355(2)	37.284(3)	3455.7(8)

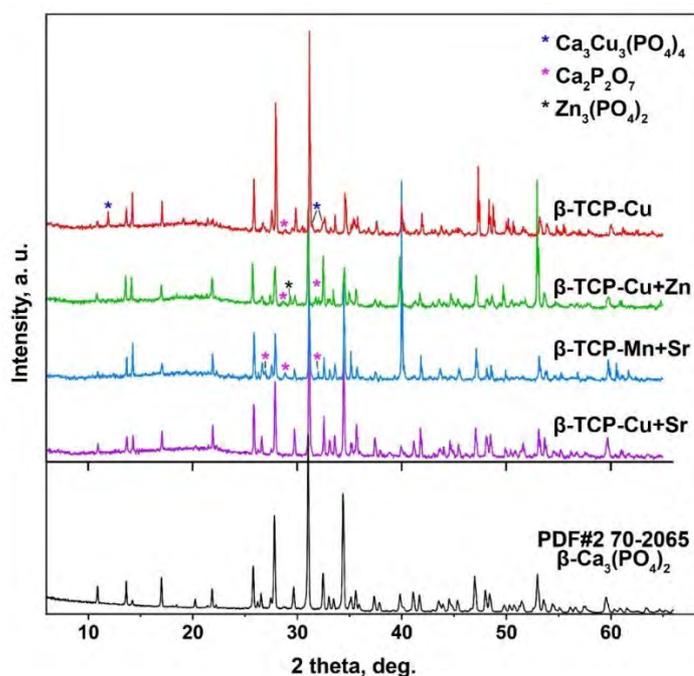


Рис. 85. Дифрактограммы фосфатов β-TCP-Cu, β-TCP-Cu+Zn, β-TCP-Cu+Sr и β-TCP-Mn+Sr, а также данные для β- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из базы данных PDF#2 70-2065. Звездочками отмечены примесные фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

4.2.1. Анализ химического состава и сканирующая электронная микроскопия

СЭМ-изображения синтезированных образцов показаны на Рис. 86. Форма и морфология частиц образцов близки между собой. Можно видеть тенденцию к уменьшению размера частиц в со-допированных образцах по сравнению с двойным фосфатом β -TCP-Cu (Рис. 86).

Для подтверждения химического состава и успешного введения ионов $\text{Cu}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в твердых растворах был использован EDX-анализ. Измерения проводились в 8-ми точках в каждом образце. С помощью EDX были получены соотношения Ca:Cu:Sr:Mn:Zn:P (Таблица 12), которые оказались близки к ожидаемому химическому составу.

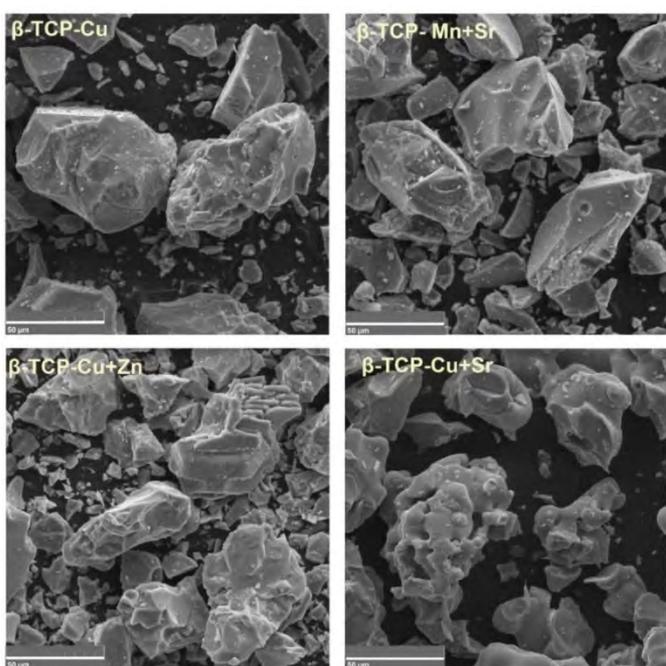


Рис. 86. Изображения СЕМ для β -TCP-Cu, β -TCP-Cu+Zn, β -TCP-Cu+Sr и β -TCP-Mn+Sr.

Таблица 12. Данные EDX для со-допированных фосфатов, номинальная и полученные химические формулы.

	Номинальная химическая формула	Номинальное отношение, % M/(Ca+M)	Формула с учетом данных EDX	Данные EDX, % M/(Ca+M)
β -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0	$\text{Ca}_{2.99}(\text{PO}_4)_2$	
β -TCP-Cu	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$	16.7 мол.%	$\text{Ca}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}(\text{PO}_4)_2$	13 мол.%
β -TCP-Cu+Zn	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	8.3 мол.% Cu^{2+} 8.3 мол.% Zn^{2+}	$\text{Ca}_{2.23}\text{Cu}_{0.31}\text{Zn}_{0.35}(\text{PO}_4)_2$	10.3 мол.% Cu^{2+} 11.7 мол.% Zn^{2+}
β -TCP-Cu+Sr	$\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	8.3 мол.% Cu^{2+} 8.3 мол.% Sr^{2+}	$\text{Ca}_{2.40}\text{Cu}_{0.27}\text{Sr}_{0.24}(\text{PO}_4)_2$	9 мол.% Cu^{2+} 8 мол.% Sr^{2+}
β -TCP-Mn+Sr	$\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	8.3 мол.% Mn^{2+} 8.3 мол.% Sr^{2+}	$\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.26}\text{Sr}_{0.24}(\text{PO}_4)_2$	8.7 мол.% Mn^{2+} 8 мол.% Sr^{2+}

ИК-спектры приведены на Рис. 87, идентичны между собой и соответствуют β -ТСП. Спектр β -ТСП-Cu+Sr отвечает незамещенному фосфату β -ТСП [12], в то время как остальные содержат слабые полосы примесной фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Полосы $\nu_s \text{P} - \text{O} - \text{P}$ расположены при разных волновых числах для β -ТСП-Mn+Sr (752 cm^{-1}) и для β -ТСП-Cu+Zn (729 cm^{-1}). Это может указывать на различные модификации пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве примеси: α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в β -ТСП-Mn+Sr и β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в β -ТСП-Cu+Zn. [251]. В спектре β -ТСП-Cu наблюдаются обе полосы $\nu_s \text{P} - \text{O} - \text{P}$ с преобладанием полосы, соответствующей β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. В области $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдается дополнительных полос, что означает отсутствие примесных групп OH^- или связанной H_2O в кристаллических структурах. Данные ИК-спектроскопии подтверждают фазовый состав, установленный методом РФА.

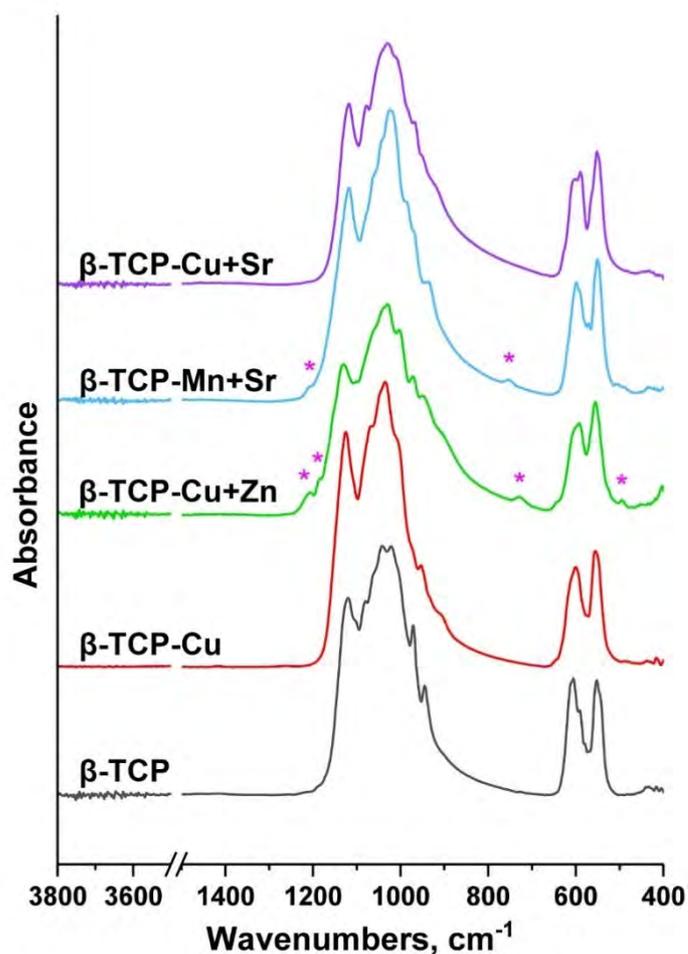


Рис. 87. ИК спектры образцов β -ТСП, β -ТСП-Cu, β -ТСП-Cu+Zn, β -ТСП-Cu+Sr и β -ТСП-Mn+Sr, розовые звездочки показывают полосы, принадлежащие α - и/или β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ фазе.

Раздел II

4.3. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}, \text{R}^{3+}$

4.3.1. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{R}^{3+}$

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в настоящем разделе будет представлена сериями $\text{Ca}_8\text{MgR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ при $0 \leq x \leq 1$.

4.3.2. Получение $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ при различных условиях охлаждения

Для того, чтобы определить влияние условий синтеза на распределение катионов Eu^{3+} по позициям структуры β -ТСП, образец $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, синтезированный по описанной выше методике (образец I) отжигали и охлаждали при различных условиях:

- дополнительный отжиг при 730 °С в течение 6 ч. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (образец II) в печи.
- дополнительный отжиг при 970 °С в течение 6 ч. с последующей закалкой в жидкий азот (образец III).

4.3.3. Исследование $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции

В ходе проведения твердофазных реакций получены однофазные образцы, которые характеризуются структурным типом β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. На Рис. 88 приведен фрагмент дифрактограммы для фосфата $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$, для остальных фосфатов серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{La-Lu}$ и Y) наблюдаются аналогичные дифрактограммы. Присутствуют рефлексы, относящиеся только к структуре β -ТСП, что свидетельствует о полном включении ионов R^{3+} и Mg^{2+} в структуру.

Параметры элементарных ячеек $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ были рассчитаны методом Ле-Бейля с использованием Jana2006 и приведены в Таблице 9 и графически на Рис. 89. Наблюдается монотонный рост данных рентгенографических характеристик с возрастанием ионного радиуса введенного катиона РЗЭ от Lu к La.

4.3.4. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$

Исследование фазовых переходов производилось методами ГВГ, ДСК и диэлектрической спектроскопии. Малые величины сигнала ГВГ (< 0.1) были обнаружены во всех веществах серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, что указывает на их centrosymmetric строение.

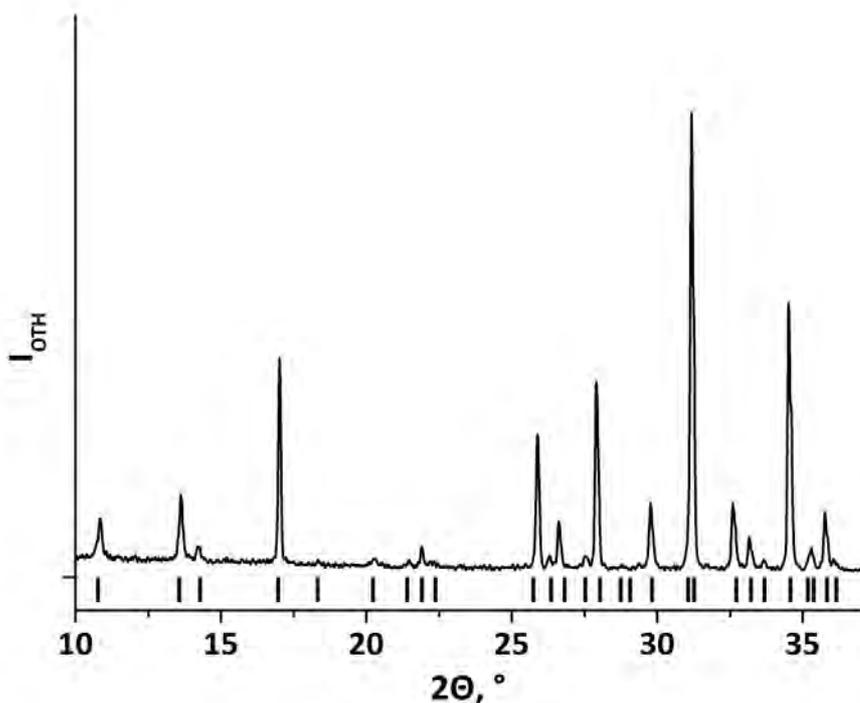


Рис. 88. Фрагмент дифрактограммы фосфата $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$. Штрих-дифрактограммы демонстрирует положением Брегговских рефлексов $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 № 70-2065).

Таблица 13. Параметры a , c и объем V элементарных ячеек $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$.

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$	10.3859(4)	37.256(2)	3480.3(2)
$\text{Ca}_8\text{MgPr}(\text{PO}_4)_7$	10.3801(5)	37.207(2)	3471.8(3)
$\text{Ca}_8\text{MgNd}(\text{PO}_4)_7$	10.3757(3)	37.179(2)	3466.2(2)
$\text{Ca}_8\text{MgSm}(\text{PO}_4)_7$	10.3655(6)	37.119(2)	3453.9(4)
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	10.3595(3)	37.089(2)	3447.1(3)
$\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$	10.3580(3)	37.078(2)	3445.1(2)
$\text{Ca}_8\text{MgTb}(\text{PO}_4)_7$	10.3521(5)	37.041(2)	3437.7(3)
$\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$	10.3495(5)	37.015(2)	3433.6(3)
$\text{Ca}_8\text{MgHo}(\text{PO}_4)_7$	10.3461(3)	36.997(2)	3429.6(2)
$\text{Ca}_8\text{MgEr}(\text{PO}_4)_7$	10.3441(3)	36.978(1)	3426.5(2)
$\text{Ca}_8\text{MgTm}(\text{PO}_4)_7$	10.3436(5)	36.973(2)	3425.8(3)
$\text{Ca}_8\text{MgYb}(\text{PO}_4)_7$	10.3402(3)	36.936(2)	3420.1(2)
$\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7$	10.3369(3)	36.922(2)	3416.6(2)
$\text{Ca}_8\text{MgY}(\text{PO}_4)_7$	10.3488(4)	37.012(2)	3432.8(2)

Температурные зависимости $\epsilon(T)$ и $\tan\delta(T)$ на различных частотах измерительного поля приведены на Рис. 90 и Рис. 91, для $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ с $R^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$. Аналогичное поведение данных характеристик было зарегистрировано и для остальных фосфатов серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$. Как показано на Рис. 90, все кривые $\epsilon(T)$ демонстрируют характерный максимум при некоторой температуре в зависимости от катиона R^{3+} . Температурная позиция данных максимумов не зависит от частоты приложенного поля. Такая аномалия может быть связана либо с сегнетоэлектрическим [252,253] или антисегнетоэлектрическим

[254,255] фазовым переходом. Отсутствие аномалий на зависимости $\tan\delta(T)$ для всех изученных образцов (Рис. 91) позволяет классифицировать данный фазовый переход как антисегнетоэлектрический. Таким образом, наличие антисегнетоэлектрического ФП подтверждает результаты исследований методом ГВГ, и показывают, что кристаллические структуры всех фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ центросимметричные.

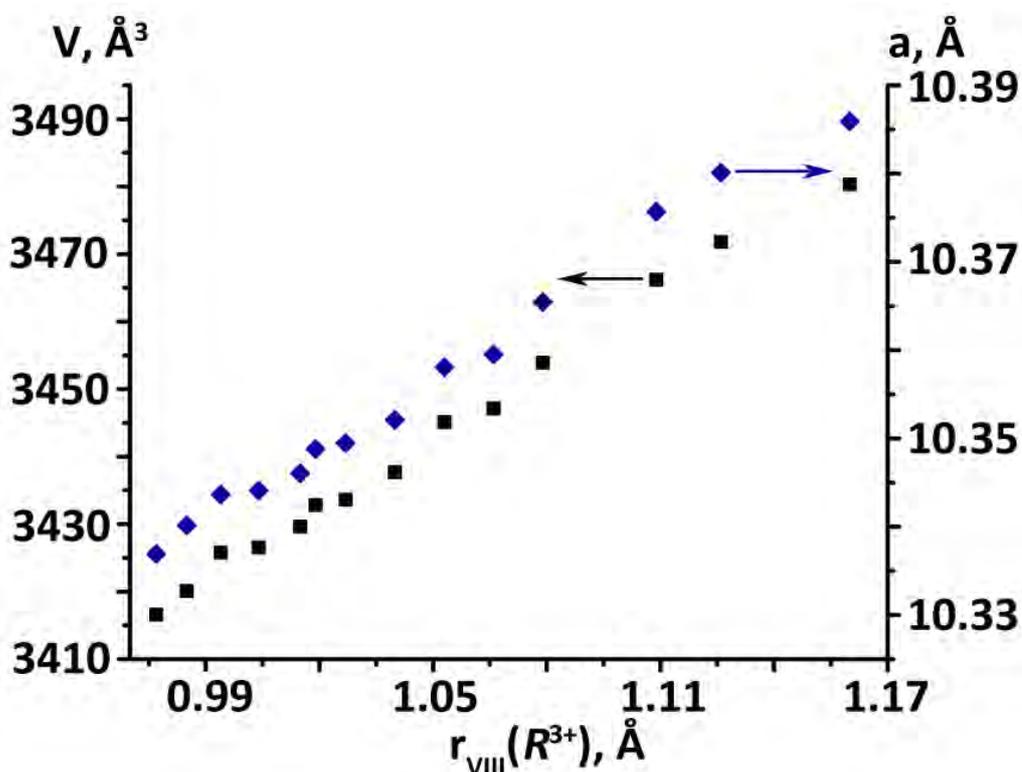


Рис. 89. Параметры a и объемы V элементарных ячеек $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ в зависимости от ионного радиуса R^{3+} иона РЗЭ.

Рис. 92 демонстрирует фрагмент типичных кривых ДСК в циклах нагрева/охлаждения для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$. По данным ДСК наблюдаются аномалии, положение которых хорошо согласуется с максимумами на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Кривые ДСК (Рис. 92) указывают на существование единственного пика (например, в цикле нагрева) для каждого из образцов. Температуры фазовых переходов лежат в диапазоне от 705 до 862 К. Эндотермический (в цикле нагрев) и экзотермический (в цикле охлаждения) эффекты с различным гистерезисом предполагают обратимый ФП первого рода. Значения температурных положений и энтальпии (ΔH) фазовых переходов некоторых веществ приведены в Таблице 14, и для всего ряда в Таблице П5 приложения. Зависимость температуры ФП как функция от ионного радиуса R^{3+} приведена на Рис. 93.

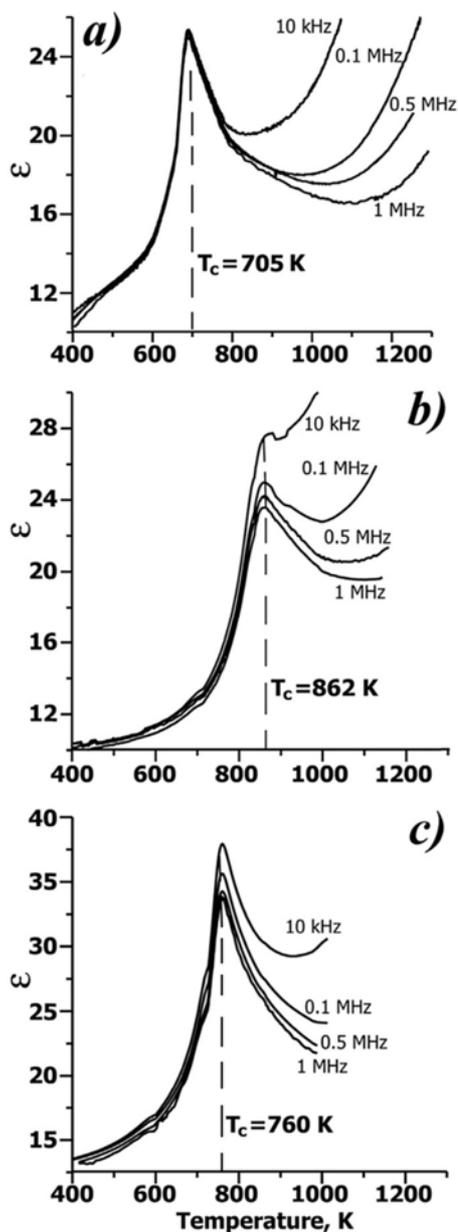


Рис. 90. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ для $R = \text{Pr}^{3+}$ (a), Tb^{3+} (b), Lu^{3+} (c).

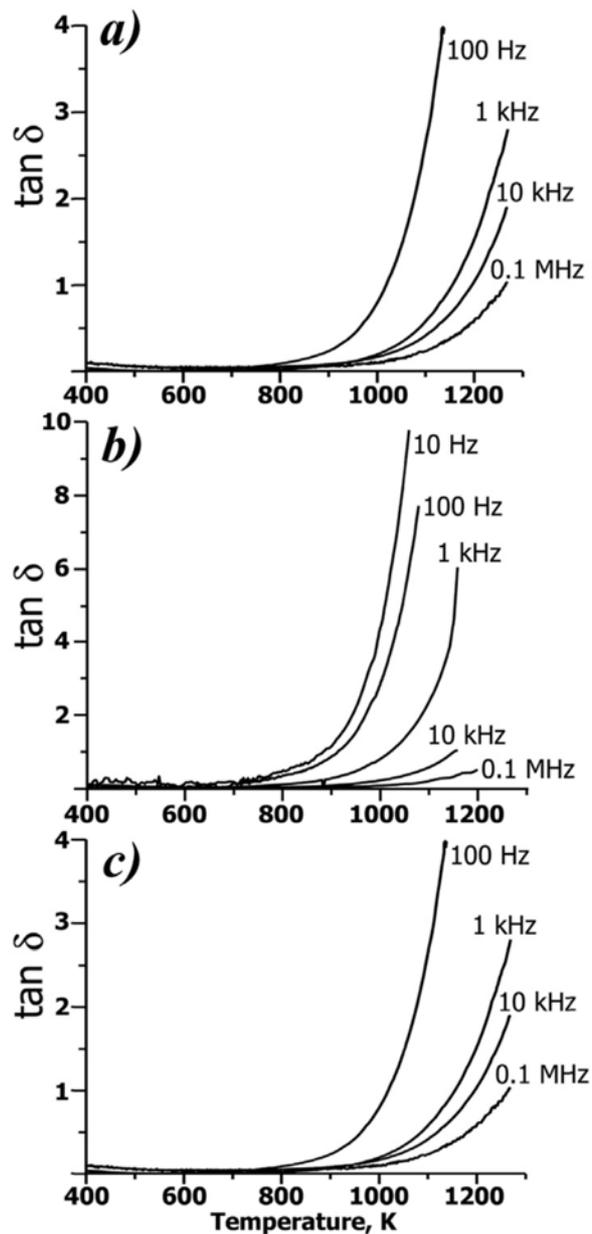


Рис. 91. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta(T)$ для $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ для $R = \text{Pr}^{3+}$ (a), Tb^{3+} (b), Lu^{3+} (c).

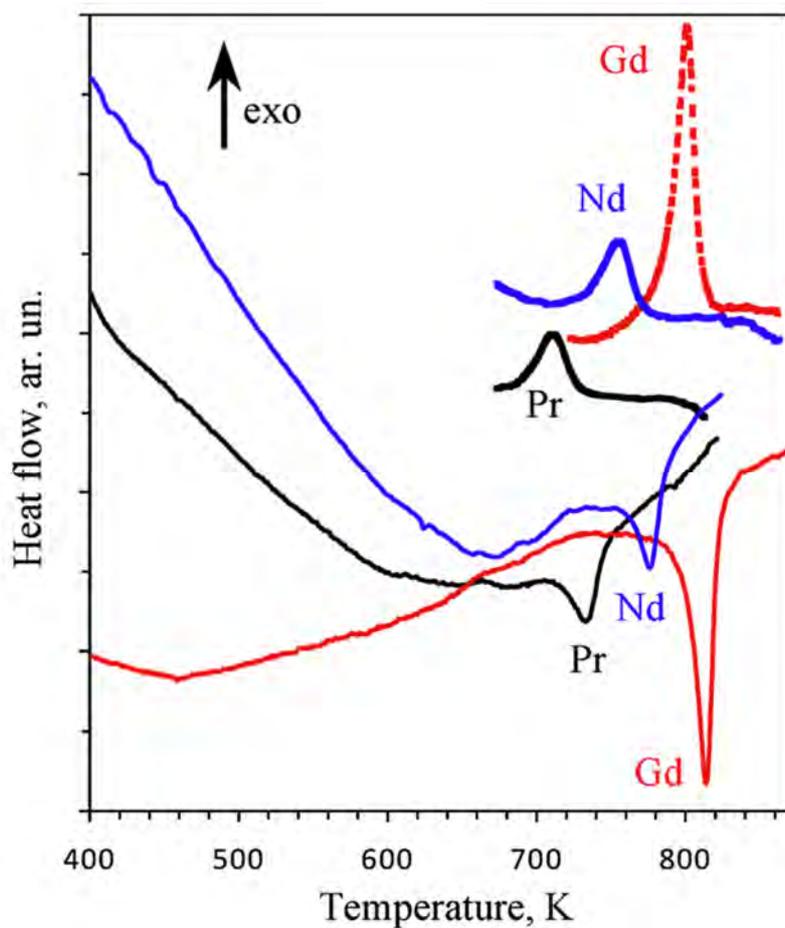


Рис. 92. Фрагмент кривых ДСК в цикле нагрева и охлаждения для некоторых фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$. Скорость нагрева/охлаждения 10 К/мин.

Таблица 14. Температурное положение и значения энтальпии фазовых переходов для $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ согласно данным ДСК.

R^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}
T_c, K	705	763	786	814	842
$\Delta H_{\text{нагрев}}, \text{Дж/г}$	5.53	10.54	8.21	8.44	5.89
$\Delta H_{\text{охлаждение}}, \text{Дж/г}$	5.02	6.11	7.75	9.45	4.95

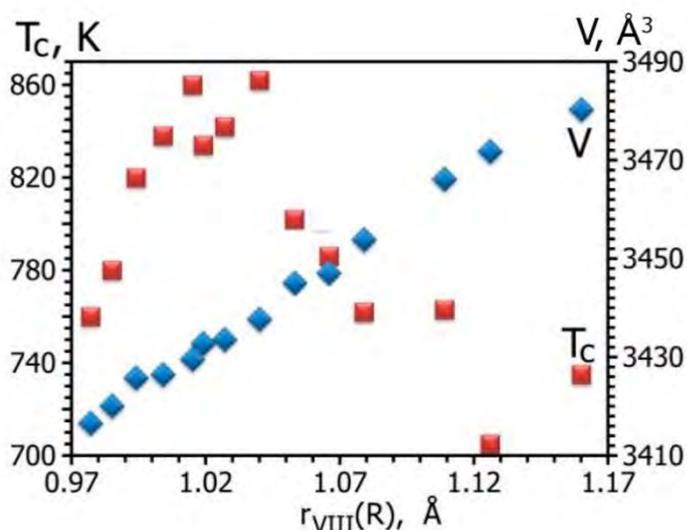


Рис. 93. Зависимость температуры фазовых переходов как функция от ионного радиуса R^{3+} для серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$.

Данные, полученные методом ДСК, подтверждают температурные положения ФП, найденные методом диэлектрической спектроскопии, а также находятся в соответствии с данными работы [256]. Согласно [256] в $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ был найден антисегнетоэлектрический ФП, что связано с отсутствием аномалий на графиках температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta(T)$. Резюмируя данные по ФП в серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, полученные методами ГВГ, ДСК и диэлектрической спектроскопии позволяют утверждать, что $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ являются АСЭ, в которых реализуется переход антисегнетоэлектрик ($R\bar{3}c$) \rightarrow параэлектрик ($R\bar{3}m$). Температуры ФП лежат в интервале от 705 до 862 К (Таблица 14), возрастают с увеличением ионного радиуса R^{3+} в $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ от наименьшего иона Lu^{3+} до Tb^{3+} , однако при дальнейшем увеличении ионного радиуса R^{3+} температуры ФП снижаются (Рис. 93).

На Рис. 94 представлены проекции соседних колонок типа A в структуре β -ТСР. Данные колонки содержат чередующиеся полиэдры $\dots M4-M5-\square\dots$ вдоль оси c , при этом позиция $M4$. Вакансия \square на рисунке имеет обозначение $M6$. Показаны параэлектрическая (ПГ $R\bar{3}m$) (Рис. 94а), сегнетоэлектрическая (ПГ $R3c$) (Рис. 94б), антисегнетоэлектрическая (ПГ $R\bar{3}c$) (Рис. 94в) фазы. В параэлектрической и антисегнетоэлектрической фазе, тетраэдры P1O_4 разупорядочены. В антисегнетоэлектрической фазе (Рис. 94в) две соседних колонки содержат противоположно ориентированные тетраэдрические группы P1O_4 , в то время как в сегнетоэлектрической фазе (Рис. 94б) тетраэдры P1O_4 имеют одинаковое направление, что вносит вклад в сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Фазовый переход из антисегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую должен сопровождаться реориентацией половины тетраэдров P1O_4 , находящихся на оси третьего

порядка. Позиции $M1$ и $M2$ (симметрия позиции $18b$) в сегнетоэлектрической фазе (ПГ $R3c$) объединены в одну позицию (симметрией позиции $36f$, обозначение данной позиции принято, как $M1$) в антисегнетоэлектрической фазе (ПГ $R\bar{3}c$).

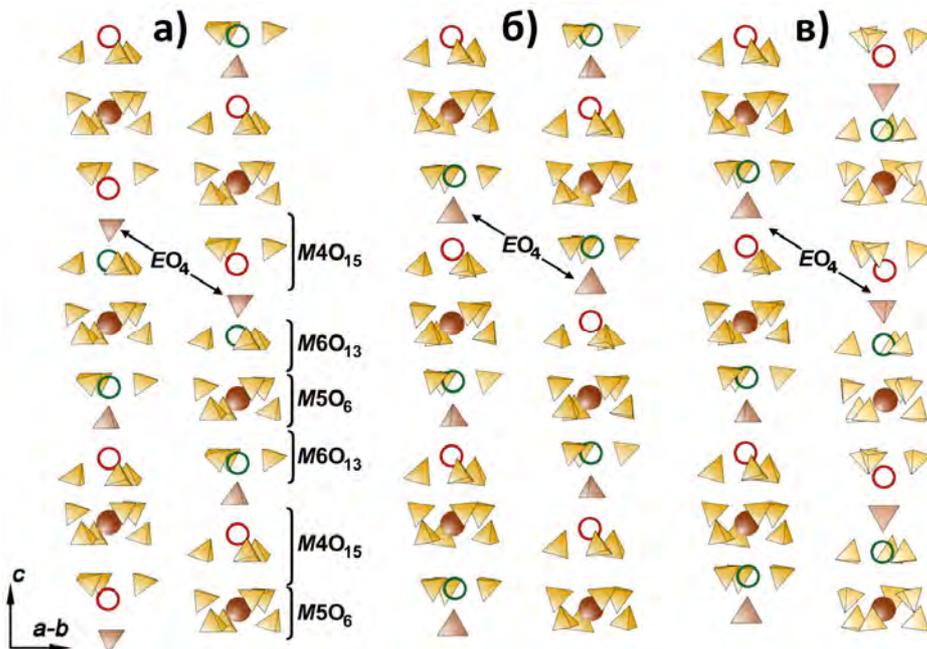


Рис. 94. Проекция вдоль оси c двух соседних колонок типа A (полиэдры ... $M4$ - $M5$ - $M6$...) в структуре β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в различных фазах: параэлектрическая (а), сегнетоэлектрическая (б), антисегнетоэлектрическая (в).

4.3.5. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$

Для серии фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ были уточнены кристаллические структуры методом Ритвельда с использованием программы Jana2006. Первые три рефлекса (012, 104 и 006) на дифрактограммах $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ были несколько уширены по сравнению с остальными рефлексами (Рис. 95), а также в области 2θ от 10 до 16° наблюдалось неудовлетворительное описание фона, в связи с чем данная область была исключена при уточнении кристаллических структур $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$.

Так как согласно данным ГВГ в данной группе веществ были зарегистрированы значения сигналов, порядка 0.05–0.1 ед. кварцевого эталона, что не превышает уровня шума при проведении измерений, то в качестве исходной модели для уточнения необходимо было использовать структуры с centrosymmetric строением. Для этих целей была выбрана высокотемпературная фаза β' - $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ [86], кристаллизующаяся в ПГ $R\bar{3}c$. Данная структура содержит вакансию в позиции $M4$, как и в случае рассматриваемых фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, так как введение ионов РЗЭ происходит согласно схеме $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^{3+} + \square$. Катионы Mg^{2+} были размещены в позицию $M5$ ввиду меньшего ионного радиуса, по сравнению с кальцием, как и в случае минерала витлокит [9]. Ионы Ca^{2+} были размещены в позициях $M1$ и $M3$, позиция $M2$ эквивалентна $M1$. После уточнения координат атомов

были рассчитаны заселенности (a_i) позиций $M1$ и $M3$. Согласно расчету, значения a_i превышают 1, что говорит о присутствии в данных позициях катионов РЗЭ. Таким образом, катионы $R^{3+} = La^{3+} - Nd^{3+}$ и Ca^{2+} совместно заселяют позиции $M1$ и $M3$. В случае $R^{3+} = Er^{3+} - Lu^{3+}$ катионы РЗЭ были найдены только в позиции $M1$. Заселенность позиции $M5$ была близка к полной занятости катионами Mg^{2+} для $R = Pr^{3+} - Er^{3+}$ и Yb^{3+} ($a_i \sim 1/3$, так как позиция располагается на оси 3-го порядка c). Данные уточнений приведены в Таблице П5 приложения.

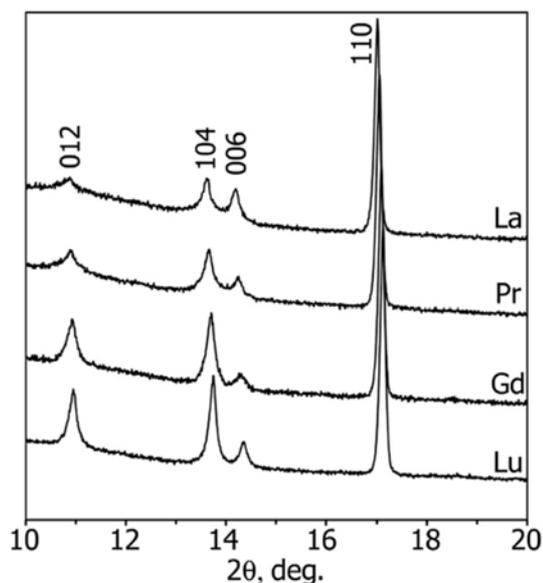


Рис. 95. Фрагменты дифрактограмм $Ca_8MgR(PO_4)_7$ ($R = La, Pr, Gd, \text{ и } Lu$) в области 2θ от 10 до 20° с указанием индексов Миллера для наблюдаемых рефлексов.

Согласно данным уточнения было установлено, что в структурах $Ca_8MgR(PO_4)_7$ с ПГ $R\bar{3}c$ существуют два типа разупорядочения:

- 1) катионное разупорядочение в позиции $M3$
- 2) разупорядочение тетраэдров $P1O_4$.

В структуре с ПГ $R\bar{3}c$ катионные позиции $M3$ располагаются вблизи позиций с симметрией $18d$ ($1/2, 0, 0$), а позиции $P1$ вблизи $6a$ ($0, 0, 1/4$). Однако, уточнение модели структуры с позициями $M3$ и $P1$, зафиксированными в данных частных положениях, привело к большим значениям изотропным параметрам атомного смещения, $U_{iso} = 0.311(2) \text{ \AA}^2$ для Ca^{2+} в $M3$ и $U_{iso} = 0.811(6) \text{ \AA}^2$ для $P1$ (например, в случае $R = Eu$). В связи с этим, уточнение всех структур серии $Ca_8MgR(PO_4)_7$ было проведено при смещении атомов фосфора в позиции $P1$ ($6a$) до наполовину заселенного частного положения (симметрия позиции $12c$), а также смещении позиции $M3$ ($18d$) в наполовину заселенное положение (симметрия позиции $36f$).

На следующем этапе уточнения распределение катионов R^{3+} между позициями $M1$ и $M3$ структуры $Ca_8MgR(PO_4)_7$ уточнялось с учетом их кратностей: $M1 = nCa^{2+} + (1-n)R^{3+}$ и $M3 = nCa^{2+} + (0.5-n)R^{3+}$. Для образцов с $R^{3+} = Er^{3+} - Lu^{3+}$ уточненная заселенность позиции

$M3$ $a_{i(R3)}$ была близка к 0. Таким образом, $a_{i(R3)}$ была зафиксирована при 0, а для позиции $M1$ $a_{i(R1)}$, таким образом, была зафиксирована при значении $a_{i(R1)} = 1/6$ на завершающей стадии уточнения структур $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($R^{3+} = \text{Er}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ и Y^{3+}), так как вводился один атом R^{3+} на ячейку, а кратность позиции равна 6.

Факторы достоверности R_{all} и R_p показали хорошее совпадение между экспериментальными и расчетными дифрактограммами. На рисунке Рис. 96 показана часть экспериментальных, вычисленных и разностных дифрактограмм для фосфата $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Остальные характеристики, демонстрирующие качество уточнения структур $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, приведены в Таблице П5 Приложения и в работе по теме диссертации [257]. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и заселенности позиций для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ представлены в Таблице П6 Приложения. Основные межатомные расстояния приведены в Таблице П7 Приложения.

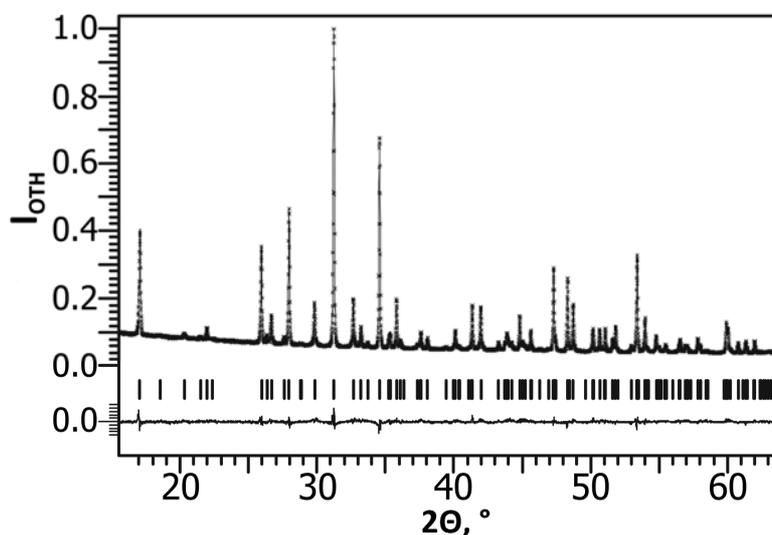


Рис. 96. Фрагмент вычисленной, экспериментальной и разностной дифрактограмм для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Вертикальные метки обозначают положения брэгговских отражений.

На Рис. 97 графически приведено распределение катионов R^{3+} по позициям $M1$ и $M3$ структур $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$) в зависимости от ионного радиуса R^{3+} ($KЧ = 8$). Показано наличие корреляции между размером позиции, радиусом катиона и заселенностью:

- катионы R^{3+} с наименьшим радиусом ($\text{Er}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$) занимают только позицию $M1$, объем которой меньше по сравнению с $M3$;
- катионы с большим радиусом ($\text{La}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$) предпочтительно располагаются в более объемной позиции $M3$;
- катионы ($\text{Nd}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$) занимают как позицию $M1$, так и $M3$.

В двойных фосфатах $\text{Ca}_9\text{R}(\text{EO}_4)_7$ ($R^{3+} = \text{Tb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$; $E = \text{V}^{5+}$ [258] или P^{5+} [93] позиция $M3$ заселена только катионами Ca^{2+} для $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ или совместно ионами Ca^{2+} и R^{3+} для $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$. В $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ для $R^{3+} = \text{Er}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ позиция $M3$ занята только ионами Ca^{2+} . В

большинстве соединений $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ (кроме $R^{3+} = \text{La}^{3+}$, Tm^{3+} и Lu^{3+}) позиция $M5$ занята только ионами Mg^{2+} (Таблица П6 приложения), при этом в $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ [258] и $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ [93] ($R^{3+} = \text{Tb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$) катионы R^{3+} частично занимают позицию $M5$. Таким образом, ионы Mg^{2+} с меньшим по сравнению с Ca^{2+} или R^{3+} ионным радиусом предпочтительно заселяют позицию $M5$, препятствуя размещению ионов R^{3+} в этой позиции для всех соединений $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ и Y^{3+}).

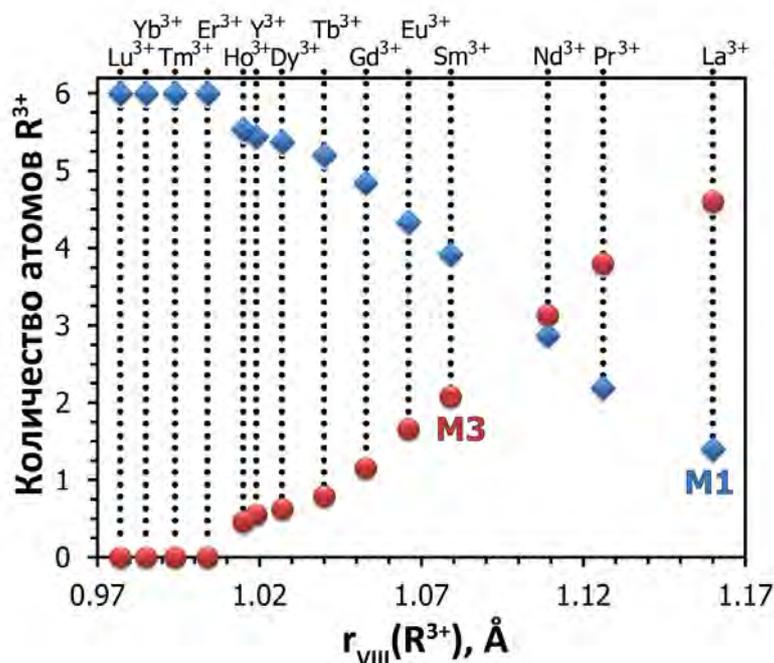


Рис. 97. Число катионов R^{3+} в позициях $M1$ и $M3$ структур $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$) в зависимости от ионного радиуса R^{3+} (КЧ = 8).

4.3.6. Уточнение кристаллической структуры $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ полученных в различных условиях отжига и охлаждения

Структурные данные для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (образец I, см. раздел 4.1.2.) использовали в качестве исходной модели для уточнения кристаллических структур $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (образцы II и III, см. раздел 4.1.2.) по данным рентгенограмм, полученных с помощью синхротронного излучения, для определения возможного влияния условий отжига и охлаждения/закаливании на распределение катионов Eu^{3+} по позициям структуры или возможности стабилизации высокотемпературной фазы. Факторы достоверности R_{all} и R_p показали хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. Остальные характеристики, иллюстрирующие качество уточнений представлены в Таблице 15. Координаты и изотропные параметры смещения атомов, а также заселенности позиций катионами для образцов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (I) и (II) приведены в Таблице П8 (приложение) и основные межатомные расстояния – в Таблице П9 (приложение).

Таблица 15. Кристаллографические данные для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (образцы II и III) (ПГ $R\bar{3}c$, $Z = 6$, и $T = 293 \text{ K}$).

	Образец II	Образец III
Условия получения, после синтеза $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (образец I)	Отжиг при 1003 К, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры	Отжиг при 1243 К, с последующей закалкой в жидкий азот (N_2)
Параметры ячейки		
$a, \text{Å}$	10.36157(6)	10.36191(7)
$c, \text{Å}$	37.09945(4)	37.1027(3)
$V, \text{Å}^3$	3449.45(4)	3449.97(4)
Рассчитанная плотность, г/см^3	3.35539(4)	3.35488(4)
Данные съемки		
Дифрактометр	BL15XU beamline of SPring-8	
Излучение/Длина волны $\lambda, \text{Å}$	Синхротронное излучение / 0.65297	
Рассчитан./эксперимент. Коэффициент поглощения, μ, Mm^{-1}	4.046/2.23	4.044/1.85
$F(000)$	3384	
2θ диапазон, ($^\circ$)	6.161–37.608	6.335–39.555
Шаг, ($^\circ$)	0.003	
I_{max}	178240	174991
Число точек	10334	11123
Уточнение		
Метод уточнения	Ритвельд	
Функция фона	Legendre polynomials, 20 terms	
Количество брегговских отражений (всего/ рассмотренные)	388/386	450/447
Количество полных/уточняемых параметров	64/36	64/36
R and R_w для отражений Брегга, %	2.38 и 3.36	3.42 и 4.45
$R_p, R_{wp}, R_{\text{exp}}$, %	2.10, 2.94, 0.76	2.40, 3.37, 0.77
Goodness of fit (ChiQ)	3.88	4.38
Макс./мин. остаточная электронная плотность, $e/\text{Å}^3$	0.57/-0.28	0.68/-0.34
Заселенность позиции $M1$	$0.8877\text{Ca}^{2+} + 0.1123\text{Eu}^{3+}$	$0.8749\text{Ca}^{2+} + 0.1251\text{Eu}^{3+}$
Заселенность позиции $M3$	$0.4457\text{Ca}^{2+} + 0.0543\text{Eu}^{3+}$	$0.4584\text{Ca}^{2+} + 0.0416\text{Eu}^{3+}$

Анализ методом Ритвельда дифрактограмм, полученных на лабораторном рентгеновском дифрактометре и с использованием синхротронного излучения, показал, что условия синтеза и термообработки образцов практически не оказывают влияния на распределение катионов Ca^{2+} и Eu^{3+} по позициям структуры (Таблица П6 и Таблица П8). Рассчитанная заселенность позиций $M1$ и $M3$ катионами Eu^{3+} лежит в диапазоне от 4.05 атомов (0.1123×36) до 4.50 атомов (0.1251×36) для позиции $M1$ и от 1.50 атомов (0.0416×36) до 1.95 атомов (0.0543×36) для $M3$. Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии перераспределения катионов по позициям в структуре при ФП из низкотемпературной фазы с ПГ $R\bar{3}c$ в высокотемпературную фазу с ПГ $R\bar{3}m$ и обратно.

Стабилизировать структуру высокотемпературной фазы с ПГ $R\bar{3}m$ с помощью закаливания в жидкий азот не удалось, что говорит о высокой скорости ФП $R\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c$.

4.3.7. Исследование серий $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции

Дифрактограммы для серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 98, все дифракционные рефлексы соотносятся с фосфатом $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF-2 № 70-681), дополнительных рефлексов не наблюдается, что указывает на принадлежность твердого раствора к структурному типу β -ТСП. Сдвиг в сторону больших углов 2θ можно объяснить замещением на катион Mg^{2+} и уменьшением параметров элементарной ячейки. Это можно отчетливо наблюдать для основного рефлекса (0 2 10) на Рис. 98б. Расчет величин параметров элементарной ячейки методом Ле Бейля показывает постепенное уменьшение всех параметров a , c и объема V по мере увеличения содержания Mg^{2+} (Таблица 16, Рис. 99), что, согласно правилу Vegarda [259], должно свидетельствовать о формировании непрерывной серии твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Однако, диапазон от $x = 0.5$ до $x = 0.6$ характеризуется изломом и отклонением от линейной зависимости (Рис. 99), и может свидетельствовать о изменениях в строении фаз.

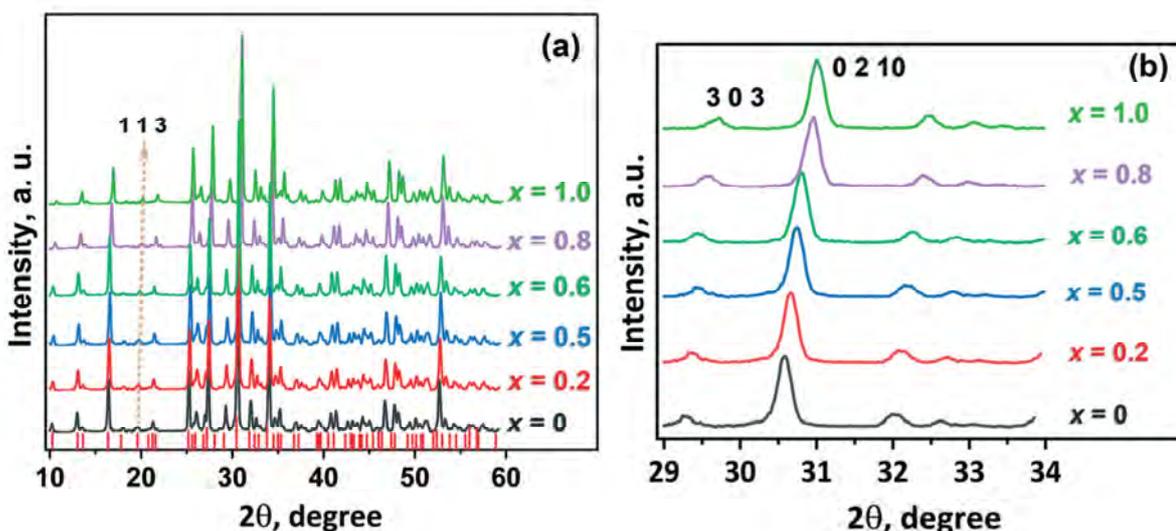


Рис. 98. Дифрактограммы (а) и смещение основного рефлекса (0 2 10) (б) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 16. Параметры элементарных ячеек (a , c) и объемы (V) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	10.442(9)	37.446(4)	3535.7(6)
0.2	10.415(4)	37.372(2)	3510.4(3)
0.5	10.385(4)	37.292(2)	3483.2(3)
0.6	10.368(2)	37.243(3)	3470.2(1)
0.8	10.359(1)	37.197(4)	3460.3(6)
1.0	10.349(4)	37.116(2)	3442.5(3)

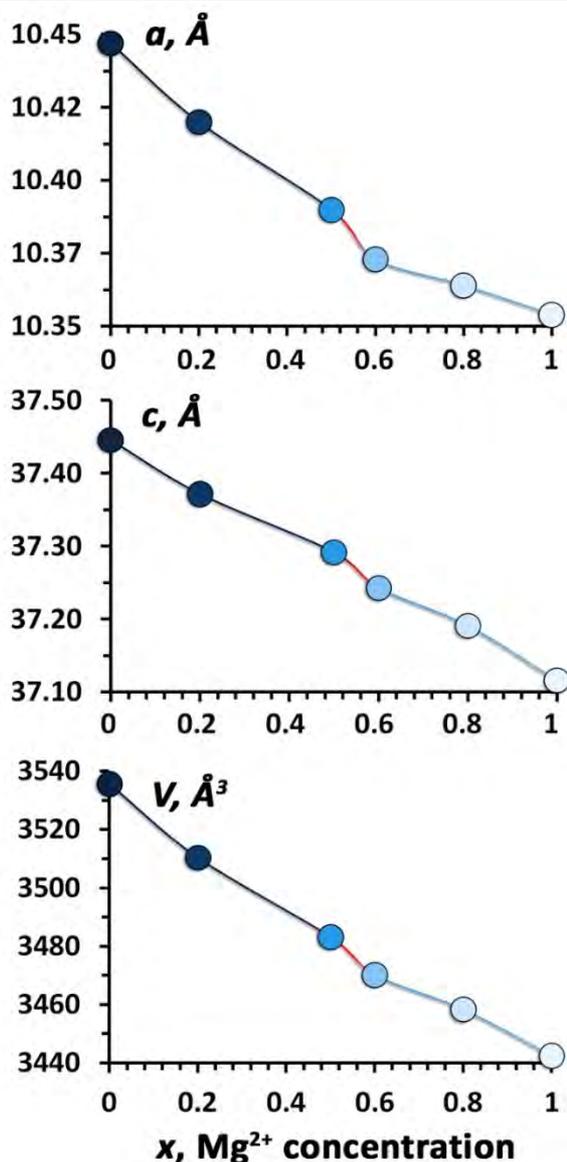


Рис. 99. Изменение параметров элементарных ячеек a , c и объема V для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

В данной работе и в [255] показано, что введение Mg^{2+} в структуру β -ТСР приводит к переходу от полярного (ПГ $R3c$) к неполярному (ПГ $R\bar{3}c$) строению. Как было отмечено в литературном обзоре, однозначно определить ПГ методом рентгеновской дифракции затруднительно. Однако, это можно сделать в комбинации с методами ГВГ, люминесцентной и диэлектрической спектроскопии. Полученные результаты исследования методом ГВГ показали почти полное отсутствие сигнала ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) < 0.1$) для всех

образцов твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, что может свидетельствовать в пользу centrosимметричного строения всех представителей данной серии. Однако, как оказалось, фосфаты с $x \leq 0.5$ имеют полярное строение (будет показано ниже, исходя из данных диэлектрической спектроскопии). Так, в данном случае, исследование методом ГВГ оказалось недостаточно чувствительным, чтобы зафиксировать различие в строении фаз.

Дифрактограммы серии твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 100а. Положение рефлексов сравнивалось с карточками фосфатов $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (PDF-2 №48-1127) и $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ (PDF-2 № 48-1127). В пределах значений $0 \leq x \leq 1$ дополнительных рефлексов от примесных фаз либо исходных реагентов не наблюдалось, что также подтверждает успешность синтеза. В данной серии также наблюдается смещение наиболее интенсивного рефлекса (0 2 10) в сторону больших углов (Рис. 100б), связанное с разницей ионных радиусов Ca^{2+} и Mg^{2+} , и является аналогичным со сравнением с $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, отвечая снижению величин размеров элементарных ячеек при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ (Рис. 101, линии 1).

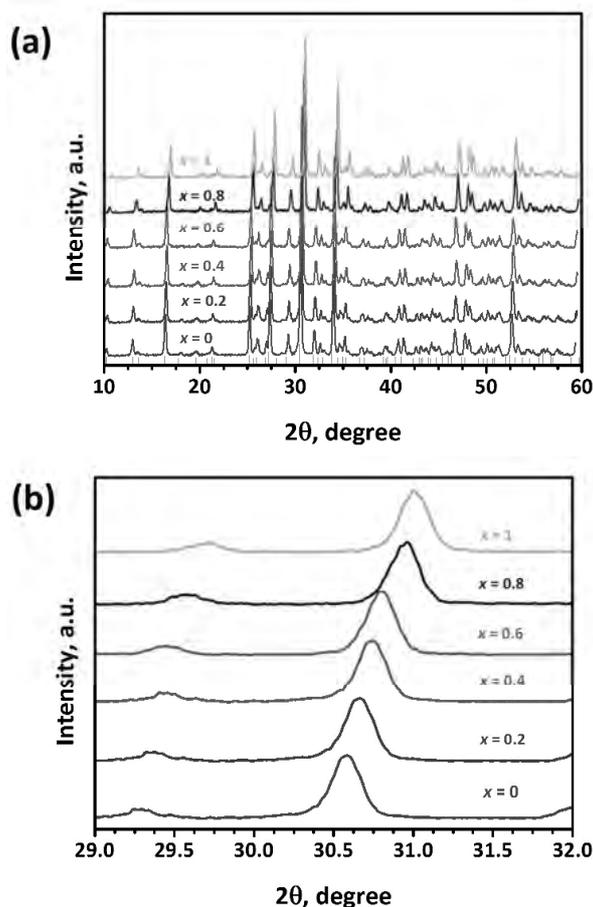


Рис. 100. Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (а) и смещение основного рефлекса (0 2 10) (б).

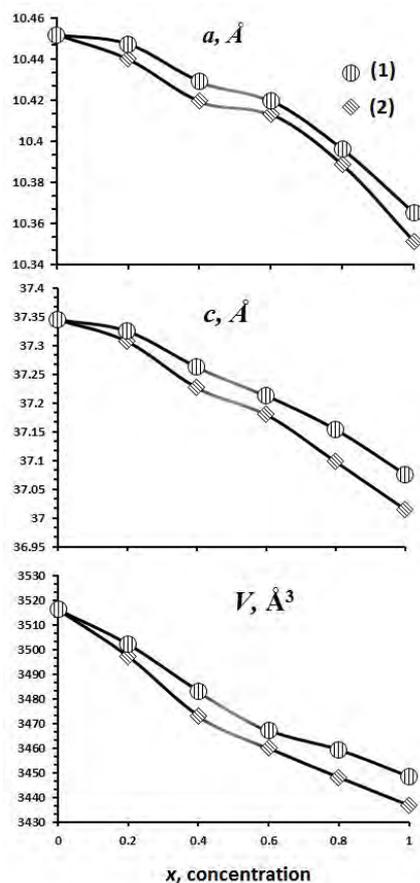


Рис. 101. Зависимость изменения параметров элементарных ячеек для серий $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (2) от концентрации $M = \text{Mg}^{2+}$ или Zn^{2+} .

Отметим также излом, отличающий снижение параметров элементарной ячейки от линейного в области x от 0.4 до 0.8 (Рис. 101 линия 1), который, по-видимому, связан с изменением ПГ $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, что согласуется с данными ГВГ. При постепенном увеличении концентрации Mg^{2+} наблюдается ослабление величины сигнала ГВГ. При $0.4 < x \leq 0.6$ наблюдается резкое падение сигнала ГВГ, вплоть до его полного исчезновения (Таблица 17). В серии $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ значения сигнала ГВГ были незначительно выше по сравнению с $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$. Как нами указывалось ранее, отсутствие сигнала ГВГ характерно для веществ с ЦС строением, т. е., для ПГ $R\bar{3}c$ или $R\bar{3}m$. Можно полагать, что до концентрации Mg^{2+} равной $x = 0.4$ в серии $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ образцы имеют нЦС строение и ПГ $R3c$. Далее, область $0.4 < x \leq 0.8$ состоит из двух фаз с ПГ $R3c$ и $R\bar{3}c$, а при концентрациях Mg^{2+} с $x > 0.8$ фосфаты имеют уже ЦС строение и относятся к ПГ $R\bar{3}c$. Графически изменение величин сигнала ГВГ приведено на Рис. 102. Однозначное отнесение фаз к ПГ, оказалось возможным сделать только использовав комплекс методов.

Таблица 17. Значения величин сигнала ГВГ для серий фосфатов $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$)

	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$	
x	$Ca_{9-x}Zn_xDy(PO_4)_7$	$Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$
0.0	0.8	0.7
0.2	0.7	0.6
0.4	0.6	0.4
0.6	0.2	0.2
0.8	0.1	0.15
1.0	0.05	0.05

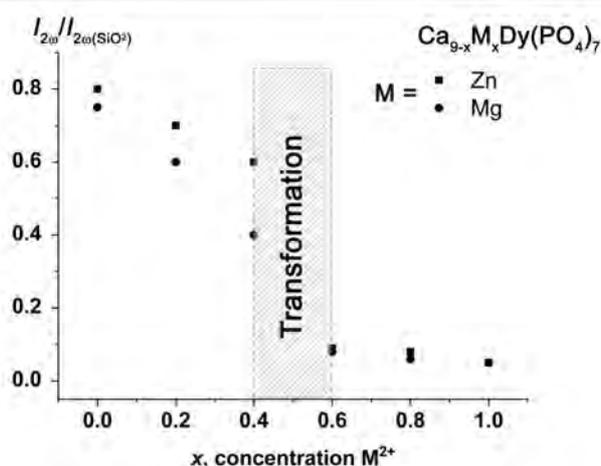


Рис. 102. Зависимости величин сигнала ГВГ от концентрации M^{2+} в $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$).

4.3.8. Диэлектрическая спектроскопия серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

На Рис. 103 и Рис. 104 приведены измерения методом диэлектрической спектроскопии для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.5, 0.6$ и 0.8), которые демонстрируют присутствие аномалий в виде ярко выраженных максимумов сегнетоэлектрического типа, которые, тем не менее, немного размыты. Температурное положение переходов несколько смещается от 747 К до 740 К на зависимостях $\epsilon(T)$ с увеличением x от 0.5 до 0.8. Наличие максимумов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (Рис. 103) может свидетельствовать о СЭ типе фазового перехода ($R3c \rightarrow R\bar{3}c$ или $R3c \rightarrow R\bar{3}m$). В этом случае, на кривых тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) должен присутствовать максимум, предшествующий переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик. В случае перехода типа АСЭ-параэлектрик – этот пик отсутствует. Однако, на $\tan \delta(T)$ (Рис. 104) наблюдаются максимумы только для $x = 0.5$, сильно размытый для $x = 0.6$ и полное его отсутствие при $x = 0.8$, что подтверждает преобразование структуры в centrosymmetric в веществах с $x > 0.6$. При $x \geq 0.8$ при температуре ФП происходит переход типа АСЭ-параэлектрик ($R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$) [257,260]. Таким образом, согласно данным диэлектрической спектроскопии, твердые растворы с $0 \leq x \leq 0.5$ являются однофазными и обладают СЭ свойствами (ПП $R3c$). Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ с $0.8 \leq x \leq 1.0$ являются также однофазными и относятся к АСЭ (ПП $R\bar{3}c$). Образцы $0.5 < x < 0.8$ содержат центрo- и нецентросимметричные фазы и составляют двухфазную область.

4.4. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$

4.4.1. Люминесцентные свойства фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$

Из структурного анализа следует, что фосфат $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ характеризуется наличием трех неэквивалентных катионных позиций, занимаемых атомами Ca^{2+} и Eu^{3+} ($M1$ и $M3$) и Mg^{2+} ($M5$) имеющих точечную группу симметрии C_1 [261]; позиции $M1$ и $M3$ расположены в позициях $18b$ и окружены 8-ю ионами O^{2-} , связанными в тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$, а $M5$ – в позициях $6a$ [262] (КЧ = 6). Как указывалось ранее, в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ позиция $M4$ является вакантной за счет гетеровалентного замещения $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \square$.

На Рис. 105 представлены спектры ВФЛ $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ в сравнении с незамещенным фосфатом $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Спектры ВФЛ состоят из линий, соответствующих 4f–4f переходам (область 280 – 580 нм) из основного состояния 7F_0 , и широкой полосы в области 220 – 315 нм с центром при 252 нм, наблюдаемой при переходе Eu^{3+} в состояние с переносом заряда $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Ион O^{2-} , расположенный рядом с Eu^{3+} , поглощает фотон, с энергией достаточной для переноса электрона с внешней 2p оболочки на 4f оболочку европия. При этом Eu^{3+} переходит в состояние $4f^7 2p^1$, соответствующее полосе перехода в состояние с

переносом заряда. Из этого состояния электрон безызлучательно релаксирует в 5D_0 состояние.

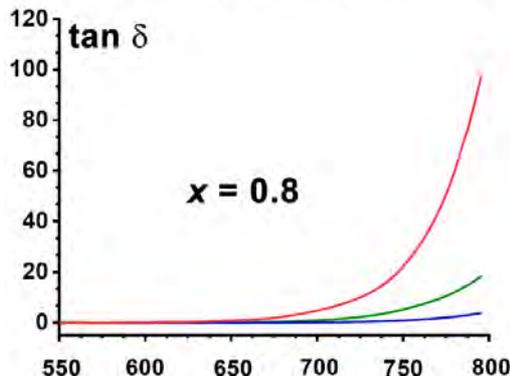
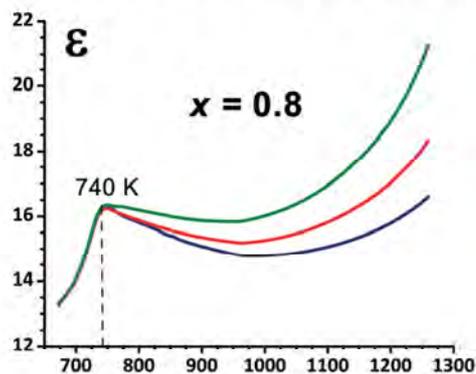
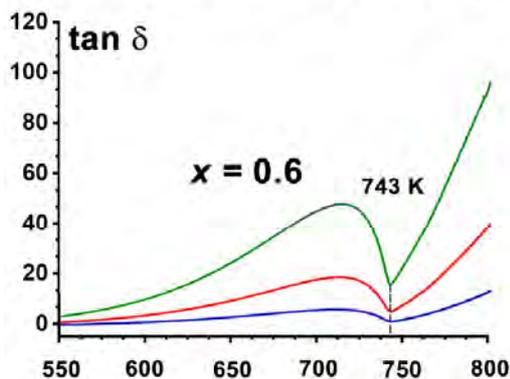
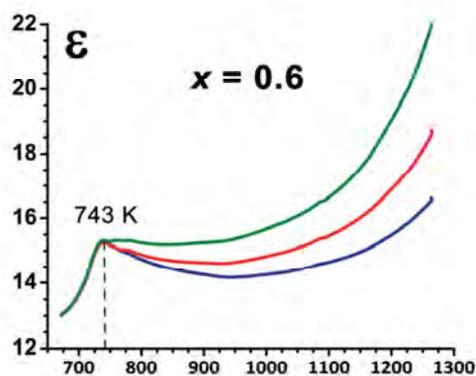
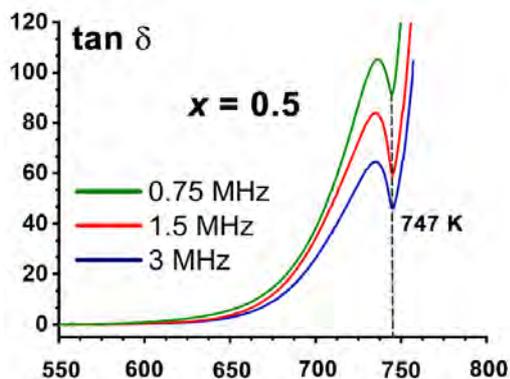
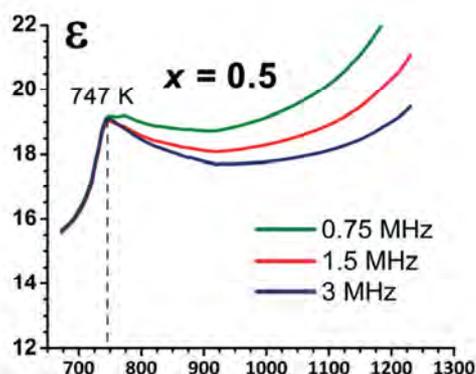


Рис. 103. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Рис. 104. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Помимо линий переходов $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (350–370 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2,3}$, $^5L_{7,8}$ (370–391 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (391–410 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (410–424 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (454–482 нм), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (520–549 нм), которые наблюдаются для многих люминофоров на основе оксидных матриц [263–265], для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ удалось зарегистрировать линии в областях 295–310 нм (соответствуют переходу $^7F_0 \rightarrow ^5F_4$), 310–324 нм (переход $^7F_0 \rightarrow ^5H_5$), 324–338 нм (переход $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$), которые ранее удалось описать только для хлорида $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [266] и триацетата $[\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [267].

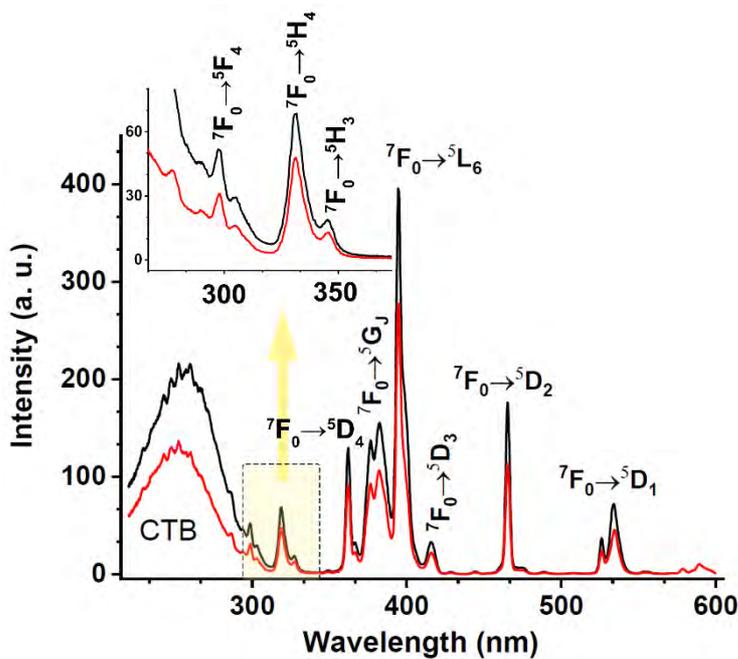


Рис. 105. Спектры ВФЛ (а) для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (черная линия) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (красная линия) ($\lambda_{\text{cm}} = 614$ нм).

Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 106. На спектрах ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ присутствуют линии, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (575–582 нм), магнито-дипольному (МД) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (582–603 нм), электро-дипольному (ЭД) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (603–636 нм), электро-квадрупольному $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (645–661 нм), электро-дипольному $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (678–709 нм) иона Eu^{3+} (Рис. 106). Отметим, что излучательная релаксация наблюдается с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на термы основного состояния $^7\text{F}_J$. К настоящему времени исследовано значительно количество Eu^{3+} -допированных матриц для применения в качестве люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра. В сравнении с другими Eu^{3+} -содержащими люминофорами, фосфаты со структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеют некоторые особенности.

Фосфат $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ проявляет эффективное поглощение в области 390–400 нм, что значительно больше, чем поглощение в области СТВ (Рис. 105), которое хорошо соответствует светодиодным чипам на основе InGaN , излучающих в ближней УФ области. Однако переходы $4f\text{--}4f$ ионов Eu^{3+} являются запрещенными переходами с малыми силами осцилляторов ($<10^{-6}$), поэтому поглощение излучения InGaN -светодиодных чипов ионами Eu^{3+} , зачастую, оказывается слабым. Как правило, в люминофорах, допированных Eu^{3+} , интенсивность полосы СТВ значительно выше, чем у $f\text{--}f$ -переходов на спектрах возбуждения. По сравнению с $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, в хорошо известных красных люминофорах, например, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $[\text{268}] \text{RPO}_4$ ($\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$): Eu^{3+} [269], $\text{RVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) [270], и RVO_3 ($\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$): Eu^{3+} [271] интенсивности возбуждения полосы СТВ значительно больше, чем у переходов $f\text{--}f$. Энергия полосы СТВ зависит от

длины связи Eu–O и возрастает при увеличении расстояний Eu–O и уменьшается с увеличением ковалентности связи [272].

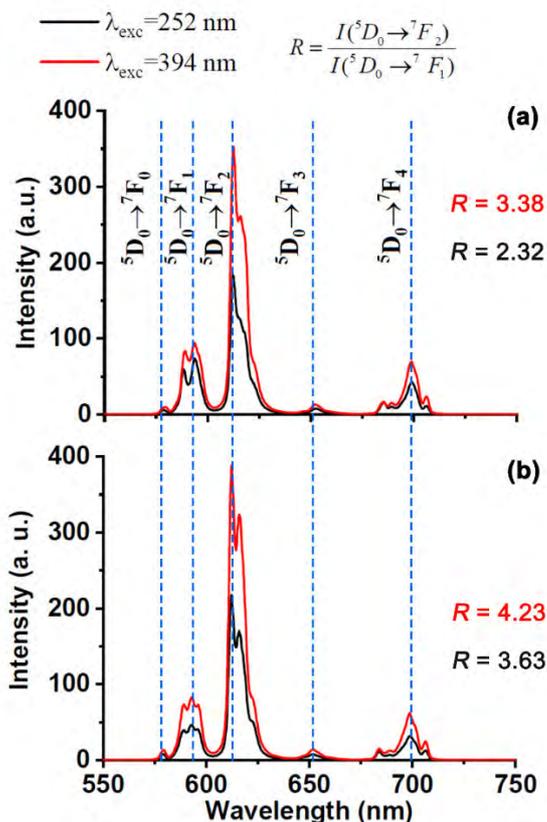


Рис. 106. Спектры ФЛ для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 292$ нм и 394 нм).

Более эффективное поглощение энергии возбуждения через f–f переход (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) происходит за счет природы кристаллической решетки. Ранее, в классических работах Ван дер Вуут (Van der Voort) и Ж. Блассе (Blasse) [273,274] было показано влияние эффективного заряда на катионе Eu^{3+} на квантовую эффективность (q_{CT}) в соединениях кальция при СТВ-возбуждении. В ионе Eu^{3+} реализуется высокая скорость безызлучательных процессов в возбужденном состоянии с переносом заряда, когда он включен соединения кальция. Было сделано предположение [274], что в некоторых соединениях кальция ионы с внутриионными переходами, показывают эффективную люминесценцию, если они имеют положительный эффективный заряд, в то время как у ионов с межионным переходом (СТВ между Eu^{3+} и O^{2-}) люминесценция проявляется слабо. Положительный эффективный заряд приводил к большей релаксации в состоянии с переносом заряда и низкому значению q_{CT} [273]. Для отрицательного эффективного заряда релаксация была меньше, а q_{CT} было высоким [274]. В фосфатах $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ низкая интенсивность полос СТВ ионов Eu^{3+} может следовать этой модели. Это можно объяснить эффективным зарядом иона Eu^{3+} в катионных позициях Ca^{2+} .

Известно [275], что правила отбора и вероятность перехода между состояниями сильно зависят от окружающего кристаллического поля. Вынужденный электродипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является гиперчувствительным к локальному окружению, в то время как магнито-дипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ не сильно зависит от поля вокруг ионов Eu^{3+} . Из значений коэффициента асимметрии кристаллического окружения (R/O) (приведены на Рис. 106), представляющего собой отношение интегральных интенсивностей люминесценции переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ к ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, видно, что для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ локальная симметрия окружения ионов Eu^{3+} ниже, чем для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, причем при возбуждении иона-активатора Eu^{3+} через внутрицентровый переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ нм) значение R выше, чем при возбуждении через состояние с переносом заряда ($\lambda_{\text{exc}} = 252$ нм), что указывает на присутствие различных типов оптических центров в структуре и существенную разницу между ними как в локальной симметрии кислородного окружения, так и в интенсивности высвечивания при различных механизмах возбуждения.

Значения коэффициента асимметрии в фосфате $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ значительно выше, чем для некоторых других Eu^{3+} -допированных матриц, таких как $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($R = 0.715$) [276], $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($R = 0.978$), $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($R = 0.924$) [277]. Помимо этого, сильное расщепление перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и необычно высокая интенсивность ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ перехода (Рис. 106) также вызваны низкой симметрией локального кислородного окружения ионов Eu^{3+} [278]. Такое высокое значение коэффициента асимметрии R/O способно улучшить цветовые координаты (CIE), где стандартом являются значения утвержденные National Television Standard Committee (NTSC) ($x = 0.67$, $y = 0.33$) [279]. Вычисленные, согласно формуле, значения CIE [280]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; y = \frac{Y}{X + Y + Z}; z = \frac{Z}{X + Y + Z};$$

$$X = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d(\lambda); Y = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda); Z = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d(\lambda)$$

где $S(\lambda)$ интенсивность при длине волны λ ; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} цветовые 1931 CIE координаты для данной длины волны (λ), составили значения ($x = 0.665$, $y = 0.333$), что находится ближе к стандарту NTSC, нежели другие Eu^{3+} -допированные красные люминофоры $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.64, 0.36) [281], $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.675, 0.301) [282], $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (0.647, 0.343) [283].

Из Рис. 105 следует, что наиболее эффективным механизмом возбуждения исследуемых люминофоров $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ является накачка фотонами с энергией, соответствующей поглощению при внутрицентровом переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Можно сделать вывод (Рис. 106), что при поглощении возбуждения в диапазоне длин волн,

соответствующем полосе перехода в состояние с переносом заряда (СТВ), возбуждаются ионы активатора, расположенные в позициях $M1$ (или $M1$ и $M2$ для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$), а при возбуждении через $4f-4f$ переход ($\lambda_{\text{ex}}=394$ нм) ионы активатора расположенные в $M3$ [262]. Такая особенность может быть обусловлена тем, что при распределении ионов европия по неэквивалентным позициям $M1$ и $M3$, в позиции $M3$ оказывается меньшее количество Eu^{3+} чем в $M1$ (Таблица П6, приложение), поэтому оптические центры $M1$ эффективнее возбуждаются через СТВ. Так как длина связи d_{M3-O} для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ больше чем d_{M1-O} (Таблица П7, приложение) [262], то, в соответствии с координатно-конфигурационной моделью, безызлучательные потери при высвечивании оптического центра в позиции $M3$ через СТВ выше, чем при эмиссии центров свечения в $M1$, т. е. интенсивность поглощения фотонов в области 220–315 нм для оптического центра $M3$ при фиксированной длине волны люминесценции будет меньше. Симметрия усредненного кристаллического поля лигандов, создаваемого вблизи позиций $M1$ выше, чем для оптического центра $M3$. По этой причине интенсивность линии сверхчувствительного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ уменьшается (Рис. 106). При замещении иона Ca^{2+} на ион меньшего радиуса Mg^{2+} локализуется в положении $M5$, и стабилизируется ЦС структура $R\bar{3}c$.

Невырожденный эмиссионный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ приобретает особое значение, потому что именно данный переход может выявить наличие кристаллографически неэквивалентных позиций в заданной матрице [284,285]. Заселение позиций ионами Eu^{3+} в исходной матрице можно установить по количеству полос в данном переходе при разложении. Согласно стандартной теории Джадда-Офельта переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ строго запрещен [275]. Возникновение этого перехода является хорошо известным примером нарушения правил отбора теории Джадда-Офельта (переход 0-0 запрещен ΔJ правилом отбора теории Джадда-Офельта). Однако наиболее очевидным объяснением причин его наблюдения на спектрах ФЛ является предположение, что этот переход обусловлен J-смешиванием [286,287] или подмешиванием низколежащих состояний с переносом заряда в волновые функции конфигурации $4f^6$ [288]. Если структурные различия между двумя позициями невелики, то энергетическое различие между разными полосами в области ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ также невелико, а наличие более одной позиции выявляется только по асимметричной форме линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ или в виде плеча на спектре ФЛ.

Анализ перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Рис. 107, Рис. 108) в сравнении фосфатов $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ показал наличие различных типов оптических центров, формируемых ионами Eu^{3+} , расположенными в неэквивалентных нецентросимметричных окружениях. Причем на спектрах ФЛ (Рис. 107), полученных при помощи импульсного источника возбуждения в режиме фосфоресценции (ширина импульса 2 мкс, задержка 100 мкс) при ширине выходной щели монохроматора от источника возбуждения и ширине входной щели монохроматора перед ФЭУ равных 2.5 нм, был получен неразрешенный переход для обоих

образцов, анализ которого был проведен при помощи разложения на гауссианы. Спектры Рис. 107 и Рис. 108 получены при комнатной температуре и по ним однозначно можно установить наличие двух неэквивалентных позиций, занимаемых ионами Eu^{3+} , которые дают линии с пиками λ_1 и λ_2 . При уменьшении уширения линии $\lambda_2 = 579.3$ нм (для обоих исследуемых образцов), обусловленного взаимодействием с фоновой подрешеткой ожидается появление дополнительного пика в области 580–581 нм. При съемке с более тонкими настройками (Рис. 108), переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ стало возможным разрешить.

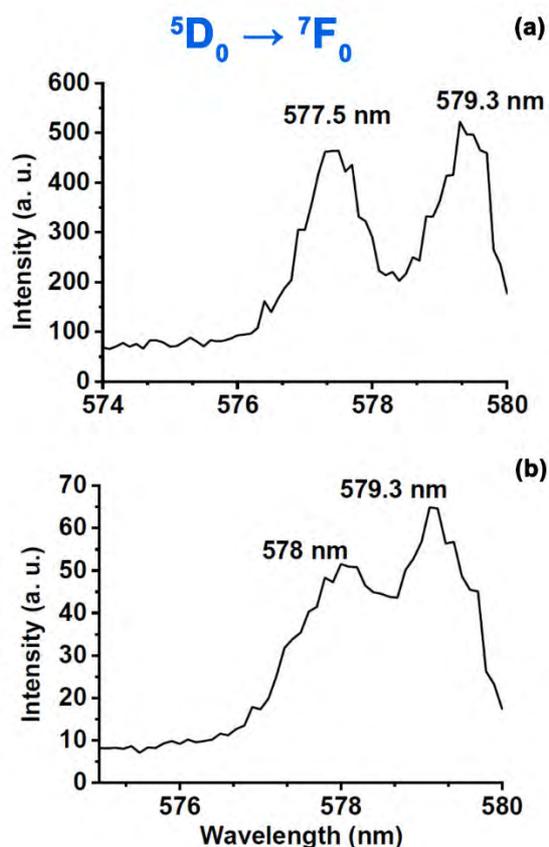
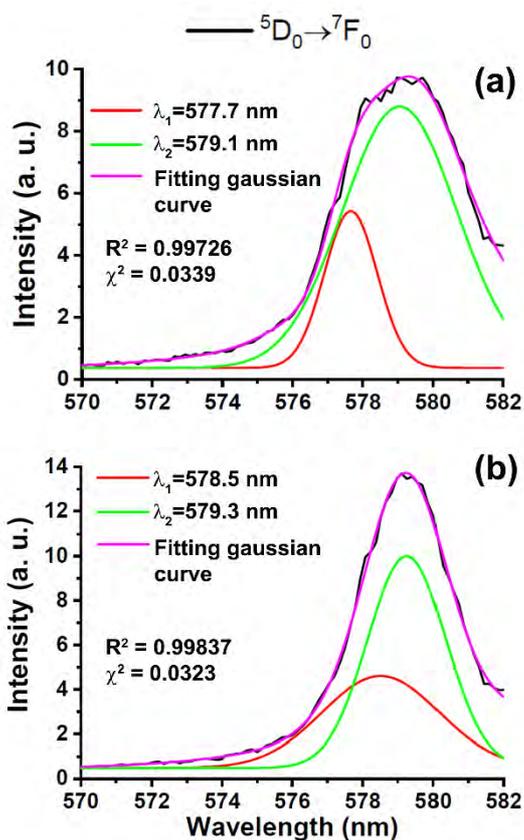


Рис. 107. Анализ линии невырожденного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (b) (импульсный режим сканирования).

Рис. 108. Спектры ФЛ $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (b) при переходе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (непрерывный режим сканирования).

Согласно спектру ФЛ (Рис. 108) в данной области в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ присутствует 3 широких ассиметричных полосы (полоса на 579.3 нм является суперпозицией линий при 578.5 нм и 579.2 нм, как и ранее отмечалось в [261] при исследовании спектров при гелиевых температурах), в то время как в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ присутствует 2 полосы в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ при 578 и 579.3 нм, что соответствует существованию Eu^{3+} в 3-х и 2-х неэквивалентных кристаллографических окружениях, соответственно. Аналогично, наличие двух оптических центров было продемонстрировано для образцов $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$), допированных Ce^{3+} [191].

Отметим, что переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ на спектрах ФЛ прямо отражает расщепление кристаллическим полем уровня 7F_1 . Так как центры свечения Eu^{3+} находятся в позициях с низкой симметрией, то полное устранение вырождений кристаллического поля приводит к трем подуровням для 7F_1 (Рис. 106).

На спектре ФЛ кроме эмиссионных линий с нижнего возбужденного уровня 5D_0 наблюдаются линии перехода от более высокоэнергетического уровня (5D_1) катиона Eu^{3+} . Расположение эмиссионных линий Eu^{3+} и их отнесение приведено на Рис. 109. Наличие эмиссионных линий от более высоко лежащего возбужденного состояния 5D_1 объясняется низкой энергией колебаний $(\text{PO}_4)^{3-}$ группы. В работе [289] было установлено, что наибольшая энергия колебаний групп $(\text{PO}_4)^{3-}$ равна 945 см^{-1} в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, что сравнимо с энергией колебаний групп $(\text{VO}_4)^{3-}$ (823 см^{-1}) в изоструктурном $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [290]. Мультифононной релаксации с группы $(\text{PO}_4)^{3-}$ недостаточно, чтобы преодолеть энергетические промежутки между более высокими энергетическими уровнями 5D_1 и уровнем 5D_0 катиона Eu^{3+} полностью, что приводит к слабой эмиссии с этих уровней. Излучение с более высоких уровней (5D_1 , 5D_2 , 5D_3) может наблюдаться в монованадатах, при этом в других легированных Eu^{3+} оксидных матрицах, например силикатах или боратах с максимальной энергией вибрации $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, такие эмиссионные переходы не регистрируются [291]. Обычно верхние уровни 5D_1 , 5D_2 или 5D_3 катиона Eu^{3+} имеют очень короткое время жизни по сравнению с уровнем 5D_0 .

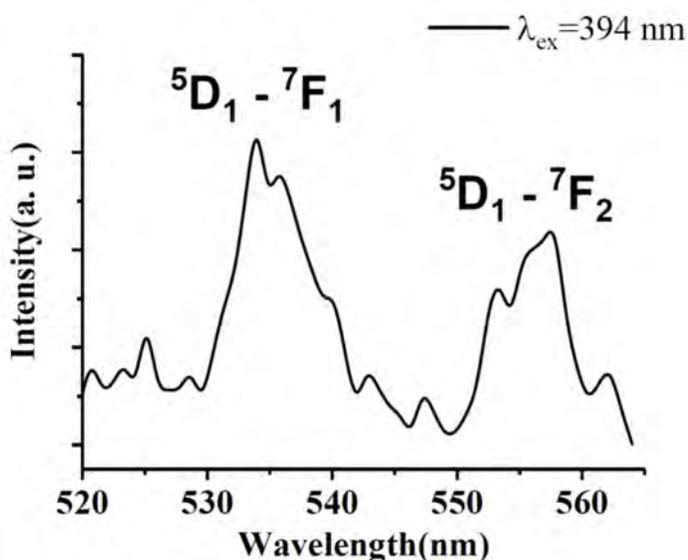


Рис. 109. Увеличенный фрагмент спектра излучения фотолюминесценции для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ в области перехода ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$).

Интересной особенностью рассматриваемых фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ является возможность регистрации, запрещенного по правилам отбора и по теории Джадда-Офельта, перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (Рис. 110). Переход, показанный на Рис. 110, не наблюдается в большинстве неорганических матриц [155,292]. Для образцов

Eu(NO₃)₃·6H₂O [155,293] и LaF₃:Eu³⁺ при температуре 77 К были записаны спектры люминесценции для переходов ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0÷6) и соотношение интенсивностей составило 0.03, 1.0, 4.9, 0.01, 1.8, 0.05, 0.4 и < 0.4, 6.45, 5.25, 0.19, 2.8, 0.05, 0.08, соответственно [155,294]. Для рассматриваемых образцов для переходов J = 0÷5 указанные соотношения равны: 0.06, 0.84, 2.84, 0.21, 1.51, 0.05 для Ca₉Eu(PO₄)₇ и 0.06, 1.20, 5.08, 0.33, 2.22, 0.05 для Ca₈MgEu(PO₄)₇. Общее соотношение интегральных интенсивностей I_{int} [Ca₈MgEu(PO₄)₇]: I_{int} [Ca₉Eu(PO₄)₇] = 1.08 : 1.

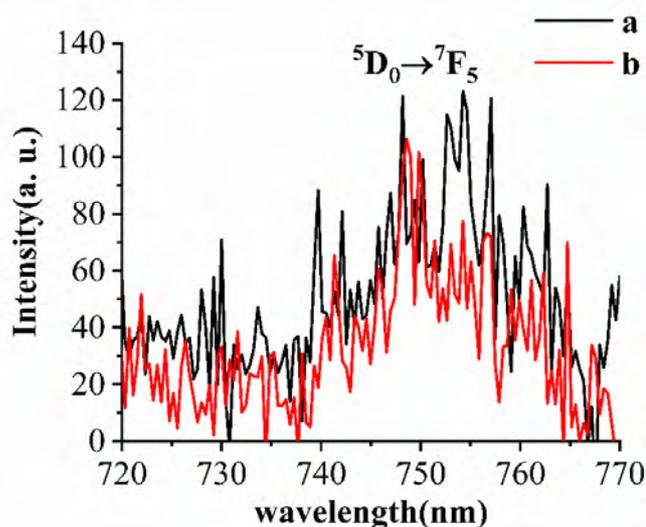
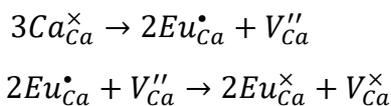


Рис. 110. Спектры ФЛ Ca₉Eu(PO₄)₇ (a), Ca₈MgEu(PO₄)₇ (b) (λ_{ex}=394 нм).

На Рис. 111 представлен спектр ФЛ образца Ca₉Eu(PO₄)₇ записанный в области 450–565 нм в режиме непрерывного сканирования, на котором удалось зарегистрировать ряд перекрывающихся друг друга слабых сигналов. Был произведен анализ структуры спектра через разложение на гауссианы. Итоговая аппроксимация дает относительно низкое значение скорректированного коэффициента детерминации ввиду присутствия на профиле спектра немодулированных искажений от детектора.

Гауссиан с пиком 468 нм соответствует компоненте от сверхчувствительного ЭД перехода ⁵D₂ → ⁷F₀, гауссианы с пиками 526, 535 и 556 нм связаны с компонентами, возникающими при переходе с уровня ⁵D₁ на уровни ⁷F₀, ⁷F₁ и ⁷F₂, соответственно (Рис. 111). Широкая полоса, лежащая в области 450–565 нм, может быть отнесена к переходу 4f⁶5d¹ → ⁸S_{7/2}(4f⁷) ионов Eu²⁺. В работах [295,296] была приведена схема восстановления Eu³⁺ → Eu²⁺ на воздухе через образование заряженных вакансий V_{Ca}^{''} :



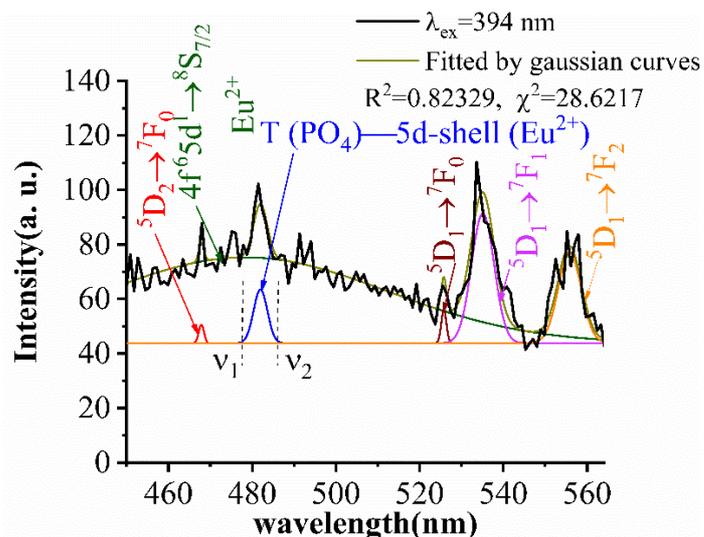


Рис. 111. Спектр ФЛ $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ в области 450–560 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм).

Низкая интенсивность сигнала указывает на незначительные количества образующегося двухвалентного европия. Гауссиан в области 478–486 нм, достаточно узкий для f–d перехода Eu^{2+} , не совпадает по положению ни с одним из известных f–f переходов [155] иона Eu^{3+} , предположительно может возникать при взаимодействии внешней 5d оболочки $\text{Eu}(\text{II})$ с фонной подрешеткой. Разница частот $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = 344 \text{ см}^{-1}$ совпадает с трансляционной частотой колебаний тетраэдров PO_4 .

Как показано на Рис. 112 структура спектра ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ аналогична спектру (Рис. 111). Интенсивность высвечивания образцов при переходах с уровней $^5\text{D}_J$ ($J > 0$) значительно ниже, чем при излучательной релаксации с уровня $^5\text{D}_0$, что обусловлено меньшей инверсной заселенностью высших возбужденных состояний иона Eu^{3+} .

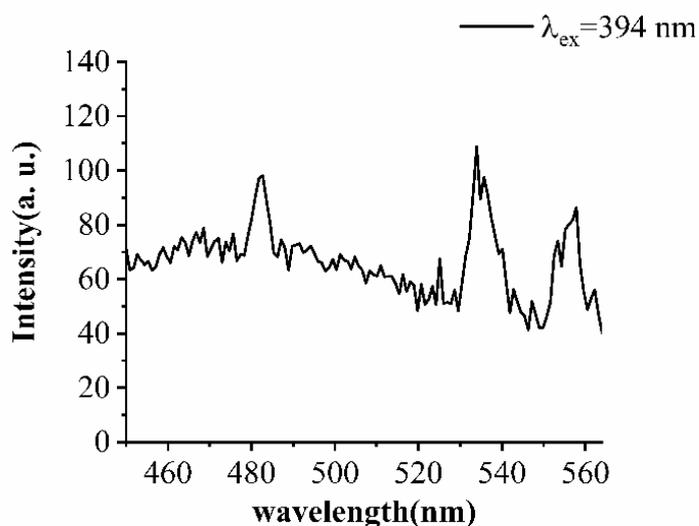


Рис. 112. Спектр ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ в области 450–560 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм).

Исследование методом ЭПР

Спектры электронного парамагнитного резонанса, подтверждают наличие в структуре исследуемых соединений парамагнитных центров, образованных ионами Eu^{2+} . На Рис. 113 представлен ЭПР спектр фосфата $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Сигналы в области низких значений напряженности магнитного поля (факторы Ландэ: $g = 4.280$ и $g = 4.458$) характерны для крамерсовских ионов с полузаполненной электронной оболочкой (характерный случай ион Eu^{2+}), расположенных в низкосимметричных позициях. Аналогичные сигналы были приведены в работах [297,298]. Сигнал $g = 2.0299$ близок к сигналу свободного электрона ($g \approx 2$). Отсутствие узких сигналов указывает то, что в структуре не обнаруживается ни акцепторных ни донорных центров, в качестве которых обычно выступают дырочные и электронные дефекты. Структура спектра ЭПР образца $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ аналогична представленной на Рис. 113.

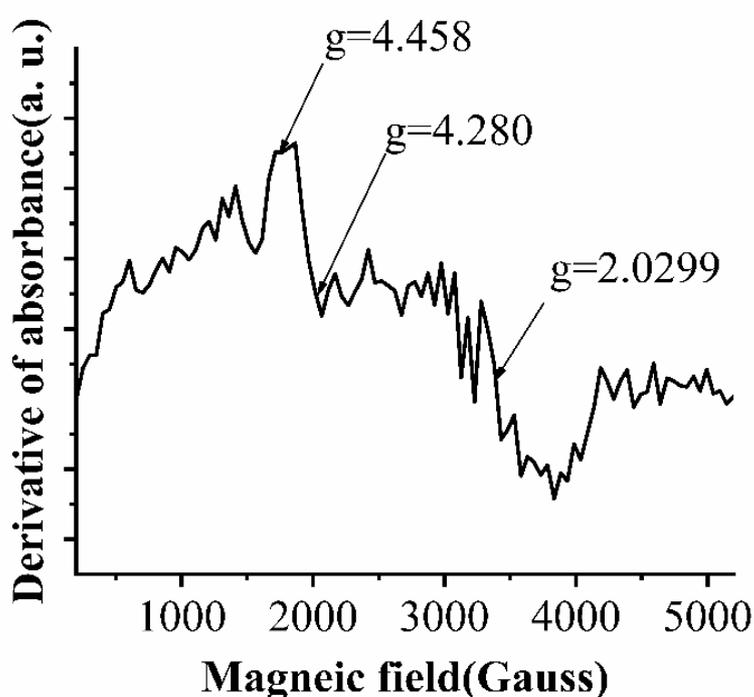


Рис. 113. Спектр ЭПР образца $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Измерения кинетики затухания ФЛ

Кривые затухания люминесценции в режиме флуоресценции (непрерывная регистрация сигнала после импульса от источника возбуждения: без задержки в 100 мкс) для двух образцов приведены на Рис. 114.

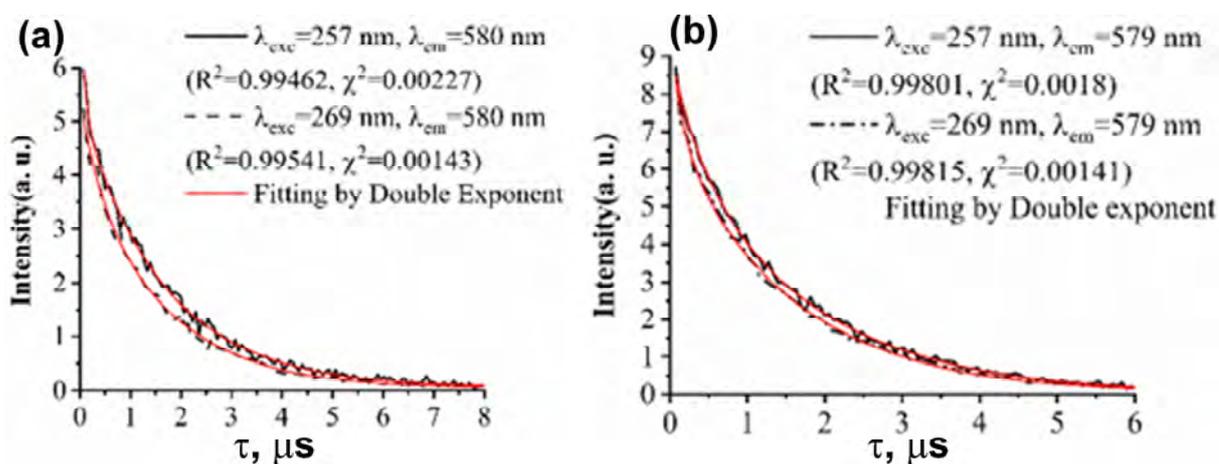


Рис. 114. Кинетические кривые затухания люминесценции для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (b). Обозначение μs – мс.

Аппроксимация экспериментальных кривых осуществлялась посредством двойной экспоненты

$$I = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Результаты аппроксимации приведены в Таблице 18. Времена жизни для двух типов оптических центров, представленных в исследуемых образцах довольно близки. Наибольшая разница между временами жизни ($\Delta\tau$) отмечается для образца $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и равна 0.152 мс, для него же ранее было установлено наибольшее значение величины коэффициента асимметрии кристаллического поля, что может быть результатом искажения длины связи $\text{Eu}-\text{O}$ в позициях $M1$ и $M3$ при введении ионов Mg^{2+} в позиции $M5$. Времена жизни для остальных переходов, полученные из графиков на Рис. 115, проанализированных посредством уравнения для двойной экспоненты приведены в Таблице 19.

Таблица 18. Начальные интенсивности и времена жизни при высвечивании оптических центров, исследуемых образцов.

Образец	λ_{exc} , нм	λ_{em} , нм	I_1 , о.е.	τ_1 , мс	λ_{exc} , нм	λ_{em} , нм	I_2 , о.е.	τ_2 , мс
$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	257	580	5.221	1.646	269	580	4.299	1.610
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	257	579	7.074	1.677	269	579	7.093	1.525

Из Таблицы 19 следует, что при возбуждении через $f-f$ переходы параметры затухания для обоих типов оптических центров одинаковы. Для образца $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ времена высвечивания компонент переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ лежат между τ_1 и τ_2 , приведенными в Таблице 18, а для $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ указанные времена больше и τ_1 , и τ_2 , что может быть связано с меньшим перекрытием линий поглощения Eu^{3+} в оптических центрах тройного фосфата и, соответственно, большей вероятности безызлучательных потерь при возбуждении каждого из центров при взаимодействии другими по сравнению с двойным фосфатом.

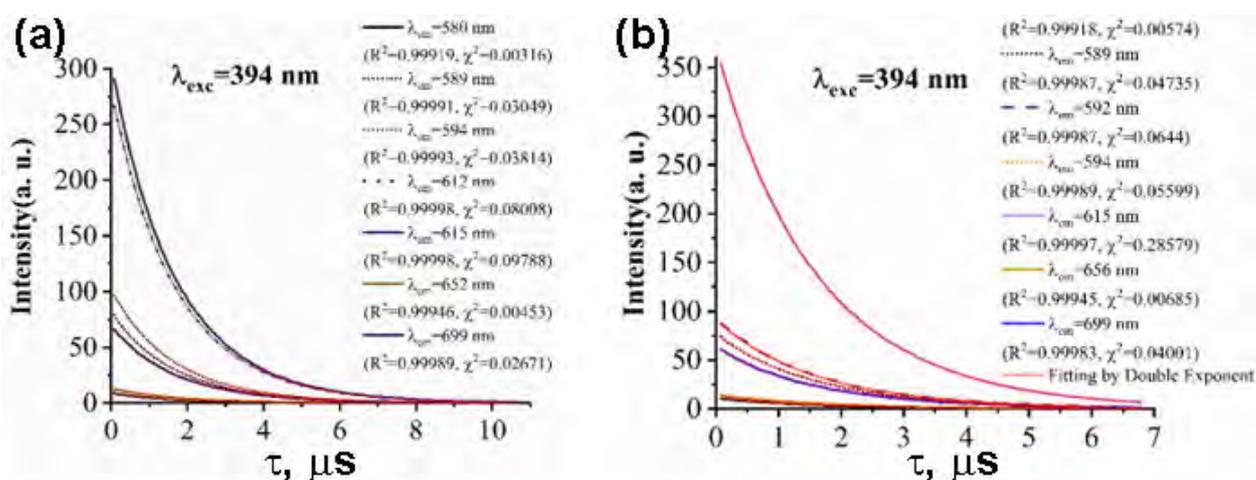


Рис. 115. Кинетические кривые затухания люминесценции для образцов $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (b). Обозначение μs – мс.

Таблица 19. Анализ кривых высвечивания образцов $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$).

Переход	λ_{em} , нм	$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$				$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$			
		I_1 , о.е.	τ_1 , мс	I_2 , о.е.	τ_2 , мс	I_1 , о.е.	τ_1 , мс	I_2 , о.е.	τ_2 , мс
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	580(579)*	4.344	1.673	4.344	1.673	5.360	1.602	5.360	1.602
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	589	40.398	1.678	40.398	1.678	37.904	1.611	37.904	1.611
	592					45.345	1.596	45.345	1.596
	594	50.111	1.649	50.111	1.649	44.939	1.608	44.939	1.608
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	612	138.825	1.703	138.825	1.703				
	615	150.640	1.695	150.640	1.695	182.861	1.622	182.861	1.622
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	652(656)*	6.355	1.705	6.355	1.705	7.149	1.648	7.149	1.648
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	699	34.244	1.689	34.244	1.689	31.319	1.601	31.319	1.601

* Для образца $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$.

Для указанных образцов было измерено значение квантового выхода и представлено в сравнении аналогичными величинами для других известных люминофоров (Таблица 20). Данное значение определяли по выражению:

$$\eta\% = \frac{I_{\text{em}}(\text{sam})}{I_{\text{ref}}(\text{ref}) - I_{\text{ref}}(\text{sam})} \times 100\%,$$

где $I_{\text{em}}(\text{sam})$ – интегральная интенсивность люминесценции исследуемого образца в области 430–750 нм, $I_{\text{ref}}(\text{ref})$ – интегральная интенсивность сигнала, отраженного от абсолютно белого эталона (в данном случае в качестве эталона использовалась белая пустая фторопластовая кювета), $I_{\text{ref}}(\text{sam})$ – интегральная интенсивность сигнала, отраженного от образца. В качестве сигнала от источника возбуждения использовалась узкая линия с пиком 394 нм, вырезанная из спектра Хе лампы. Можно видеть, что по сравнению с Eu^{3+} -допированными люминофорами полученные фосфаты обладают высокими значениями квантовых выходов.

Таблица 20. Квантовые выходы некоторых красных люминофоров и исследованных $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$.

Люминофор, ссылка	ПГ	Квантовый выход, %
$\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2:80\%\text{Eu}^{3+}$ [299]	$I4_1/a$	69
$\text{Li}_3\text{BaSrLa}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ [300]	$C2/c$	28.36 ± 0.09
$\text{Sr}(\text{La}_{0.75}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Mg}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 464 \text{ nm}$) [301]	$P222$	27.1
$\text{Zr}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_2$ [302]	$P4_2/nmc+P2_1/c$	12.2
$\text{Ca}_2\text{La}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ [297] [17, 35]	$P6_3/m$	42.7
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=464 \text{ nm}$) [301]	$I3a$	13.2
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:0.06\text{Eu}^{3+}$ [303]	$P6_3/m$	37.5
$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	$R3c$	47
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	$R\bar{3}c$	63
$(\text{Gd}_{1.54}\text{Zn}_{0.46})\text{O}_{3-\delta}:\text{Eu}^{3+}_{0.06}$ [304]	$C2/m$	≈ 86
$\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [305]	$Cmc2_1$	80
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [305]	$Cmc2_1$	80
$\text{Ba}_{0.985}\text{Eu}_{0.015}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ [306]	$P6_3/mmc$	66

4.4.2. Структура и люминесцентные свойства образцов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, приготовленных в разных условиях

Спектры ФЛ образцов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, полученных в различных условиях (образцы I, II и III) показаны на Рис. 116 при возбуждении через внутрицентральной переход $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ в области ЭД переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ катиона Eu^{3+} . В данных спектральных областях присутствуют типичные переходы катиона Eu^{3+} , состоящие из переходов с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_0$. Спектры были сняты при ширине входной щели монохроматора и входной щели на ФЭУ равными 2.5 нм для качественной оценки изменения спектров. Положение и ширина полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ практически не изменяются при применении различных условий обработки образцов (Рис. 116а). На неразрешенном спектре присутствует достаточно широкая полоса с центром при $\sim 579 \text{ nm}$. Аналогичная картина наблюдается для положений и ширины полос гиперчувствительного доминирующего перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Рис. 116б). Полученные данные свидетельствуют о том, что катион Eu^{3+} занимает одинаковые позиции с симметрией C_1 в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ вне зависимости от условий получения.

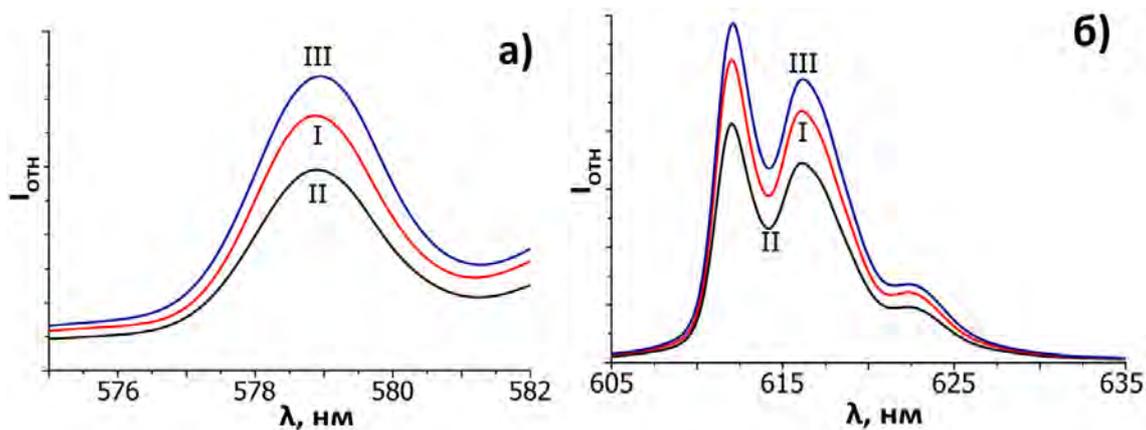


Рис. 116. Спектры фотолюминесценции для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ I – образец без обработки, II – медленно охлажденный образец, III – закаленный образец в области переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (a) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (б), $\lambda_{\text{exc}} = 394$ нм.

4.4.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ представлены на Рис. 117 и содержат стандартные переходы для катиона Eu^{3+} . Область от 220 до 330 нм относится к области с переносом заряда СТВ. В области от 330 нм до 420 нм наблюдается серия узких полос, что, как и ожидается, соответствуют внутриконтинуальным $4f^6-4f^6$ переходам катиона Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ при 362 нм, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,4}$ при 380 нм, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ при 395 нм, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ при 415 нм. Кроме того, в области СТВ также наблюдается сдвиг в сторону меньших длин волн. Это может быть связано с уменьшением поляризуемости связей металл-кислород за счет замещения на более электроотрицательный ион Mg^{2+} (ЭО $\chi = 1.31$) по сравнению с Ca^{2+} (ЭО $\chi = 1.00$). В результате, расстояния между центрами эмиссии Eu^{3+} и анионной группой PO_4^{3-} уменьшаются, после чего уровни в области СТВ возрастают по энергии, что эквивалентно смещению в сторону более коротких длин волн.

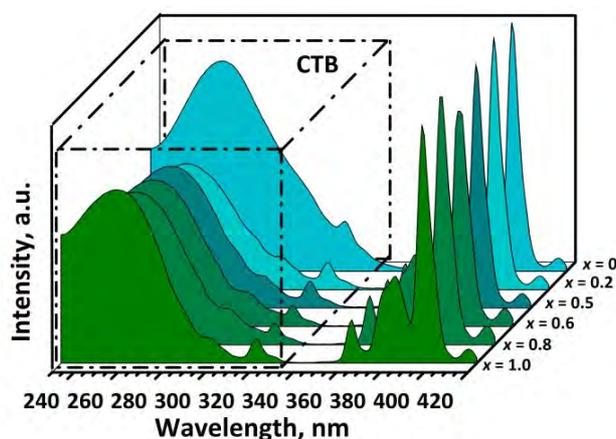


Рис. 117. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{em}} = 611$ нм. В квадратной области отмечена зона СТВ.

Сравним нормализованные спектры ФЛ для некоторых фосфатов серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 118). Как отмечалось, при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ изменяется сила связывания 2р орбиталей кислорода за счет изменения электроотрицательности ионов, входящих в структуру. Согласно Рис. 118 по мере увеличения концентрации Mg^{2+} энергетическое положение $E_{\text{СТВ}}$ смещается от 264 нм при $x = 0$ до 256 нм при $x = 1.0$. Согласно [307] такое смещение происходит за счет увеличения связывания 2р орбиталей более электроотрицательным ионом Mg^{2+} . Также, можно ожидать, что по мере увеличения $E_{\text{СТВ}}$ при замещении будет снижаться время жизни в возбужденном состоянии, так как увеличивается сила колебаний вынужденных электро-дипольных переходов, что, в свою очередь, значительно снижает время жизни в возбужденном состоянии [308].

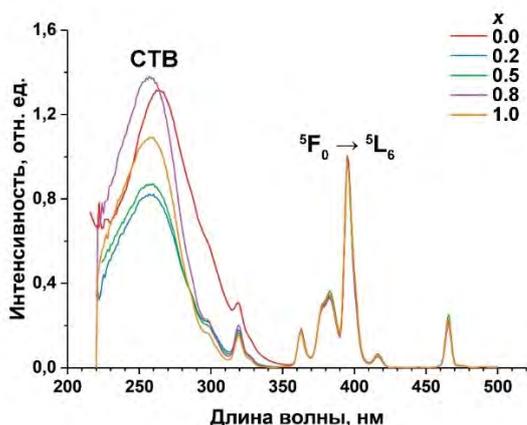


Рис. 118. Нормированные спектры ВФЛ на переход ${}^5F_0 \rightarrow {}^5L_6$ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{exc}} = 611$ нм.

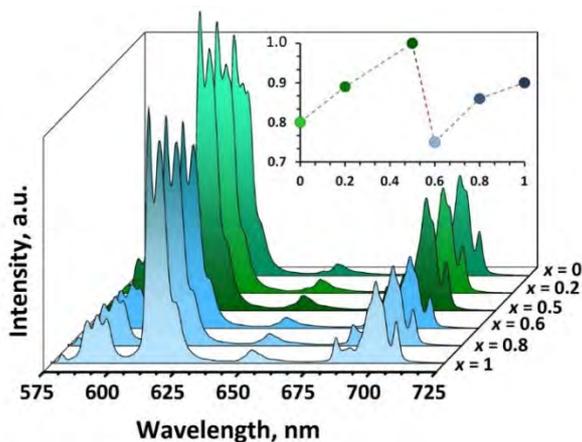


Рис. 119. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ нм). На вставке показана зависимость интегральной интенсивности ФЛ от x (концентрации Mg^{2+}) в $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Спектры ФЛ (Рис. 119) состоят из полос, отвечающих стандартным электронным переходам внутри 4f-оболочки (f–f-переходы) Eu^{3+} , соответствующих переходам с нижнего возбужденного уровня 5D_0 на термы основного уровня 7F_J ($J = 0 - 4$). ЭД переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ относятся к области от 610 до 630 нм с наибольшей интенсивностью в красной части видимого спектра. Другие полосы, наблюдаемые при 580 нм, 591 нм, 651 нм и 698 нм

соответствуют переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, соответственно, и имеют заметно малую интенсивность по сравнению с преобладающей линией.

Вставка на Рис. 119 демонстрирует зависимость интегральной интенсивности ФЛ от концентрации Mg^{2+} в $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$. Нелинейное поведение наблюдается с увеличением x (увеличение ионов Mg^{2+} при неизменной концентрации излучающих центров Eu^{3+}). Максимум находится при $x = 0.5$, затем наблюдается резкий спад при $x = 0.6$. Такое скачкообразное поведение может быть связано с трансформацией элементарной ячейки и изменением ПГ из $R3c$ в $R\bar{3}c$, что было установлено нами ранее, согласно комплексу методов ГВГ и диэлектрической спектроскопии. Дальнейшее увеличение интегральной интенсивности до $x = 1$ связано, с одной стороны, с большим локальным искажением окружения Eu^{3+} (см. раздел выше), а с другой стороны, с формированием структуры с ПГ $R\bar{3}c$. Следует отметить, что фосфат $Ca_8MgEu(PO_4)_7$, полученный в данной серии, излучает незначительно более эффективно, чем двойной фосфат $Ca_9Eu(PO_4)_7$. К такому же выводу мы пришли ранее, рассматривая свойства отдельных фосфатов $Ca_8MgEu(PO_4)_7$ и $Ca_9Eu(PO_4)_7$, полученных в другой серии эксперимента.

Заметное уменьшение интегральной интенсивности от $x = 0.5$ до 0.6 можно объяснить уменьшением межатомных расстояний между излучающими центрами. Эти расстояния (R) были рассчитаны по формуле ниже и приведены в Таблице 21:

$$R = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi N x^2}}$$

где V – объем элементарной ячейки, Å^3 ; N – количество позиций, занимаемых активатором в элементарной ячейке; x – суммарная концентрация люминесцентных ионов. Согласно уравнению, расстояние R между центрами $Eu^{3+} - Eu^{3+}$ уменьшается с увеличением концентрации Mg^{2+} , согласно результатам представленным в Таблице 21. Наблюдается монотонное уменьшение этого значения, однако в области концентраций от 0.5 до 0.6 происходит резкое снижение, что может быть связано со структурными превращениями – изменением ПГ $R3c \rightarrow R\bar{3}c$.

Таблица 21. Расстояния между центрами люминесценции и параметр асимметрии R/O для твердого раствора $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$.

x , Mg^{2+} концентрация	R , Å	R/O
0	20.49	4.55
0.2	20.46	4.60
0.5	20.40	4.70
0.6	20.36	4.56
0.8	20.34	4.63
1	20.31	4.85

В [255] было показано, замещение $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ приводит к структурному превращению из полярной ПГ $R3c$ в неполярную $R\bar{3}c$. В рамках дифракционного класса

$R\bar{3}m$ рентгеноструктурный анализ недостаточен для окончательного определения ПГ. Более точную информацию о строении серии также может дать анализ запрещенного ЭД перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Рис. 120), который наблюдается на спектрах ФЛ. В исследованных фосфатах $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0, 0.2, 0.5$, переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ можно разложить на три Гауссовские компоненты, соответствующие переходам катиона европия находящимся в позициях $M3$ (≈ 577 нм), $M1$ и $M2$ (≈ 579 нм). При увеличении концентрации Mg^{2+} происходит смещение полос излучения, отвечающих за эмиссию Eu^{3+} , находящегося в позиции $M3$ (полоса смещается от 577 нм до 578 нм для $0 \leq x \leq 0.6$). Для составов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ с $x = 0.8$ и 1 положение данной полосы не изменилось и располагается при ≈ 578.5 нм (Рис. 120). До $x = 0.6$ в данной области наблюдается только один пик (≈ 579 нм), хотя он имеет несимметричную структуру и может быть разложен на две гауссовские составляющие, которые соответствуют Eu^{3+} в 2-х различных координационных окружениях – в позициях $M1$ и $M2$. Позиция $M3$ в структуре находится в центре симметрии при изменении ПГ $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. За счет формирования центра симметрии в позиции $M3$ в структуре позиции $M1$ и $M2$ становятся эквивалентными, т. е. $M1 = M2$, как указывалось в структурной части. Вырождение данных позиций можно пронаблюдать на спектре ФЛ в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Рис. 120) как постепенное слияние и сближение этих полос.

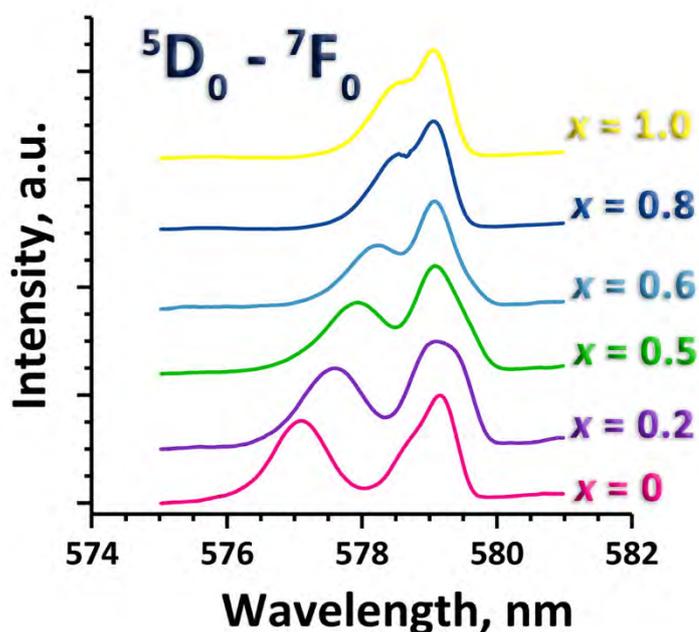


Рис. 120. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

Локальное окружение центров люминесценции влияет на структуру и распределение интенсивностей наблюдаемых линий. Проанализируем параметр асимметрии R/O (red-to-orange), определяемый как $R/O = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, где I – интегральная интенсивность переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, соответственно [260,309]. Расчет данного параметра дает информацию об окружении центров эмиссии и искажения координационных полиэдров

(Рис. 121, Таблица 21). В области концентраций $0 \leq x \leq 0.5$ для параметра R/O наблюдается возрастание, которое сменяется аномалией при $0.5 < x \leq 0.6$, а затем вновь возрастает до $x = 1$. Незначительная разница в значениях для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с Рис. 106 связана с тем, что измерения произведены в различных условиях на разных приборах.

Таким образом, можно выделить три концентрационные области в $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ по x :

- 1) монотонный рост от 0 до 0.5, где при введении Mg^{2+} происходит постепенное искажение окружения люминесцентно активного центра;
- 2) уменьшение с 0.5 до 0.6, отвечающее преобразованию структуры $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, и уменьшение координационного искажения при переходе к ЦС ПГ;
- 3) монотонное возрастание R/O от 0.6 до 1.

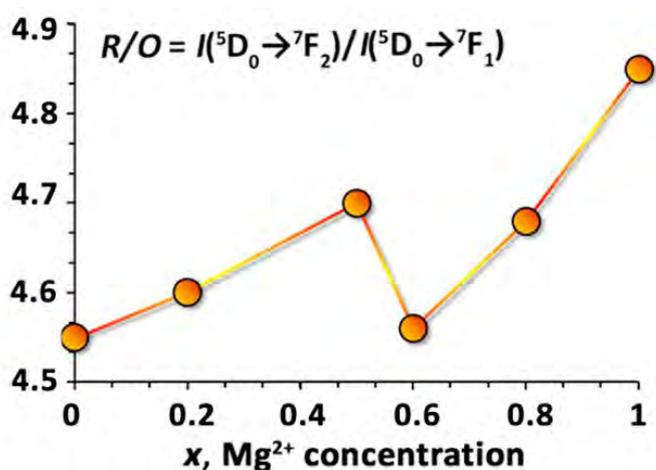


Рис. 121. Параметр асимметрии R/O для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

Исходя из полученных данных люминесцентного анализа следует, что в твердом растворе $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ можно выделить три области:

I. $0 \leq x \leq 0.5$. Спектры ВФЛ, ФЛ и параметр асимметрии R/O меняются монотонно. Положение полос на спектре ФЛ в области люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ также изменяется монотонно.

II. $0.5 < x < 0.8$. Наблюдается резкое изменение интенсивности в спектрах ВФЛ и ФЛ, а также параметра R/O .

III. $0.8 \leq x \leq 1$. Спектры ВФЛ, ФЛ и параметр асимметрии R/O меняются монотонно. Положение полос на спектре ФЛ в области люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ также изменяется монотонно.

Кривые затухания ФЛ $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

На Рис. 122 представлены кривые затухания ФЛ катиона Eu^{3+} . Все кривые затухания ФЛ можно описать экспоненциальной зависимостью:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

где τ – эффективное время затухания излучения.

Эту характеристику можно рассчитать из следующего соотношения

$$\tau = \frac{\int_0^{t_{\max}} t I(t) dt}{\int_0^{t_{\max}} I(t) dt}, \quad (3)$$

где $I(t)$ представляет интенсивность люминесценции в момент времени t с поправкой на фон, а интегралы оцениваются в диапазоне $0 < t < t_{\max}$, где $t_{\max} \gg \tau$.

Эти зависимости рассчитаны в $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, т. е. для одного и того же количества центров свечения Eu^{3+} на Рис. 122. Полученные данные согласуются с Таблицей 19. Отметим, что времена жизни составляют порядка 1.68 мс и снижаются до 1.60 мс при увеличении концентрации ионов Mg^{2+} в структуре.

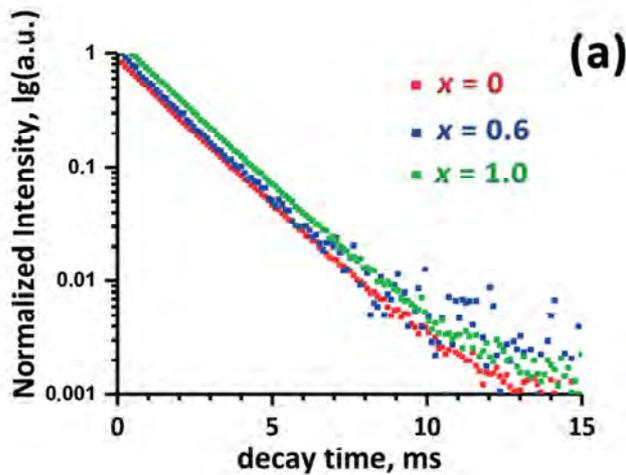


Рис. 122. Кривые затухания при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм для $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

4.4.4. Люминесцентные свойства серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$

На Рис. 123а приведен спектр ВФЛ фосфата $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ при регистрации $\lambda_{\text{em}} = 572$ нм. Получены стандартные внутрицентровые переходы иона Dy^{3+} , переходы указаны на рисунке. Наиболее интенсивная полоса наблюдается при 350 нм, и соответствует электронному переходу из основного состояния ${}^6\text{H}_{15/2}$ на терм ${}^4\text{M}_{15/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$ катиона Dy^{3+} . Область от 225 нм до 300 нм соответствует области СТВ по связям $\text{O}^{2-} - \text{Dy}^{3+}$. Данная полоса обладает малой интенсивностью по сравнению с основными переходами, что наблюдалось и ранее в других фосфатах, допированных Dy^{3+} , со структурой β -ТСП [310]. По сравнению с Eu^{3+} -содержащими фосфатами, это объясняется тем, что состояния с переносом заряда в Eu^{3+} лежат при гораздо более низкой энергии, чем в ионах других

лантанидов [155]. На спектре ФЛ (Рис. 123b) ($\lambda_{ex} = 350$ нм) присутствуют линии, отвечающие $4f-4f$ переходам в электронной оболочке с нижнего возбужденного уровня ${}^4F_{9/2}$: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (475 нм), наиболее интенсивный ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 нм) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (660 нм). Переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ является гиперчувствительным ЭД с $\Delta J = 2$, т. е. подвержен влиянию локального окружения центра свечения. Переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ имеет МД природу, поэтому не подвержен серьезному влиянию кристаллического поля вокруг ионов Dy^{3+} , по аналогии с ионом Eu^{3+} . Доминирование в спектре ФЛ полосы в синей области (переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) означает, что Dy^{3+} находится в позициях с высокой симметрией, тогда как преобладание желтого излучения (переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) указывает на то, что Dy^{3+} находится в позициях с низкой симметрией [311]. В $Ca_8MgDy(PO_4)_7$ интенсивность желтого свечения имела наибольшую интенсивность, что соответствует расположению ионов Dy^{3+} в позициях с низкой симметрией, и согласуется с данными РСА.

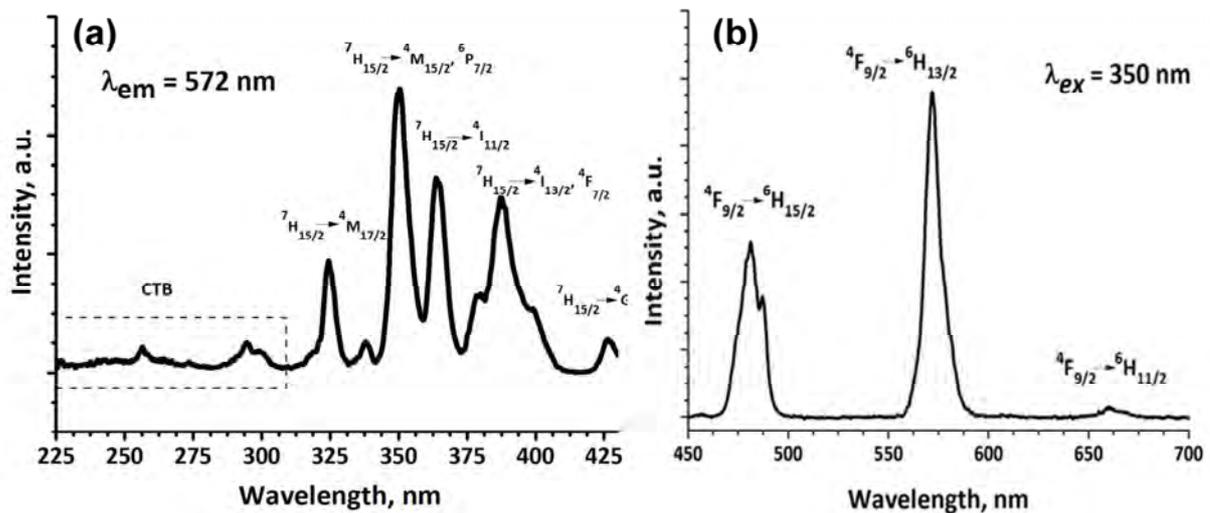


Рис. 123. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) для фосфата $Ca_8MgDy(PO_4)_7$.

В серии $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ количество и положение линий на спектрах ФЛ не изменяется от содержания Mg^{2+} , перераспределение интенсивностей не наблюдается, тем не менее, изменяется интенсивность переходов. С увеличением x наблюдается рост общей интегральной интенсивности I_{int} (Рис. 124). В области $0.4 < x \leq 0.6$, соответствующей наличию двух фаз со структурой β -ТСП, также наблюдается излом и снижение I_{int} (Рис. 124). Полученные данные дополняют выводы, сделанные при анализе серии $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$.

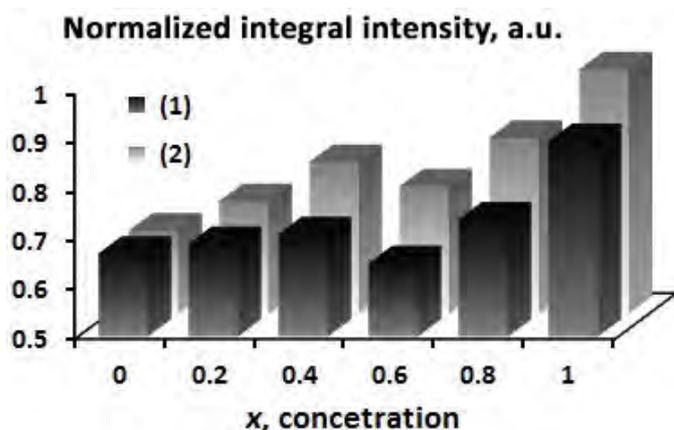
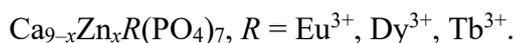
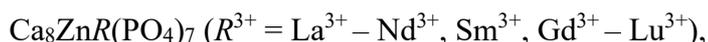


Рис. 124. Интегральные интенсивности серий $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ (2).

4.5. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ в настоящем разделе будет представлена сериями



Синтез происходил по высокотемпературной твердофазной методике, согласно которой исходные реагенты $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , ZnO и свежепрокаленные оксиды РЗЭ взаимодействовали между собой согласно уравнению реакции:



Температурный режим отжига выбран при 1000 °С, преднагрева не проводилось.

4.5.1. Получение $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ при различных условия охлаждения

Для определения влияния условий получения образца на распределение катионов Eu^{3+} по позициям структуры $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, данный фосфат был получен по методике описанной выше, а затем подвергался охлаждению в различных условиях:

- часть образца была подвергнута термообработке при 773 К в течение 6 ч, а затем медленно охлаждена до комнатной температуры (образец II).
- другая часть образца была нагрета до 923 К и затем быстро закалена в жидкий азот (образец III).

По аналогии с вышеописанным фосфатом $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, в данном разделе сохранены названия закаленных/охлажденных образцов.

4.5.2. Исследование методом рентгеновской дифракции $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$

Дифрактограммы фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$) характеризуются структурным типом β -ТСП. На дифрактограммах отсутствуют примесные рефлексы, что говорит о полном вхождении ионов Zn^{2+} в структуру; экспериментальные, рассчитанные, разностные и штрих-дифрактограммы для некоторых соединений из серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 125 и Рис. 126.

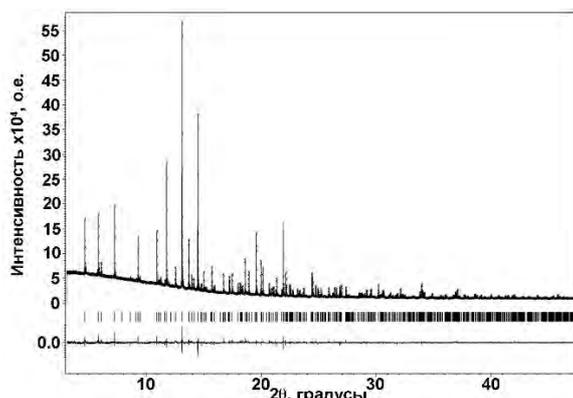


Рис. 125. Наблюдаемые, рассчитанные, разностные и штрих-дифрактограммы для $\text{Ca}_8\text{ZnNd}(\text{PO}_4)_7$.

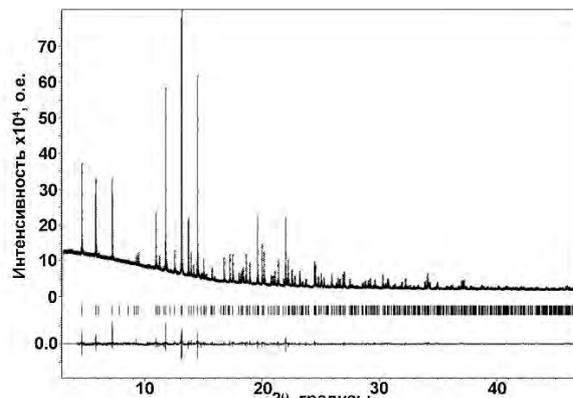


Рис. 126. Наблюдаемые, рассчитанные, разностные и штрих-дифрактограммы для $\text{Ca}_8\text{ZnHo}(\text{PO}_4)_7$.

Параметры элементарных ячеек a , c и объем V снижаются в серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ от La^{3+} к Lu^{3+} , в соответствии с уменьшением радиуса ионов R^{3+} (Рис. 127). Информация о значениях параметров элементарных ячеек фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, полученная методом Ле-Бейля с использованием программы Jana2006, приведена в Таблице 22. Для уточнения была выбрана ПГ $R\bar{3}c$, ввиду проведенного анализа методом ГВГ: для всей серии синтезированных образцов демонстрировалось отсутствие сигнала в пределах инструментальной погрешности (Таблица 25), что указывает на centrosymmetric строение (ПГ $R\bar{3}c$) серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, аналогично ранее описанной серии $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$. Далее, это будет подтверждено также измерениями диэлектрической спектроскопии.

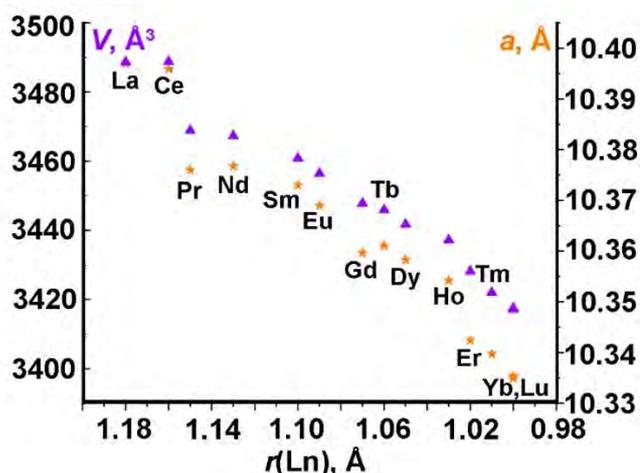


Рис. 127. Зависимость параметра a и объема V элементарных ячеек $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ от ионного радиуса R^{3+} .

Таблица 22. Параметры a , c и объем V элементарных ячеек фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$.

Ln	a , Å	c , Å	V , Å ³
La	10.3970(1)	37.2654(8)	3488.6(4)
Ce	10.3959(2)	37.2751(1)	3488.8(2)
Pr	10.3760(1)	37.2049(3)	3468.9(3)
Nd	10.3767(2)	37.18292(7)	3467.3(9)
Sm	10.3729(3)	37.1401(9)	3460.8(2)
Eu	10.3690(9)	37.1217(5)	3456.4(6)
Gd	10.3707(9)	37.1215(6)	3457.6(8)
Tb	10.3611(9)	37.0652(6)	3445.9(7)
Dy	10.3583(8)	37.0402(5)	3441.7(6)
Ho	10.3542(1)	37.0201(7)	3437.2(9)
Er	10.3424(4)	37.0072(1)	3428.2(6)
Tm	10.3397(3)	36.9608(3)	3422.0(1)
Yb	10.3349(7)	36.9429(1)	3417.2(6)
Lu	10.3354(1)	36.9420(1)	3417.5(2)

4.5.3. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$

Координаты атомов фосфата $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$, описан выше) использовались в качестве стартовой модели для уточнения структур $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. Изменение ПГ от $R3c$ в $R\bar{3}c$ ведет к эквивалентности позиций M1 и M2 и тетраэдров P_2O_4 и P_3O_4 , в сравнении с родоначальной структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Аналогично ранее изложенной серии $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, в фосфатах $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ уточнение структур в ПГ $R\bar{3}c$, где позиции P1 и M3 находятся вблизи позиций с симметрией $18d$ ($1/2, 0, 0$) и $6a$ ($0, 0, 1/4$) вело к высоким значениям параметров атомного смещения (U_{iso}) для Ca3 и P1 атомов. Поэтому атомы P1 были смещены из общего положения в полужасленную частную позицию $12c$ и частные позиции M3 с симметрией $18d$ в полужасленное общее

положение с симметрией $36f$ (таким образом, $a_i(M3) = 0.5$). Атомы O1 и O2 расположены в позициях $12c$ и $36f$, соответственно, с полузаселенным положением. Ионы Zn^{2+} были размещены в позицию M5, в то время как Ca^{2+} и R^{3+} были размещены в позиции M1 и M3.

На первом этапе уточнения использовались f -кривые Ca^{2+} (в позициях M1 и M3) и Zn^{2+} (в позиции M5) для уточнения положения атомов и остальных параметров. Анализ показал (Таблица П10 приложение, n_{Ca} и n_{Zn}), что ионы R^{3+} распределены между позициями M1 ($a_i > 1$) и M3 ($a_i > 0.5$) для соединений с $R^{3+} = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}$, и в позиции M1 для соединений с $R^{3+} = Dy^{3+}, Ho^{3+}$. Заселенность позиции M5 ионами Zn^{2+} была близка к 1 ($a_i = 1$).

На следующем этапе уточнения распределение катионов R^{3+} между позициями M1 и M3 в структурах $Ca_8ZnR(PO_4)_7$ было определено в соответствии с максимальной заселенностью данных позиций ($a_i[M1] = a_i[nCa^{2+}] + a_i[(1-n)R^{3+}]$, $a_i[M3] = a_i[nCa^{2+}] + a_i[(0.5-n)R^{3+}]$, $a_i[R^{3+}(M1)] = a_i[R^{3+}(M3)] = 0.6667$). Для $Ca_8ZnDy(PO_4)_7$ и $Ca_8ZnHo(PO_4)_7$ заселенность позиции M3 данными катионами оказалась близкой к 0. В связи с этим, n_{R3} было зафиксировано со значением 0, а n_{R1} было зафиксировано со значением $1/6$ (0.1667) (Таблица 23).

Таблица 23. Изотропные параметры атомного смещения (U_{iso}) и заселенности для $Ca_8ZnR(PO_4)_7$ ($R^{3+} = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}$).

Соединение	Заселенность M1	Заселенность M3	$U_{iso} * 100$ M1	$U_{iso} * 100$ M3
$Ca_8ZnLa(PO_4)_7$	0.9519(1) Ca^{2+}	0.3815(2) Ca^{2+}	1.18(4)	1.31(9)
	0.0481(2) La^{3+}	0.1185(4) La^{3+}		
$Ca_8ZnNd(PO_4)_7$	0.9177(6) Ca^{2+}	0.4156(6) Ca^{2+}	1.34(4)	1.07(9)
	0.0823(6) Nd^{3+}	0.0844(6) Nd^{3+}		
$Ca_8ZnSm(PO_4)_7$	0.8792(9) Ca^{2+}	0.4541(1) Ca^{2+}	0.86(6)	1.22(9)
	0.1208(9) Sm^{3+}	0.0459(9) Sm^{3+}		
$Ca_8ZnEu(PO_4)_7$	0.8812(8) Ca^{2+}	0.4521(8) Ca^{2+}	0.44(4)	1.81(8)
	0.1188(8) Eu^{3+}	0.0479(8) Eu^{3+}		
$Ca_8ZnGd(PO_4)_7$	0.8805(1) Ca^{2+}	0.4528(3) Ca^{2+}	0.54(1)	1.51(2)
	0.1195(1) Gd^{3+}	0.0472(3) Gd^{3+}		
$Ca_8ZnTb(PO_4)_7$	0.8433(7) Ca^{2+}	0.4900(1) Ca^{2+}	1.24(3)	0.81(8)
	0.1567(7) Tb^{3+}	0.0100(7) Tb^{3+}		
$Ca_8ZnDy(PO_4)_7$	0.8333 Ca^{2+}	0.5 Ca^{2+}	1.35(3)	0.68(1)
	0.1667 Dy^{3+}	0 Dy^{3+}		
$Ca_8ZnHo(PO_4)_7$	0.8333 Ca^{2+}	0.5 Ca^{2+}	1.57(5)	1.05(8)
	0.1667 Ho^{3+}	0 Ho^{3+}		

После уточнения всех параметров структур $Ca_8ZnR(PO_4)_7$, была получена достаточно хорошая сходимость между экспериментальными и рассчитанными дифрактограммами,

что подтверждается факторами достоверности R_{all} и R_p (Таблица П10, приложение). Остальные численные характеристики, показывающие качество уточненных структур, приведены в Таблице П10 приложения. Атомные координаты, изотропные факторы атомного смещения и заселенности приведены в Таблица П11, основные межатомные расстояния – в Таблица П12 приложения.

На Рис. 128 приведена зависимость распределения числа катионов в позициях $M1$ и $M3$ от ионного радиуса катиона R^{3+} . Катионы с меньшим ионным радиусом (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+}) стремятся занимать только позицию $M1$, тогда как более крупные (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) располагаются как в позиции $M1$, так и в $M3$. Позиция $M5$ в случае катионов Dy^{3+} и Ho^{3+} частично занята Ca^{2+} и Zn^{2+} , что связано, по-видимому, с погрешностями взятия навесок.

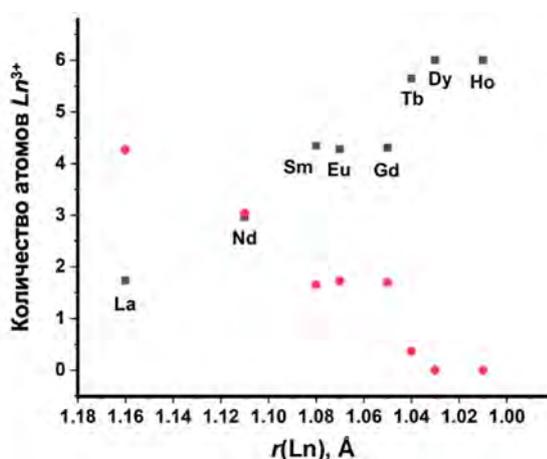


Рис. 128. Число катионов R^{3+} в позициях $M1$ (серый) и $M3$ (красный) в элементарной ячейке $Ca_8ZnR(PO_4)_7$ ($Z = 6$) в зависимости от R^{3+} .

4.5.4. Уточнение кристаллических структур фосфата $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ полученного в различных условиях отжига и охлаждения

Уточнение структур образцов $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$, полученных в различных условиях, происходило по аналогии с уточнением $Ca_8MgEu(PO_4)_7$ (описано выше) с использованием координат атомов $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ (образец I) в качестве исходной модели.

Синтезированный фосфат $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ (образец I) отжигали и охлаждали в различных условиях (см. Таблица 24 и раздел 4.3.1.). Ионы Zn^{2+} были размещены в позиции $M5$, в то время как Eu^{3+} и Ca^{2+} были размещены в позициях $M1$ и $M3$. На первом этапе использовались f -кривые для Ca^{2+} ($M1, M3$) и Zn^{2+} ($M5$), и было проведено уточнение всех параметров для данной модели. Из анализа заселенностей позиций (Таблица 24, n_{f-Ca}) следует, что катионы Eu^{3+} распределены между позициями $M1$ и $M3$. Заселенность позиции $M5$ катионами Zn^{2+} была близка к единице. На следующем этапе было уточнено распределение катионов Eu^{3+} по позициям $M1$ и $M3$ в структурах $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ (II и III) с учетом их кратностей ($M1 = nCa^{2+} + (1-n)Eu^{3+}$ и $M3 = nCa^{2+} + (0.5-n)Eu^{3+}$). Полученные

факторы достоверности R_{all} и R_p указывают на согласование экспериментальных и расчетных дифрактограмм (Рис. 129). Остальные характеристики, демонстрирующие качество уточнения структуры, также представлены в Таблице 24. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и заселенности приведены в Таблице П13 приложения. Основные межатомные расстояния приведены в Таблице П14, приложение.

Таблица 24. Кристаллографические данные для структур $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$, полученных в различных условиях.

	Образец II	Образец III
Условия пробоподготовки	Отжиг при 773 К и медленное охлаждение	Отжиг при 923 К и закалка в жидкий N_2
Параметры ячейки		
a , Å	10.36900(9)	10.37044(8)
c , Å	37.1217(5)	37.1272(3)
Объем ячейки V , Å ³	3456.46(6)	3457.94(5)
Расчетная плотность, г/см ³	3.47(1)	3.47(1)
Данные съемки		
Дифрактометр	BL15XU beamline of SPring-8	
Излучение / длина волны (λ , Å)	Synchrotron / 0.65297	
Расчитан./эксперимент. Коэффициент поглощения, μ , Mm^{-1}	4.846	4.843
$F(000)$	3492	
2θ диапазон, (°)	3.077-39.612	3.512-46.862
Шаг, (°)	0.003	
I_{max}	211296	261970
Число точек	12178	14450
Уточнение структуры методом Ритвельда		
Количество брегговских отражений (всего/ рассмотренные)	454/454	739/739
Количество уточняемых параметров/уточняемых атомных параметров	60/35	60/35
R и R_w (%) для брегговских рефлексов (R_{all}/R_{obs})	5.57/5.57 и 3.85/3.85	5.02/5.02 и 3.80/3.80
R_p и R_{wp} ; R_{exp}	2.02, 2.66, 0.52	2.95, 4.37, 0.80
GOF	5.09	5.48
Макс./мин. остаточная плотность, Å ³	0.70/-0.87	0.99/-1.18
Выборочные данные о кристаллической структуре		
n_{f-CaM1}	1.280(4)	1.294(3)
n_{f-CaM3}	0.626(2)	0.6216(2)

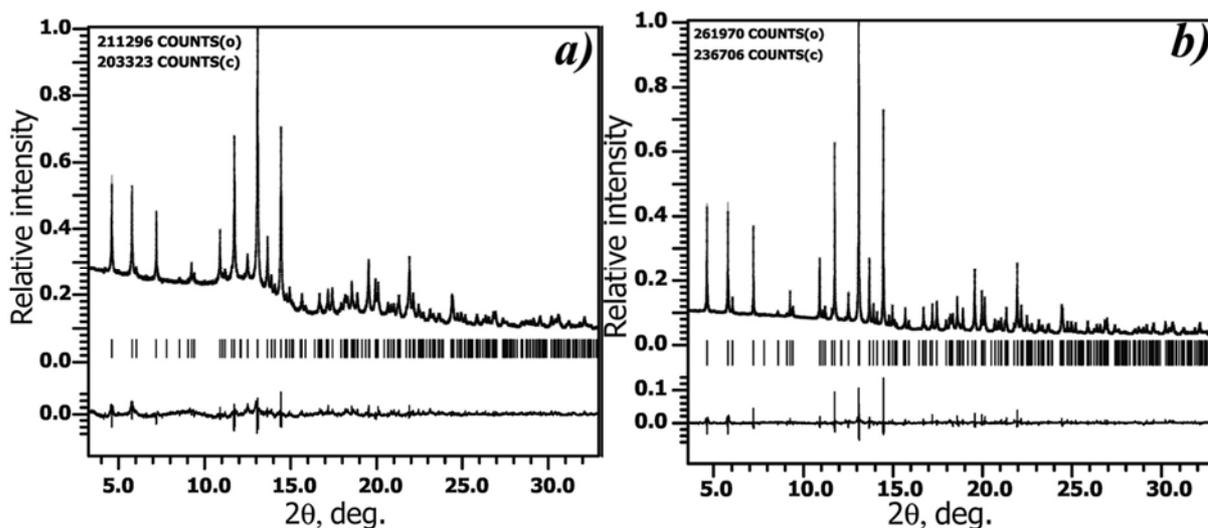


Рис. 129. Экспериментальная, вычисленная и разностная (ниже) дифрактограммы, полученные с использованием синхротронного излучения образцов $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (образцы II (a) и III (b)).

В структуре $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ катионы Eu^{3+} занимают 18-кратные позиции $M1$, $M2$ и $M3$ согласно соотношению $\text{Eu}1:\text{Eu}2:\text{Eu}3 = 0.159:0.107:0.068$ [93]. Таким образом 4.8 катионов Eu^{3+} $((0.159 + 0.107) \times 18)$ и 1.2 катиона (0.068×18) Eu^{3+} находятся в позициях $M1+M2$ и $M3$, соответственно. В структуре $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ катионы Eu^{3+} занимают 36-кратные позиции $M1$ и $M3$ с соотношением $\text{Eu}1:\text{Eu}3 = (0.048)$ (образец II) и 0.051 (образец III)). Соотношение ионов Eu^{3+} в этих позициях составляет: $M1 = (0.115 \times 36)$ (II) и (0.119×36) (III) = 4.1–4.3 катионов и $M3 = (0.048 \times 36)$ (II) и 0.051×36 (III) = 1.7–1.8 катионов. Подобное содержание ионов Eu^{3+} в позициях $M1$ и $M3$ наблюдается и в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Таким образом, в структурах $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn}^{2+}$ или Mg^{2+}) реализуется перераспределение катионов Eu^{3+} в сравнении с двойным фосфатом $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

4.5.5. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) приведены на Рис. 130 для некоторых фосфатов из серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ (для остальных образцов из серии данные зависимости приведены на Рис. Пб, приложение). Схожий характер зависимостей диэлектрических характеристик наблюдался для всех образцов серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$. Диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом температуры. Положение максимумов $\epsilon(T)$ меняется в зависимости от R^{3+} и не зависит от частоты приложенного электрического поля (Рис. Пб, приложение). Как показано на Рис. 131а все кривые $\epsilon(T)$ демонстрируют характерные λ -образные максимумы в диапазоне температур от 820 до 850 К. Однако, $\epsilon(T)$ зависит от цикла нагрев/охлаждение (Рис. 131б). Температура ФП (T_c) в режиме нагрев/охлаждение достигает 848 К и 826 К, соответственно. λ -подобный максимум (Рис. 117а, Рис. 118а) может характеризовать

сегнетоэлектрический, а также антисегнетоэлектрический ФП.

На кривых тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ отсутствуют аномалии (Рис. 130), которые могли предшествовать по температуре максимумам на кривых $\epsilon(T)$ (характерно для сегнетоэлектриков). Данный факт свидетельствует в пользу $n\bar{1}C$ строения фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) и позволяет классифицировать фазовый переход как антисегнетоэлектрический [254,257,260]. Во время реализации данного перехода происходит изменение ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$. Замещение Ca^{2+} на Zn^{2+} не имеет значительного эффекта на температуру ФП, так как для двойного фосфата $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ она составляла 846 К [141], в то время как для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ – 836 К (уточненное методом ДСК, далее).

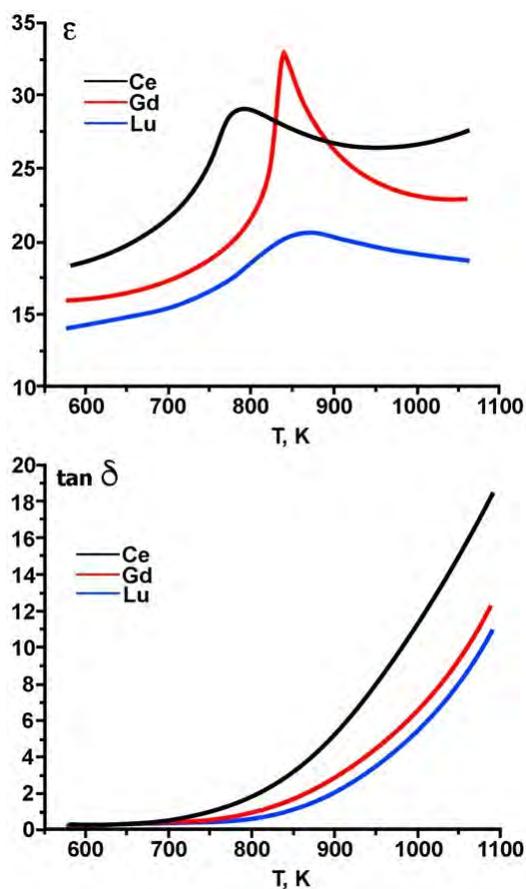


Рис. 130. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ , 3 МГц) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$, 1 кГц) фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$.

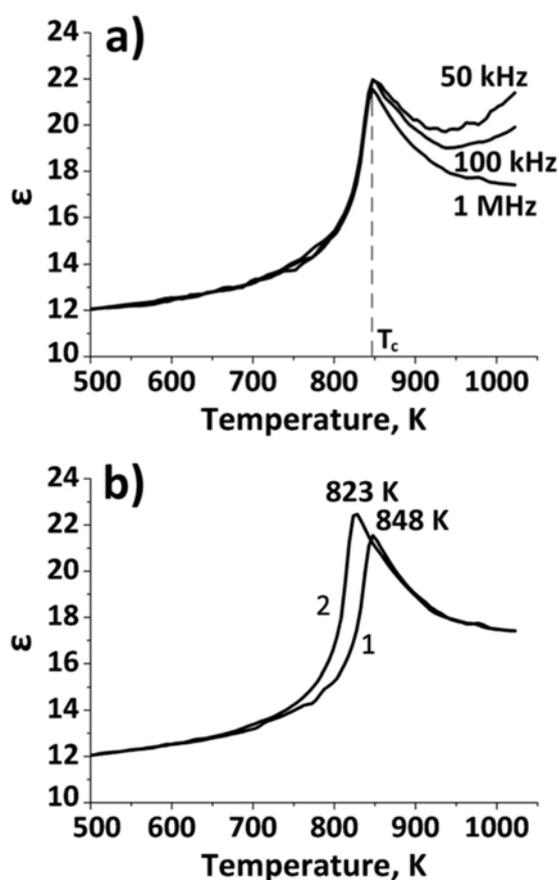


Рис. 131. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ в диапазоне частот от 50 кГц до 1 МГц (а) в цикле нагрев; диэлектрическая проницаемость (ϵ) на частоте 1 МГц в циклах нагрева (1) и охлаждения (2).

Температурная зависимость проводимости $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ на частоте 50 кГц показана на Рис. 132 в аррениусовских координатах $\log(\sigma)-(10^3/T)$. Электропроводность $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ увеличивается с повышением температуры. Внезапное изменение σ в интервале 820–860 К происходит за счет перестройки структуры при

антисегнетоэлектрическом / параэлектрическом ФП ($R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}m$). Так как температурный разрыв проводимости при нагреве выше, чем при охлаждении, такой характер изменения σ также указывает на ФП первого рода. Схожее температурное поведение электропроводности в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ранее наблюдалось для двойных фосфатов и ванадатов $\text{Ca}_9R(\text{EO}_4)_7$ ($E = \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}$) [141,312] и является результатом подвижности катионов кальция [313].

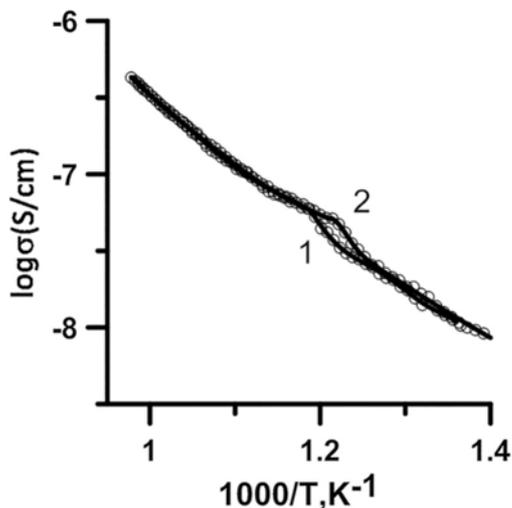


Рис. 132. Электропроводность $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ при 50 кГц: нагрев (1), охлаждение (2).

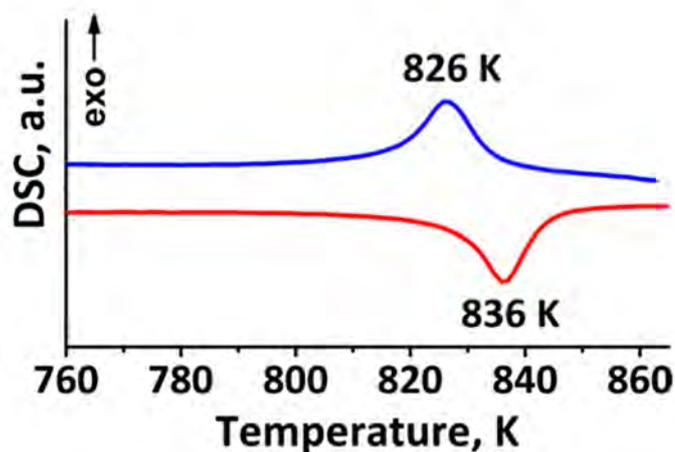


Рис. 133. Кривые ДСК в цикле нагрева (красная) и охлаждения (синяя) для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$. Скорость нагрева/охлаждения $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

На Рис. 133 и Рис. 134 показаны кривые ДСК в циклах нагрев/охлаждение для некоторых фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$. Положение максимумов на кривых ДСК находится в соответствии с данными, полученными при изучении методом диэлектрической спектроскопии, однако, более точными являются данные ДСК, ввиду конструктивных особенностей прибора, на котором проводились измерения. Температуры ФП лежат в пределах от 783.15 до 859.65 К. Эндотермический (при нагревании) и экзотермический (при охлаждении) эффекты проявляют заметный гистерезис и свидетельствуют об обратимости ФП первого рода. Энтальпии переходов, а также температуры ФП, полученные методами диэлектрической спектроскопии и ДСК, представлены в Таблице 25.

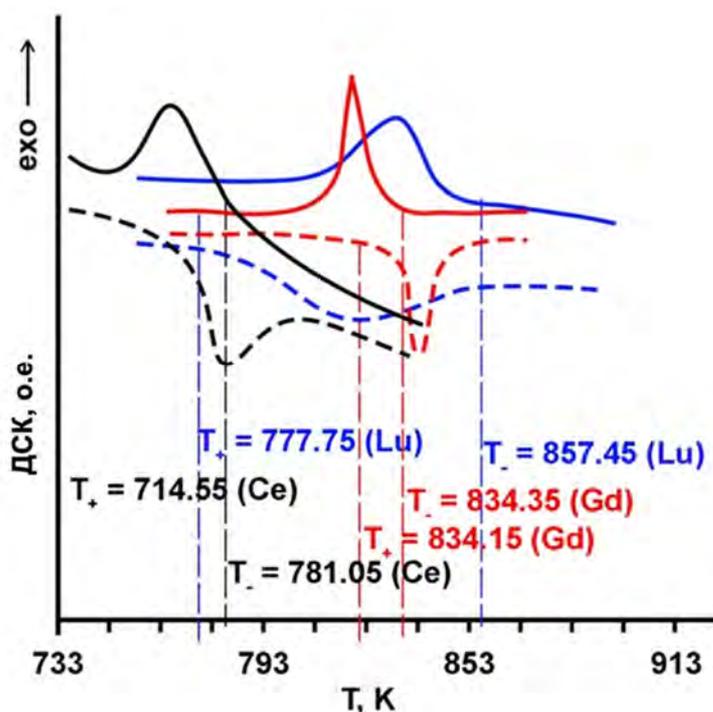


Рис. 134. Кривые ДСК в цикле нагрева (пунктирные) и охлаждения (сплошные) для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{Ce}^{3+}$ (черный), Gd^{3+} (красный), Lu^{3+} (синий).

Наблюдаются невысокие значения тепловых эффектов ФП (Таблица 25), что указывает на незначительное преобразование структуры при нагревании. В целом, такие значения сравнимы с вышеописанной нами серией $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ (Таблица 14) и подтверждают схожие изменения в структурах фаз. На Рис. 135 приведена зависимость температур ФП графически, определенной методом ДСК, от ионного радиуса катиона R^{3+} . Данная зависимость подчиняется классическому в неорганической химии разбиению R^{3+} на тетрады [314,315]. Ряд лантанидов может быть представлен 4 сегментами La–Ce–Pr–Nd, Pm–Sm–Eu–Gd, Gd–Tb–Dy–Ho и Er–Tm–Yb–Lu [316]. Внутри каждого из сегментов свойства меняются достаточно плавно, а на границах (так называемая область кристаллохимической нестабильности), приходящихся на середину ряда (Gd) и области между сегментами (Nd – Pm, Ho), могут присутствовать резкие изменения [317]. Для зависимости температур ФП (Рис. 135) в случае элементов первой тетрады (La, Ce, Pr, Nd) присутствует резкий скачок. В дальнейшем, зависимость температуры ФП от ионного радиуса R^{3+} во второй тетраде (Sm, Eu, Gd) меняется более плавно. Начиная с иона Gd^{3+} , относящимся как ко второй, так и к третьей (Gd, Tb, Dy, Ho) тетраде, наблюдается неравномерный спад (скачок для Dy^{3+}). Этот спад плавно продолжается в и четвертой тетраде (Er, Tm, Yb, Lu). Такой характер изменения температур ФП от ионного радиуса лантанидов связан с их электронным строением. По сравнению с $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 80), в $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ тетрад-эффект наблюдается более ярко.

Таблица 25. Энтальпии и температуры ФП, определенные методами ДСК и диэлектрической спектроскопии, сигналы ГВГ ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$) для фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$.

Ln	T^+ , К	DH^+ , кДж/моль	T^- , К	DH^- , кДж/моль	T_c , К	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$
La	692.15	7.9	783.15	4.6	782.15	0.10
Ce	714.55	3.7	781.05	3.0	790.15	0.15
Pr	780.15	7.0	808.85	12.6	806.15	0.10
Nd	802.45	13.5	825.85	11.2	818.15	0.15
Sm	817.65	9.8	824.15	10.0	829.15	0.15
Eu	836.15	---	826.15	---	848.15	0.10
Gd	834.35	10.7	834.15	11.9	837.15	0.20
Tb	829.95	10.0	851.65	6.3	852.15	0.10
Dy	807.05	7.6	851.45	6.2	842.15	0.15
Ho	827.85	6.9	854.85	5.9	863.15	0.10
Er	817.75	3.9	855.55	4.8	859.15	0.20
Tm	807.35	3.8	857.85	2.6	853.15	0.20
Yb	795.05	3.7	859.65	5.7	847.15	0.15
Lu	777.75	3.3	857.45	3.4	849.15	0.15

T^+ , DH^+ – температура начала ФП и энтальпия ФП в цикле нагрева по данным ДСК; T^- , DH^- – температура конца ФП и энтальпия ФП в цикле охлаждения по данным ДСК; T_c – температура максимума на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, определенной методом диэлектрической спектроскопии. Погрешность измерения T_c составляет (± 10 К).

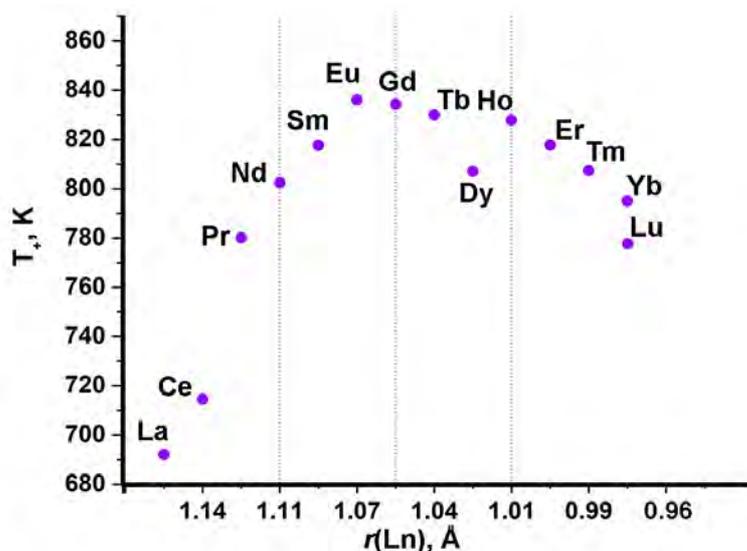


Рис. 135. Зависимость температуры ФП, определенной методом ДСК от ионного радиуса R^{3+} в $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$. Пунктиром отмечены тетрады R^{3+} .

4.5.6. Исследование серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции

Для серий фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) показано, что фазы со структурой β -ТСП образуются в диапазоне $0 \leq x \leq 1.00$. Фосфаты при $x > 1.00$ не могут быть сформированы, ввиду кристаллизации дополнительных фаз [318]. Дифрактограммы приведены в работах по теме диссертации $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{Eu}^{3+}$ [319], Dy^{3+} [320], Tb^{3+} [321]). Параметры элементарных ячеек приведены в Таблице 26 и в работах $R = \text{Eu}^{3+}$ [319],

Dy³⁺ [320], Tb³⁺ [321]. Графически изменения параметров элементарных ячеек для Ca_{9-x}Zn_xDy(PO₄)₇ представлены на Рис. 101. Отметим, что для каждой из серий наблюдается излом на зависимости параметров элементарных ячеек от концентрации ионов Zn²⁺ (Рис. 136, Рис. 101). Как и в случае с ранее описанной нами серией Ca_{9-x}Mg_xR(PO₄)₇, можно разделить серии на три области: I (при 0 ≤ x ≤ 0.5), II (0.5 < x ≤ 0.8) и III (0.8 < x ≤ 1). Такое разбиение подтверждается анализом ширины на полувысоте (FWHM) основного рефлекса с индексами Миллера (0 2 10) на дифрактограммах, где можно проследить отчетливое разделение на эти три области (Рис. 137). Также можно отметить, что в двухфазной области ширина рефлекса значительно шире, нежели в однофазных областях. При x = 0, т. е. в двойном фосфате Ca₉Eu(PO₄)₇, ПГ была определена как нЦС [261] R3c, тогда как при x = 1.0 в Ca₈ZnEu(PO₄)₇ показано ЦС строение с ПГ R $\bar{3}$ c. Согласно правилу Гиббса условия равновесия между двумя фазами с разным строением должны характеризоваться областью присутствия обеих фаз, что и наблюдается на немонотонных зависимостях на Рис. 136 и Рис. 137. Подтверждением предположения о разбиении серий Ca_{9-x}Zn_xR(PO₄)₇ являются данные величин сигнала ГВГ (Таблица 26), где наблюдается постепенное снижение сигнала вплоть до его полного исчезновения при x > 0.8.

Таблица 26. Параметры элементарных ячеек, значения сигнала ГВГ, ПГ в Ca_{9-x}Zn_xEu(PO₄)₇.

<i>x</i>	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	ГВГ	ПГ
0.0	10.4550(1)	37.405(2)	3540.6(2)	0.40	R3c
0.25	10.4156(2)	37.302(7)	3507.8(8)	0.35	R3c
0.5	10.3860(2)	37.219(1)	3477.4(7)	0.25	R3c
0.6	10.3791(3)	37.197(6)	3470.1(5)	0.13	R3c + R $\bar{3}$ c
0.7	10.3738(1)	37.179(1)	3464.7(1)	0.10	R3c + R $\bar{3}$ c
0.8	10.3670(3)	37.159(1)	3459.8(2)	0.08	R3c + R $\bar{3}$ c
0.9	10.3520(2)	37.110(9)	3446.8(3)	0.01	R $\bar{3}$ c
1.0	10.3410(2)	37.072(3)	3435.9(4)	0.01	R $\bar{3}$ c

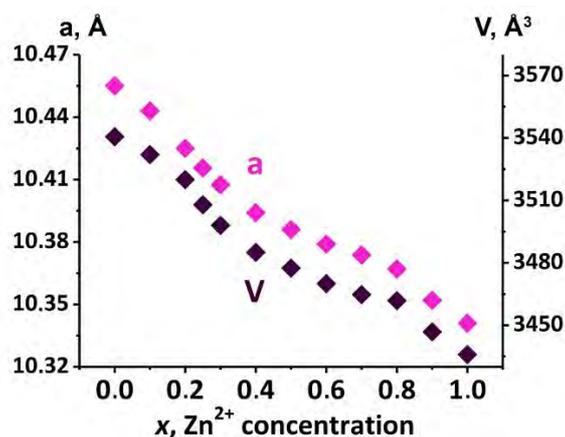


Рис. 136. Зависимость a и V от концентрации Zn^{2+} в $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$.

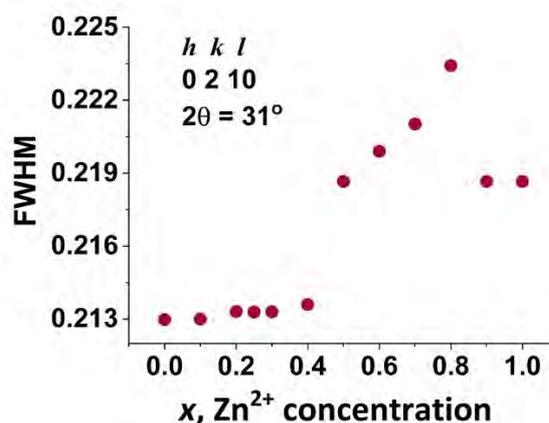


Рис. 137. Изменение значения FWHM рефлекса (0 2 10) для $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$.

4.5.7. Фазовые переходы в серии $Ca_{9-x}Zn_xR(PO_4)_7$

Фазовые переходы в сериях $Ca_{9-x}Zn_xR(PO_4)_7$ были охарактеризованы методами ДСК и диэлектрической спектроскопии. Полученные данные согласуются между собой. При нагревании твердые растворы проявляют эндотермический эффект на кривых ДСК (Рис. 138). Диффузионный (размытый) характер тепловых эффектов может быть связан с неравномерным распределением ионов R^{3+} по позициям в структуре, т.е. их статистическим заполнением. Отметим, что при увеличении концентрации ионов Zn^{2+} температурное значение эффекта снижается при переходе в высокотемпературную β' -фазу в случае нЦС фосфатов в ПГ $R3c$, и в ПГ $R\bar{3}m$ для ЦС фосфата $Ca_8ZnR(PO_4)_7$. Снижение температуры ФП от $x = 0.5$ до $x = 1.0$ составило порядка 16 градусов (Рис. 138).

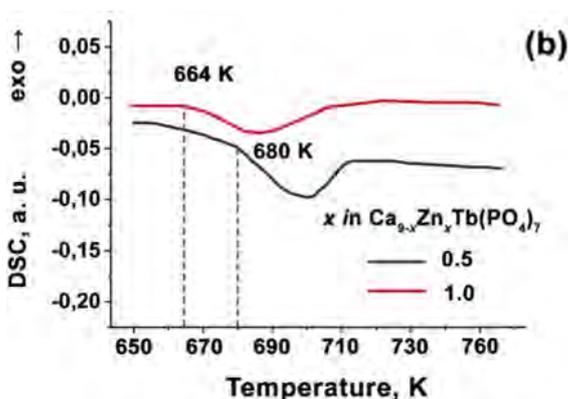


Рис. 138. Кривые ДСК для $Ca_{9-x}Zn_xTb(PO_4)_7$ в цикле нагрева (скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для $Ca_{9-x}Zn_xDy(PO_4)_7$ и $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ присутствуют максимумы при различных частотах, положение которых не зависит от частоты измерительного поля (Рис. 139а и Рис. 140). Положение данных максимумов коррелирует с данными, полученными методом ГВГ (Таблица 17). На температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$

(Рис. 139b) наблюдается максимум, предшествующий ФП для твердых растворов с $x \leq 0.4$, что подтверждает СЭ природу данного перехода. При увеличении концентрации M^{2+} $x > 0.4$ в $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ этот пик размывается (Рис. 139b), что связано с АСЭ переходом из неполярной ПГ $R\bar{3}c$ в также неполярную ПГ $R\bar{3}m$, как приведено для фосфата с $x = 0.9$. Значительный рост диэлектрической проницаемости выше T_c отвечает резкому возрастанию ионной проводимости по кальцию при высокой температуре.

В случае твердого раствора $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ на температурных зависимостях также наблюдается размытие в области сосуществования 2-х фаз, т. е. в области II (Рис. 140b). Для фосфатов из области I температура ФП определяется как $T_c = 846\text{--}835$ К (Рис. 140a), в области III – $T_c = 835\text{--}826$ К. Таким образом, T_c образцов из области II соответствует суперпозиции температур ФП образцов из областей I и III.

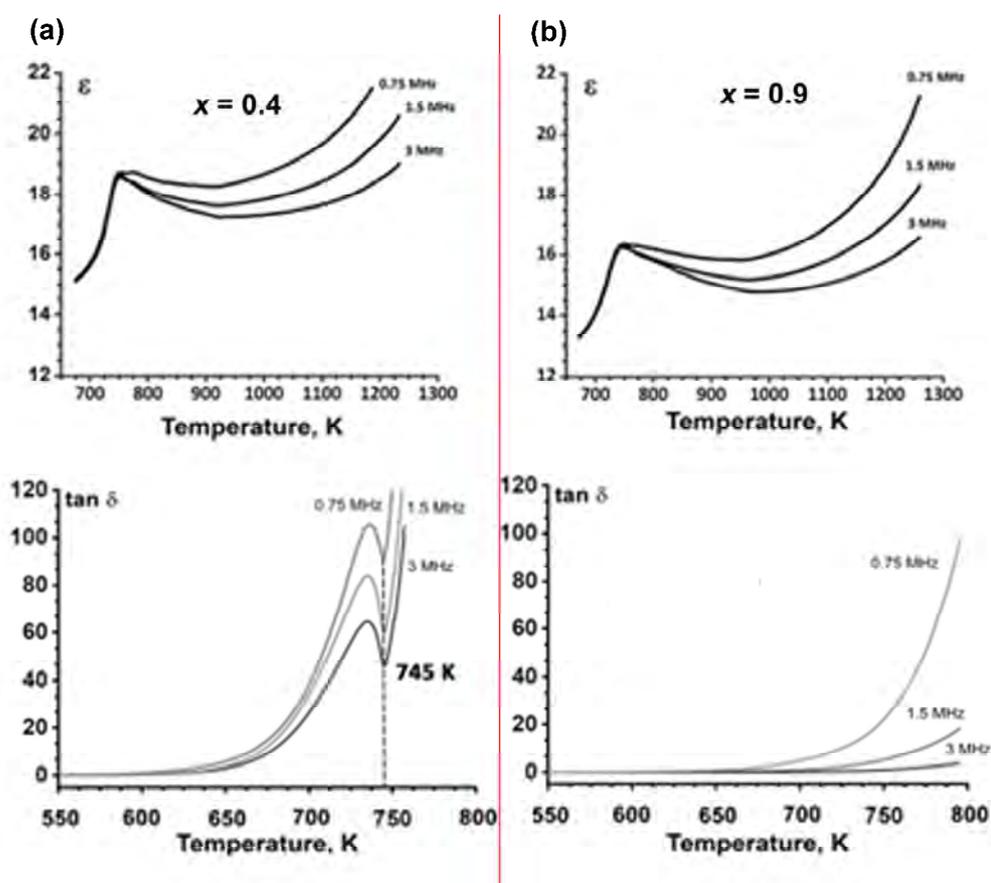


Рис. 139. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.4$ (a); 0.9 (b).

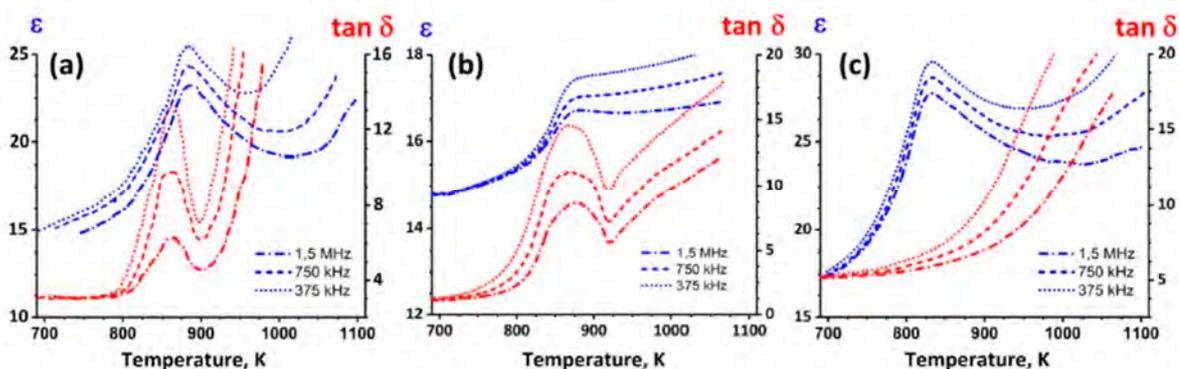


Рис. 140. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0$ (a), 0.8 (b), 0.9 (c).

4.6. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

4.6.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$

Спектры ВФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 141. На спектре присутствует интенсивная полоса в области 240 – 310 нм, относящаяся к СТВ [155]. Остальные полосы в области от 350 до 500 нм соответствуют внутрицентровым переходам 4f-4f катиона Eu^{3+} . Наиболее интенсивный из данных переходов является ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, как это наблюдалось нами и в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, и других соединения со структурой β -TCP, содержащих Eu^{3+} [158,229].

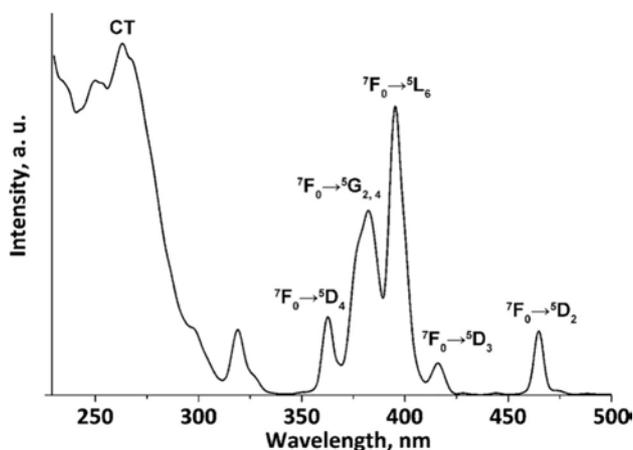


Рис. 141. Спектр ВФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (образец I), измеренный при комнатной температуре.

Спектр ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ приведен на Рис. 142. В области 570–715 нм присутствуют эмиссионные переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) с результирующим излучением в красной области спектра за счет доминирующего вынужденного ЭД перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ввиду расположения катионов Eu^{3+} в позициях без центра симметрии. Интенсивность излучения перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ примерно в 1.5 раза выше, чем в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Значение отношения параметра асимметрии R/O , вычисленного из спектров ФЛ, для образцов $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, полученных в разных условиях, составило значения 5.45–5.47, что больше, чем в $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (4.24–4.27, раздел 4.2.3.), но меньше, чем в

$\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$, согласно литературным данным ($R/O = 7.0$) [322]. Из анализа данных РСА, а именно, отклонения межатомных расстояний от среднего значения в $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ – индекс дисторсии DI – полиэдры Eu^{3+} более искажены в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$.

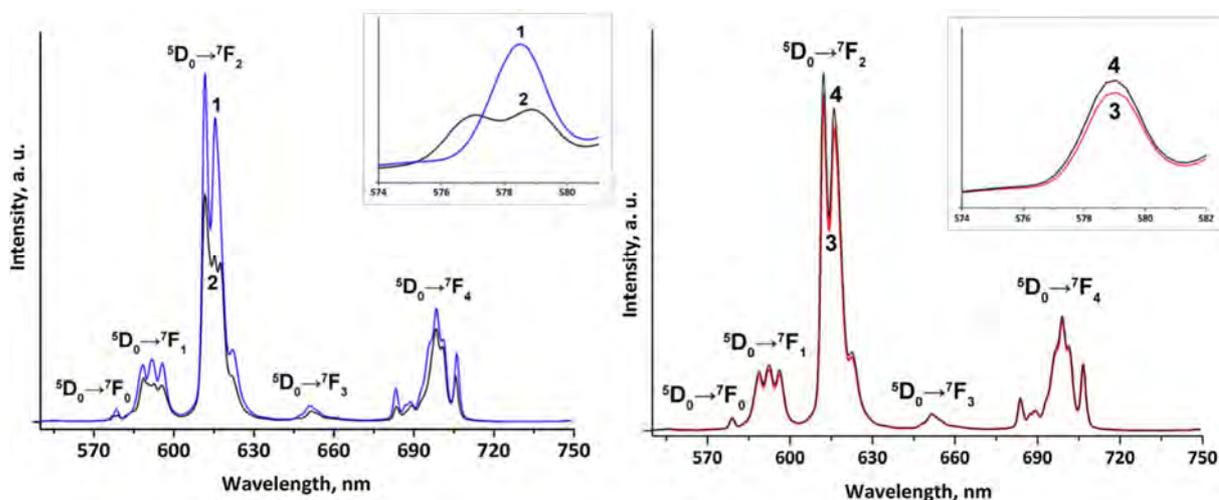


Рис. 142. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (2) образцов I(1), II(3) и III(4) при комнатной температуре. 1 – $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ без обработки, 2 – $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, 3 – медленно охлажденный $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, 4 – закаленный $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$. Вставки демонстрируют увеличенную область перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ в слабом разрешении.

Отметим, что для фосфата $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается большая интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 142). В работе [323] было показано, что увеличение средней электроотрицательности элементов координационного окружения ведет к понижению, так называемой, оптической основности, и возрастанию интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Ионы Zn^{2+} непосредственно не связаны с ионами Eu^{3+} , однако влияют на центры свечения через вторую координационную сферу. Так как электроотрицательность цинка больше, нежели кальция, то на спектрах ФЛ наблюдается его увеличение интенсивности.

На вставках Рис. 142 показаны участки спектров ФЛ иона Eu^{3+} в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, термически обработанных различными способами (образцы I–III). Переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ запрещен для ЭД и МД взаимодействия, и по этой причине его интенсивность всегда очень мала или не наблюдается вообще. Для катионов Eu^{3+} , находящихся в позициях с симметрией C_1 , такой переход возможен и появляется на спектрах $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, в том числе. В целом, данный переход всегда наблюдается в люминофорах со структурой $\beta\text{-TSP}$ [261,262,324,325]. Положения линий в неэлементарном переходе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для различных центров Eu^{3+} связаны со средним расстоянием $\text{Eu}-\text{O}$ [261], соотношением интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, а также временами жизни перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ смещается в сторону более коротких длин волн (высоких энергий), и время жизни излучения снижается с увеличением расстояния $\text{Eu}-$

О и повышением искажения кислородного окружения Eu^{3+} [326]. Также следует еще раз отметить, что в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ присутствует три полосы в переходе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ с барицентрами при 578.5, 579.5 и 580.1 нм, соответствующие локализации Eu^{3+} в позициях $M3$, $M1$ и $M2$ структуры β -ТСП, соответственно [261]. На спектрах ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 142) и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 116) при слабом разрешении зарегистрирована только одна полоса, которая может быть разрешена на 2 компоненты при съемке с высоким разрешением (Рис. 108), и соответствует локализации Eu^{3+} в двух различных окружениях – позициях $M1$ и $M3$. Замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ведет к некоторому увеличению его содержания Eu^{3+} в позиции $M3$ (1.8–1.7 атомов; 36-кратная) и снижению его заселенности в позиции $M1$ (4.1–4.3 атомов, 36-ти кратная) по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, где можно рассматривать суммарную заселенность ионами Eu^{3+} позиций $M1+M2$ (Рис. 143).

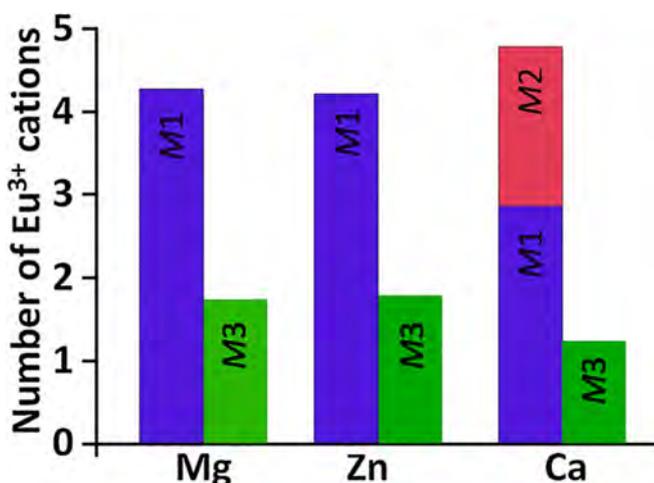


Рис. 143. Распределение ионов Eu^{3+} по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ в $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} и Ca^{2+} [261]).

Положение и ширина линии полосы перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ практически не изменяются при различных условиях отжига и охлаждения и находятся при ~ 579 нм. Средние длины связей $M\text{--O}$ в полиэдрах $M1\text{O}_8$ практически не изменяются ($d_{\langle M1\text{--O} \rangle} = 2.46\text{--}2.47$ Å). Разница между самым коротким и самым длинным расстоянием изменяется от 0.62 Å (Ca^{2+}) [261] до 0.33 Å (Zn^{2+}) и 0.365 Å (Mg^{2+}). Увеличение количества ионов Eu^{3+} в позиции $M3$ в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ приводит к увеличению средних длин связей $M3\text{--O}$ от 2.54 Å [261] до 2.56–2.58 Å в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ и искажению полиэдров $M3\text{O}_8$. Разница между самым коротким и самым длинным расстояниями $d_{M3\text{--O}}$ изменяется от 0.67 Å [261] до 0.80 Å (Рис. 144). Вероятно, повышенное количество Eu^{3+} в позиции $M3$ и рост искаженности полиэдров $M3\text{O}_8$ могут быть причиной увеличения интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в 1.5 раза на спектрах излучения ФЛ образцов $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

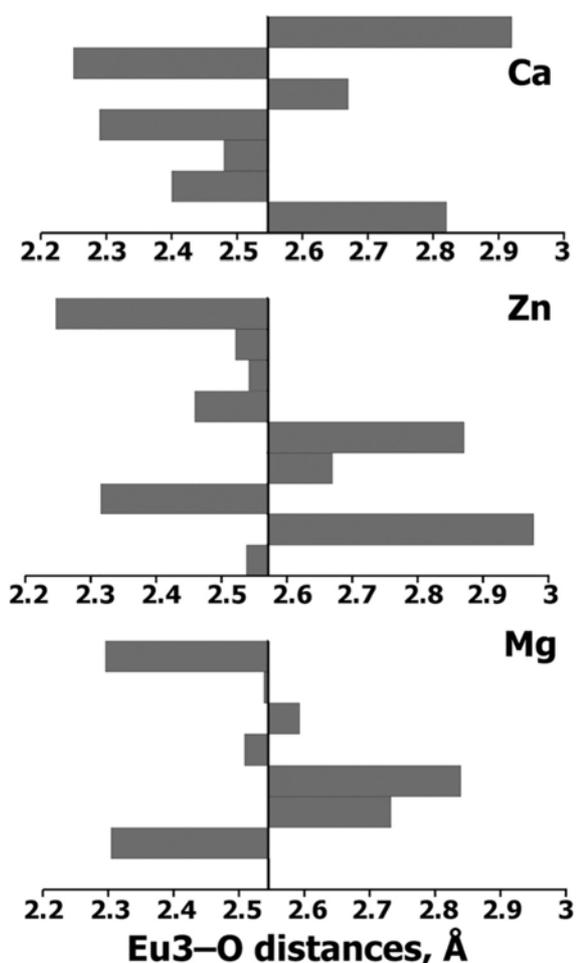


Рис. 144. Разброс расстояний $d_{\text{Eu-O}}$ от среднего расстояния $d_{\langle \text{Eu-O} \rangle}$ в полиэдре $M\text{O}_8$ в $\text{Ca}_8M\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}^{2+}$ [261]).

Для остальных фосфатов серии $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($R^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) также были исследованы люминесцентные свойства. Спектры излучения и возбуждения ФЛ сняты в области 230–1150 нм при комнатной температуре. Все спектры демонстрируют типичные $4f-4f$ переходы, в то время как для Ce^{3+} реализуется межконфигурационные – $5d-4f$ переходы. На Рис. 145, Рис. 146, Рис. 147 приведены спектры ФЛ, на Рис. 148 приведены спектры ВФЛ. Данные о положении полос свечения для различных R^{3+} в $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице П15.

Для $\text{Ca}_8\text{ZnCe}(\text{PO}_4)_7$ на спектре ВФЛ (Рис. 145а, $\lambda_{\text{em}} = 400$ нм, черная линия) наблюдаются три из пяти возможных линий межконфигурационных переходов $4f-5d_{1,2,3}$. Максимум на спектре ВФЛ находится при 266 нм, соответствующий переходу $4f^1 \rightarrow 5d^1$ иона Ce^{3+} . Полоса с меньшей интенсивностью относится к переходу $^2F_{5/2} \rightarrow d$, в то время как наиболее интенсивным является переход $^2F_{7/2} \rightarrow d$. Так как возбужденные состояния иона Ce^{3+} $5d^1$ сильно перекрываются, полосу на спектре ВФЛ, как правило, трудно разрешить [327]. В работе [327] показано, что на спектрах ВФЛ в $\text{Ca}_8\text{ZnCe}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgCe}(\text{PO}_4)_7$ нет смещения барицентра данного перехода. В то же время, в двойном фосфате $\text{Ca}_{19}\text{Ce}(\text{PO}_4)_{14}$ [328] максимум интенсивности наблюдался при 288 нм. Смещение

полос на спектрах связано с межконфигурационными переходами ионов Ce^{3+} , которые сильно подвержены влиянию кристаллического поля [329].

На спектре ФЛ (Рис. 145а, $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм, красная линия) присутствует типичная широкая полоса $5d^1-4f^1$ перехода с максимумом при 388 нм. В области ~ 650 нм, наблюдается широкая полоса люминесценции малой интенсивности, связанная, по-видимому, с дефектами кристаллической структуры, так как ранее в двойных фосфатах кальция-церия она не наблюдалась [190]. Спектр ФЛ иона Ce^{3+} носит дублетный характер из-за спин-орбитального расщепления основного состояния ($^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$) с разницей энергий около 2000 см^{-1} [330]. Хотя спектр ФЛ иона Ce^{3+} содержит одну полосу, которая является неэлементарной, любое разупорядочение или компенсация заряда могут изменить локальное окружение вокруг Ce^{3+} , изменяя, тем самым, положение перехода $5d^1 \rightarrow 4f^1$, ввиду, так называемого, «красного сдвига» («red shift») энергии $5d$ уровня из-за сильного расщепления кристаллического поля [331]. Характерный дублет Ce^{3+} не может быть отчетливо виден в спектрах ФЛ. На Рис. 146 приведены спектры ФЛ при возбуждении в области вакуумного УФ излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 156$ нм). Положение и профиль спектров не изменяется при использовании более высокоэнергетического излучения, что говорит об отсутствии оптических примесей.

Для фосфата $\text{Ca}_8\text{ZnNd}(\text{PO}_4)_7$ на спектре ВФЛ (Рис. 145б, $\lambda_{\text{em}} = 900$ нм, черная линия) наблюдаются узкие полосы внутриконфигурационных переходов $4f-4f$, типичные для Nd^{3+} : $^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{13/2}$ (332 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2I_{11/2}$ (358 нм, наиболее интенсивный), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (383 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (432 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (474 нм). На спектре ФЛ (Рис. 145б, $\lambda_{\text{ex}} = 474$ нм, красная линия) наблюдаются переходы в области ближней инфракрасной (ИК) области: $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (820 нм), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (895 нм, наиболее интенсивный) и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1066 нм). Полоса $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ разделена на три компоненты, что связано со штарковским расщеплением подуровней.

На спектре ВФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 145с, $\lambda_{\text{em}} = 600$ нм, черная линия) расположены характерные $4f-4f$ полосы переходов Sm^{3+} с нижнего терма основного состояния $^6H_{5/2}$ на возбужденные уровни: $^6H_{5/2} \rightarrow ^3H_{7/2}$ (346 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^3H_{7/2}$ (363 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{5/2}$ (377 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ (392 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4K_{11/2}$ (404 нм, доминирующий переход), $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2} + ^4M_{19/2}$ (417 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2} + ^4I_{15/2}$ (438 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^4I_{13/2}$ (463 нм), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2} + ^4M_{15/2}$ (478 нм). На спектре ФЛ (Рис. 145с, $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, красная линия) наблюдаются переходы излучательной релаксации: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (562 нм, пик расщеплен на две компоненты), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (602 нм, наиболее интенсивный переход), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (647 нм), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (709 нм). Расщепление переходов также связано со штарковской структурой термов. При возбуждении с помощью ВУФ расщепление полос становится более явным Рис. 146.

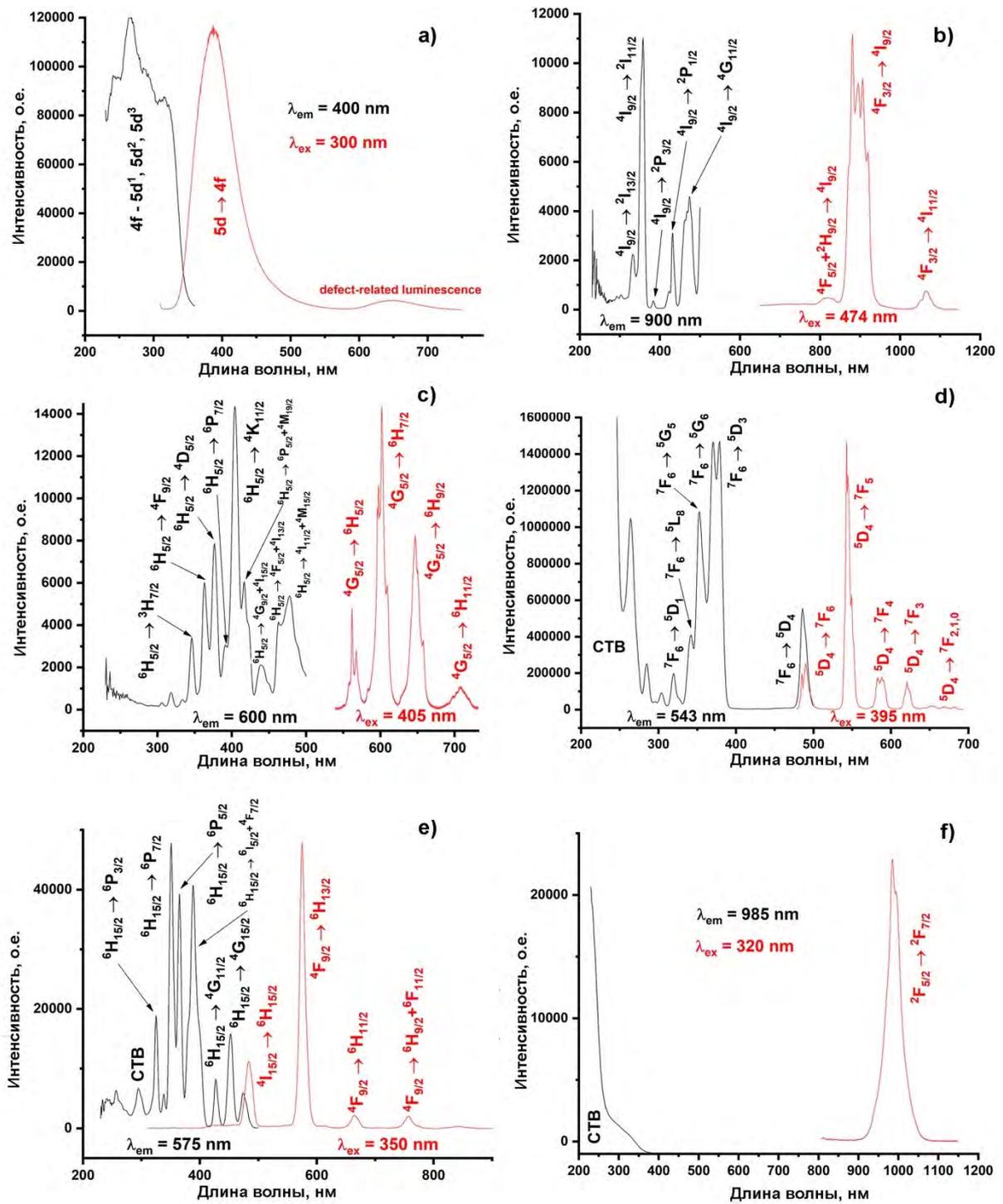


Рис. 145. Спектры ВФЛ (черная линия) и ФЛ (красная линия) для $\text{Ca}_8\text{ZnCe}(\text{PO}_4)_7$ (a), $\text{Ca}_8\text{ZnNd}(\text{PO}_4)_7$ (b), $\text{Ca}_8\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_7$ (c), $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ (d), $\text{Ca}_8\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_7$ (e), $\text{Ca}_8\text{ZnYb}(\text{PO}_4)_7$ (f). Значения λ_{ex} и λ_{em} приведены на рисунке.

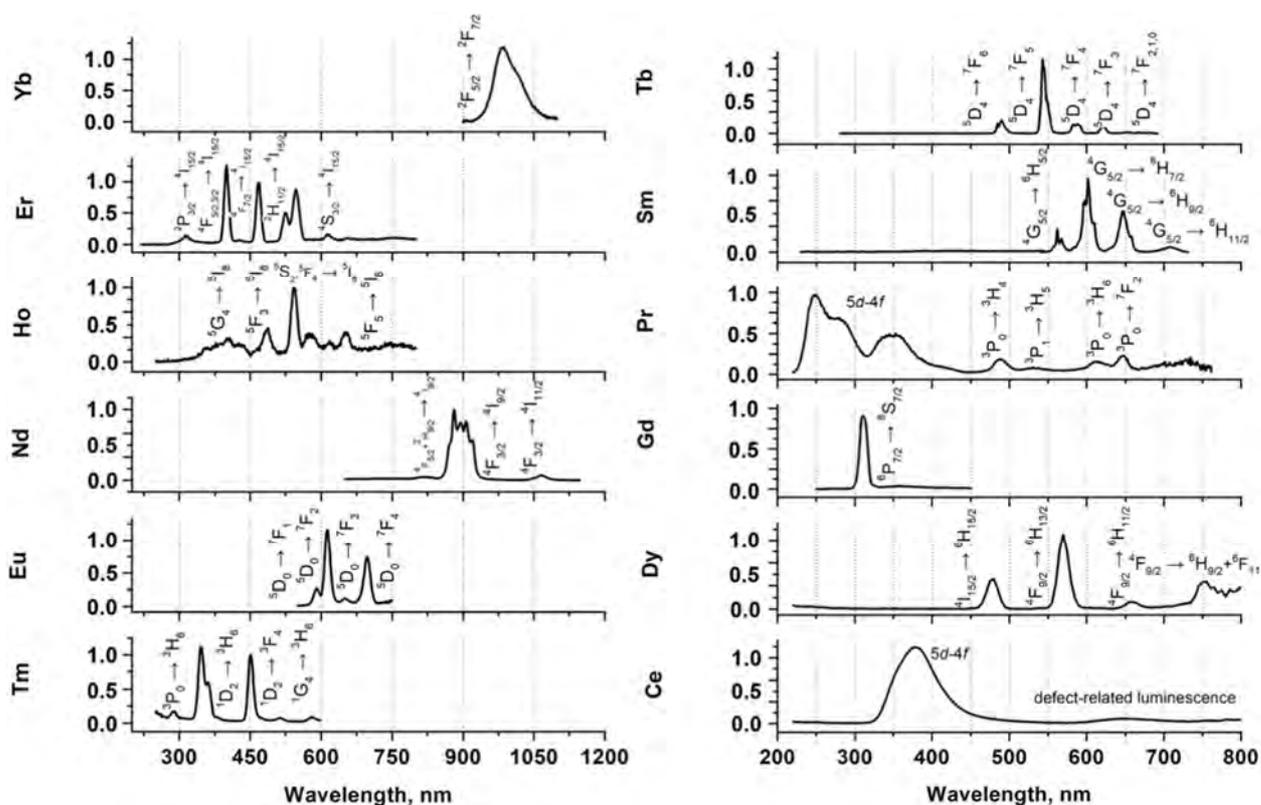


Рис. 146. Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 156 \text{ nm}$).

На спектре ФЛ фосфата $\text{Ca}_8\text{ZnLu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается широкая неэлементарная полоса при 380 нм, которая сопровождается плечом в коротковолновой области при ~280 нм (Рис. 147б). По характерному спектру возбуждения (Рис. 147а) было определено, что полоса при 380 нм связана с эмиссией ионов Ce^{3+} , которые попали в образец в процессе синтеза в виде примеси (или, по-видимому, исходный реактив Lu_2O_3 был загрязнен данными ионами). Эта полоса может быть избирательно возбуждена в области оптической прозрачности фосфата, в отличие от полосы при 280 нм. Полоса при 280 нм возбуждается только в ВУФ-области при низких температурах порядка 6 К, что позволяет определить ее как собственное излучение экситонов, автолокализованных на PO_4^{3-} группах (Рис. 147б в сравнении с Рис. 146). Длинноволновой край в спектре возбуждения данной полосы соответствует области края фундаментального поглощения. Первый пик возбуждения этой полосы наблюдается при 7.94 эВ (156 нм), и определяет энергию создания экситонов, т. е. $E_{\text{ex}} = 7.94 \text{ эВ}$. Этот же пик наблюдается и в спектрах возбуждения всех других исследованных соединений (Рис. 148). Наличие данной полосы в спектрах ВФЛ большинства фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ указывает на перенос энергии от матрицы к ионам R^{3+} .

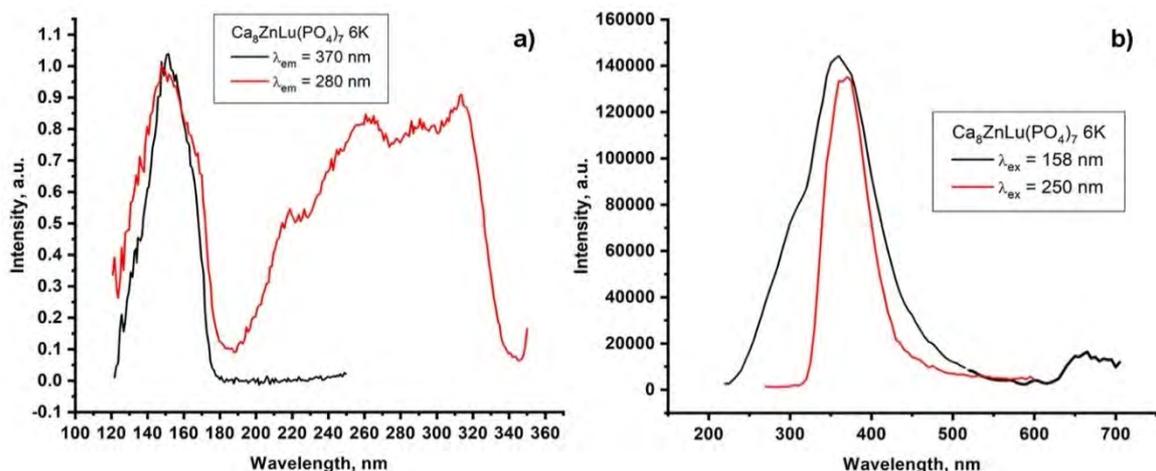


Рис. 147. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) $\text{Ca}_8\text{ZnLu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{em}} = 370$ и 280 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ и 158 нм) при 6 К. Спектры ВФЛ и ФЛ примеси иона Ce^{3+} в образце показаны красной линией.

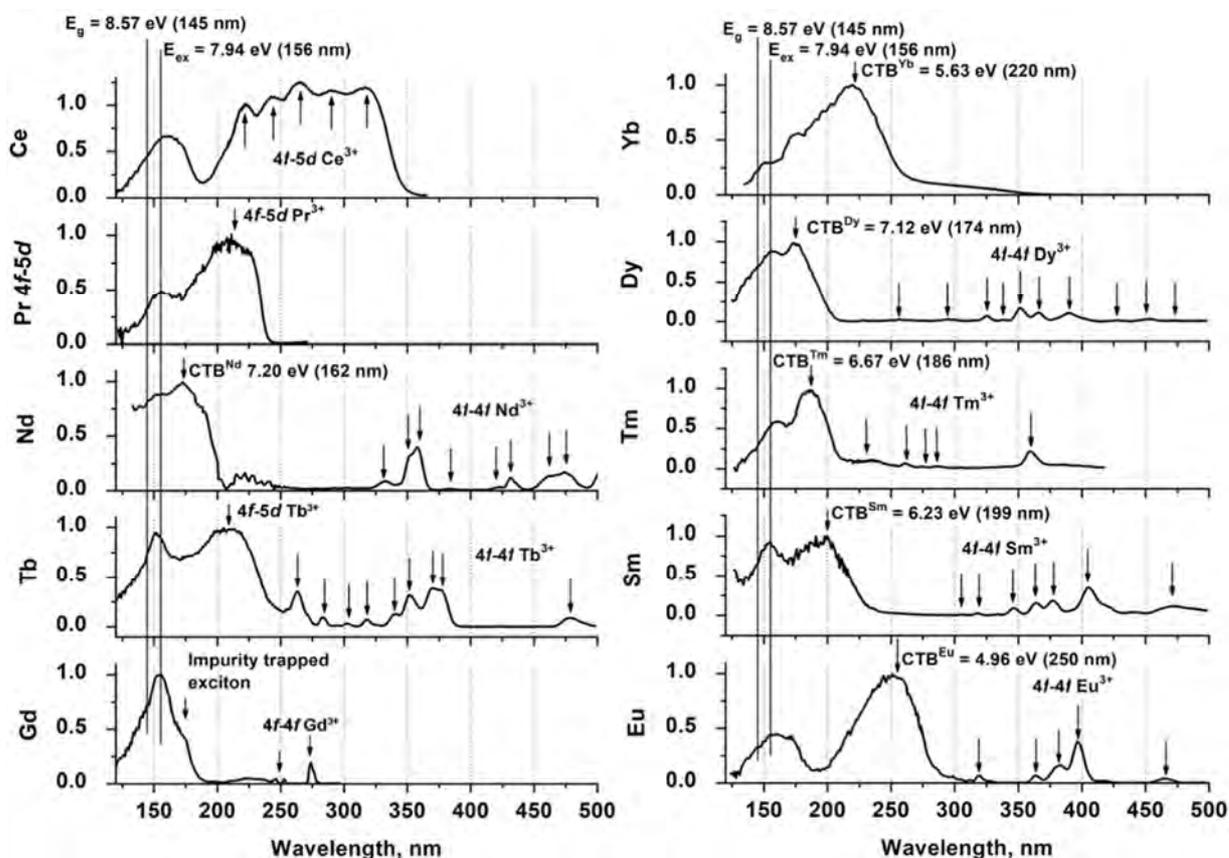


Рис. 148. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $\text{R}^{3+} = \text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 380$ нм), Pr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 280$ нм), Nd^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 1060$ нм), Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 545$ нм), Gd^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 310$ нм), Yb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 980$ нм), Dy^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 570$ нм), Tm ($\lambda_{\text{em}} = 451$ нм), Sm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 600$ нм), Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 620$ нм). Все измерения проведены при комнатной температуре.

Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ при комнатной температуре приведены на Рис. 148. Данные о положении полос возбуждения и их сопоставление с переходами представлены в Таблице П16. На основе анализа спектров ВФЛ и методики, описанной в классической работе П. Доренбоса (P. Dorenbos) [332], построена энергетическая схема, определяющая

положение энергетических уровней 4f ионов R^{3+} , 5d R^{3+} и 4f R^{2+} относительно валентной зоны (VB – valence band) и зоны проводимости (CB – conduction band).

Фундаментальная полоса поглощения фосфатов, связанная с созданием экситонов $E_{ex} = 7.94$ эВ, определена по спектрам ВФЛ в ВУФ-диапазоне (Рис. 135). Величину ширины запрещенной зоны E_g (E_{gap}) определяли по формуле [332]

$$E_g = 1.08 * E_{ex}, \text{ откуда } E_g = 1.08 * 7.94 = 8.57 \text{ эВ.}$$

Определив нулевое значение энергии по потолку валентной зоны v , так называемой, модели энергии связи, отнесенная к матрице (host referred binding energy – HRBE) $E_{VB} = 0$, было получено значение дна зоны проводимости (E_{CT}). Таким образом, $E_{CT} = E_{VB} + E_g = 0 + 8.57 = 8.57$ эВ.

Далее, было установлено положение полосы с переносом заряда (CTB) – 4.96 эВ, которая соответствует электронным переходам с потолка валентной зоны на основной уровень 4f Ln^{2+} для $Ln^{3+} = Eu^{3+}$ (Рис. 148). Согласно схеме, предложенной в [332] данные о положении CTB для одного из ионов R^{3+} в рассматриваемой матрице, позволяют определить положение полос аналогичной природы для всего остального ряда Ln^{3+} . Используя данные из [332] (колонка 3, Таблица 27) были рассчитаны значения основных уровней $E(4f Ln^{2+})$ относительно $E(4f Eu^{2+})$ (колонка 4, Таблица 27).

Таблица 27. Экспериментальные и теоретические параметры, используемые для построения энергетической схемы уровней основных состояний 4f Ln^{3+} , 5d Ln^{3+} и 4f Ln^{2+} . Все значения даны в эВ, значение нуля определено в потолке валентной зоны.

Ln	CTB ^{Ln}	E(4f Eu ²⁺) – E(4f Ln ²⁺) [332]	E(4f Eu ³⁺) – E(4f Ln ³⁺) [332]	E(4f Ln ³⁺) (Calc.)	E(5d Ln ³⁺) – E(4f Ln ³⁺)	E(4f Ln ³⁺)	E(5d Ce ³⁺) – E(5d Ln ³⁺) [333]	E(5d Ln ³⁺) (Calc.)
La		5.61	10.57					
Ce		4.13	9.09	5.24	3.405	3.91	7.315	0
Pr		2.87	7.83	3.39	1.555	5.74	7.295	-0.05
Nd	7.20	2.52	7.48	1.90	0.065			-0.06
Pm		2.34	7.3	1.46	-0.375			-0.07
Sm	6.23	1.25	6.21	1.27	-0.565			-0.06
Eu	4.96	0	4.96	0	-1.835			-0.06
Gd		4.56	9.52	-1.34	-3.175			-0.05
Tb		3.21	8.17	3.57	1.735	5.58	7.315	-0.05
Dy	7.12	2.27	7.23	2.15	0.315			0.07
Ho		2.00	6.96	1.05	-0.785			0.18
Er		2.58	7.54	1.12	-0.715			0.26
Tm	6.67	1.72	6.68	1.28	-0.555			0.35
Yb	5.63	0.43	5.39	0.236	-1.599			0.43
Lu				-1.01	-2.845			0.52

Анализ спектров ВФЛ показал, что полосы СТВ наблюдаются для $Ln^{3+} = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb$ (колонка 2, Таблица 27). Видно хорошее совпадение между рассчитанными и экспериментальными значениями. Для других Ln^{3+} энергетическое положение полосы СТВ не было определено из-за перекрытия СТВ с экситонным пиком или с межзонными переходами, а также из-за низкой интенсивности сигнала (Ho, Er).

Анализ спектров ВФЛ в ВУФ-диапазоне для образцов с $Ln^{3+} = Pr, Tb$ (Рис. 148) показал, что в изучаемых фосфатах полосы межвалентного переноса заряда (intervalence charge transfer, IVCT, переход $4fLn^{3+} - \text{дно СВ}$), не наблюдаются. Это, скорее всего, связано с тем, что IVCT полосы перекрываются по положению с интенсивными полосами, связанными с $4f-5d$ переходами.

4.6.2. Люминесцентные свойства серий $Ca_{9-x}Zn_xR(PO_4)_7$

В главе ранее, посвященной люминесцентным свойствам фосфатов $Ca_8ZnR(PO_4)_7$, было показано, что ионы R_3E^{3+} демонстрируют наличие стандартных $4f-4f$ переходов. Отметим, что переходы достаточно интенсивны, так как ФЛ визуализируется. Проследим в данной главе, будет ли вносить вклад в ФЛ свойства изменяющаяся концентрация ионов Zn^{2+} , доказанная фазовая неоднородность при неизменной концентрации иона-активатора. В данном разделе будут рассмотрены серии $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$, $Ca_{9-x}Zn_xTb(PO_4)_7$.

На спектрах ВФЛ для $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ (Рис. 149) наблюдаются стандартные переходы ионов Eu^{3+} . Стоит отметить перераспределение интенсивности между полосой СТВ и внутрицентровым переходом ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ для образцов с $x = 0.5$ и 0.9 . Энергетическое положение полосы СТВ может быть рассчитано из эмпирического уравнения, предложенного С.К. Йоргенсеном (Jørgensen С.К.) [334]. Так, энергия перехода с переносом заряда СТВ для данного иона металла зависит, в основном, от ближайшего окружения этого иона и, в частности, от оптической электроотрицательности лиганда. Воспользовавшись этим уравнением:

$$E_{СТВ} = 30.000[\chi_{\text{опт}}(X) - \chi_{\text{uncorr}}(M)],$$

где $E_{СТВ}$ – энергия полосы СТВ (в см^{-1}), $\chi_{\text{опт}}(X)$ представляет собой оптическую электроотрицательность лиганда, $\chi_{\text{uncorr}}(M)$ – нескорректированная оптическая электроотрицательность металла. «Нескорректированный» означает, что не учитываются вклады энергии спинового взаимодействия и других параметров межэлектронного отталкивания, а также релятивистские эффекты. Для $\chi_{\text{опт}}(X)$ можно использовать значения электроотрицательности по Полингу, так, для кислородного окружения стоит принять значение $O^{2-}(3.5)$ [308], а $\chi_{\text{uncorr}}(M)$ – значение, которое должно быть определено эмпирически из наблюдаемых энергий переноса заряда. Для Eu^{3+} , согласно [335], можно принять значение $\chi_{\text{uncorr}}(Eu)$ равное 2.0. Тогда вычисленное энергетическое положение

полосы СТВ для кислородного окружения составит $45\,000\text{ см}^{-1}$ или 220 нм , что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рис. 149).

Стоит отметить некоторое смещение максимума полосы СТВ в серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 149). При введении ионов Zn^{2+} наблюдается смещение в область больших длин волн, т. е. меньших энергий. Данная тенденция была отмечена в классических работах Ж. Блассе (G. Blasse) [336], что при увеличении КЧ или среднего расстояния от окружения до центрального атома (Eu^{3+}) энергия СТВ снижается, также описанное в работах П. Доренбоса (P. Dorenbos) [307]. Действительно, координационное окружение для Eu^{3+} в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ в полиэдре $M3$ характеризуется 9-ти (7+2) координированными кислородами, и энергетическое положение сдвигается в стороны больших длин волн (Рис. 149).

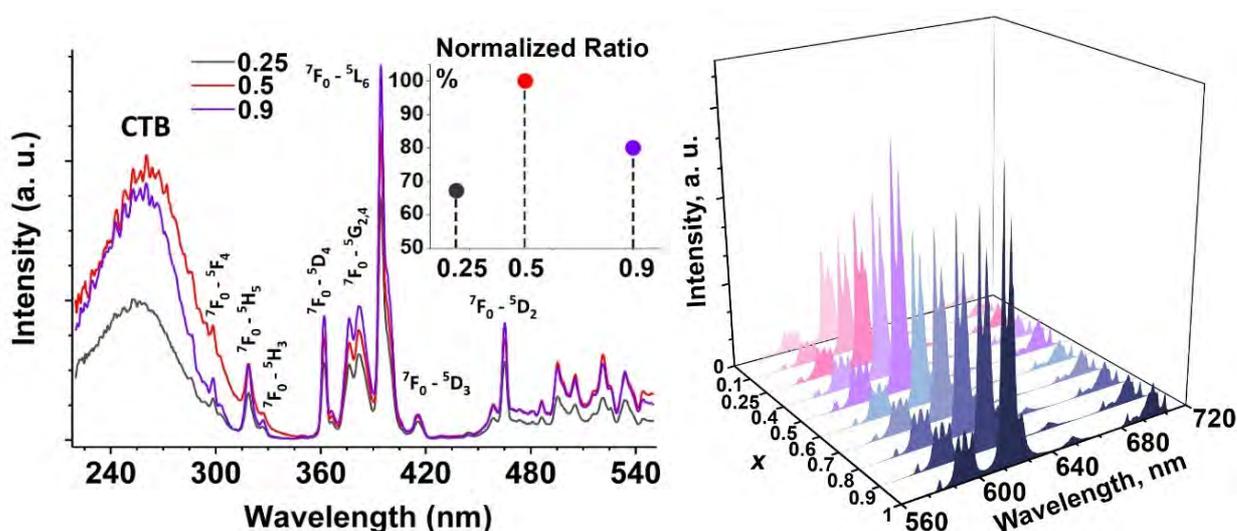


Рис. 149. Спектры ВФЛ (слева, $\lambda_{em} = 614\text{ нм}$) и ФЛ (справа, $\lambda_{ex} = 395\text{ нм}$) серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

На спектрах ФЛ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдаются характерные полосы свечения ионов Eu^{3+} при 579, 590, 615, 650 и 690 нм, соотносящиеся с переходами ${}^5D_0 - {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$, соответственно). Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации ионов Zn^{2+} варьируется нелинейно: в области I ($0 \leq x \leq 0.5$) наблюдается рост ФЛ до $x = 0.5$, далее в области II ($0.5 < x \leq 0.7$) наблюдается снижение, и далее в области III ($0.7 \leq x \leq 1$) вновь наблюдается увеличение интенсивности. На Рис. 150 приведены нормированные интегральные интенсивности переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, которые также отчетливо разбиваются на три региона.

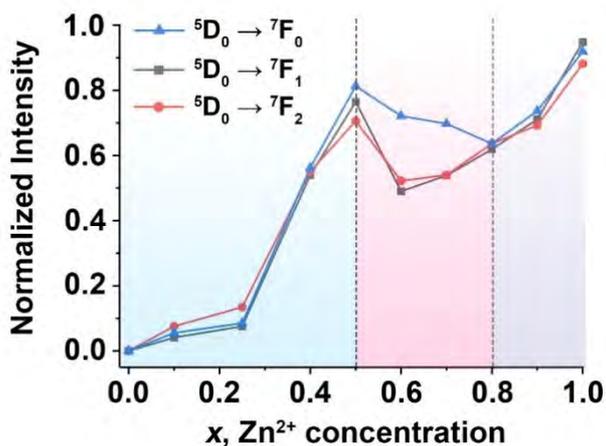


Рис. 150. Нормированная интегральная интенсивность ФЛ переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) иона Eu^{3+} от x , концентрации ионов Zn^{2+} , в $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

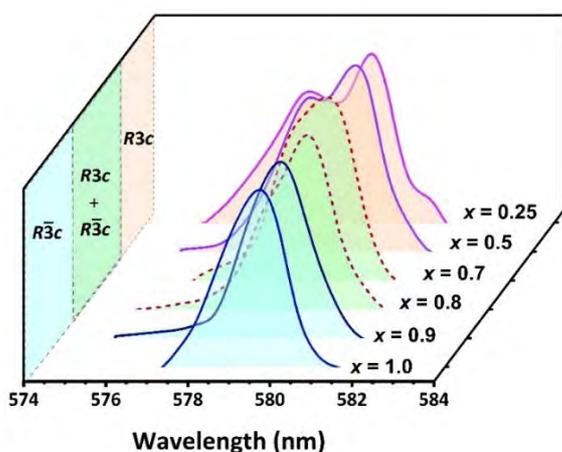


Рис. 151. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ на спектре ФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

Проанализируем переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в спектрах ФЛ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ для получения информации о количестве неэквивалентных окружений иона Eu^{3+} в структуре (Рис. 151). По спектрам можно выделить три области составов с близкими профилями спектров. Для $\text{Ca}_{8.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{8.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ присутствует три полосы. Поскольку спектры для $0 \leq x \leq 0.5$ идентичны, ионы Eu^{3+} занимают $M1$ (средний пик), $M2$ (правый пик) и $M3$ (левый пик), как это было показано в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R3c$) [261], и соответствует средней длине связи в полиэдре. В спектрах ФЛ образцов $\text{Ca}_{8.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ имеется одна уширенная неэлементарная полоса, как и в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$). В этих структурах Eu^{3+} размещается в двух позициях $M1$ и $M3$, согласно уточнению. Полоса несимметрична (Рис. 151), и состоит из суперпозиции двух полос, соответствующих центрам люминесценции в этих 2-х позициях. Спектры образцов $x = 0.7$ и $x = 0.8$ (Рис. 151) представляют собой суперпозицию спектров двух фаз, и являются в виде плохо разрешенных несимметричных полос. Таким образом, анализ перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ также указывает на существование трех областей в твердом растворе $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Цветовые характеристики свечения ионов Eu^{3+} в $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (цветовые координаты (CIE) и цветовая чистота) приведены в Таблице 28. При увеличении концентрации ионов Zn^{2+} , цветовые координаты и цветовая чистота несколько меняются, и соответствуют красной области видимого спектра. Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ характеризуются высокими значениями квантовых выходов (QY) (более 50%), что почти в 2 раза больше по сравнению с коммерческим люминофором $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (29.5%), и QY растет при увеличении концентрации Zn^{2+} , от 47.6% до 65.1% (Таблица 28). Отметим более высокие значения QY для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

Таблица 28. Цветовые характеристики свечения и квантовые выходы (QY) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Zn^{2+} , концентрация	x	y	Цветовая чистота, %	QY, %
0	0.650	0.341	95	47.6
0.25	0.651	0.340	94	50.6
0.5	0.649	0.342	93	56.1
0.7	0.648	0.341	95	58.4
0.8	0.652	0.341	96	60.4
0.9	0.650	0.339	94	63.2
1	0.651	0.340	96	65.1

Объекты $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ будут рассмотрены в разделе со-допированных фосфатов, так как будет приводиться их сравнительный анализ.

4.7. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$

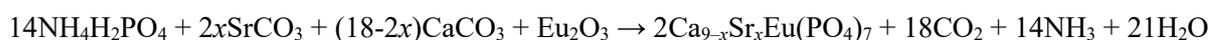
Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в настоящей работе будет представлена сериями $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$. Ранее [35] для серии $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_7$ при $0 \leq x \leq 8$ было показано существование твердого раствора со структурой β -ТСП, однако в области значений $6.5 \leq x \leq 8$ наблюдалось изменение ПГ на $R\bar{3}m$. В связи с этим, было сделано предположение о возможном изменении ПГ в серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, которое может быть дополнительно подтверждено с помощью метода люминесцентной спектроскопии. Для этих целей в качестве катиона РЗЭ был выбран Eu^{3+} , ввиду возможности его использования, как люминесцентной пробы.

Синтез

Твердые растворы $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ были получены методом твердофазного синтеза из соответствующих навесок исходных реагентов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х.ч.), SrCO_3 (х.ч.), CaCO_3 (х.ч.), Eu_2O_3 (х.ч.). Так как в качестве источника фосфора использовался $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ первоначальный нагрев реакционной смеси проводили медленно и последовательно во избежание неконтролируемого выделения газообразных продуктов синтеза. Синтез может быть представлен следующей схемой:

- 500°C (выход на температуру 10 ч, выдержка 10 ч),
- 1100°C (выход на температуру 10 ч, выдержка 10 ч)
- 1150°C (выход на температуру 6 ч, выдержка 50 ч, с промежуточными гомогенизациями каждые 24 ч).

В работе [35] в качестве исходных реагентов были использованы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, и схема синтеза несколько отличалась от [35]. Ниже приведено уравнение реакции в общем виде:



4.7.1. Исследование методом рентгеновской дифракции

На Рис. 152 изображены дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$. Все рефлексы на дифрактограммах соотносятся с рефлексами для карточки β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 №70-2065); рефлексов, которые могут быть соотнесены с фазой $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 №85-502) со структурой пальмиерит не наблюдается. Таким образом, в области значений x : $0 \leq x \leq 1$ возможно произвести изоморфное замещение, с условием сохранения структурного типа. Рефлексы на дифрактограммах сдвигаются незначительно (Рис. 152). Для серии твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается аналогичное поведение (Рис.

153) при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$: в пределах замещения $0 \leq x \leq 1$ происходит формирование веществ со структурой β -ТСП, примесных рефлексов фазы пальмиерита не обнаружено.

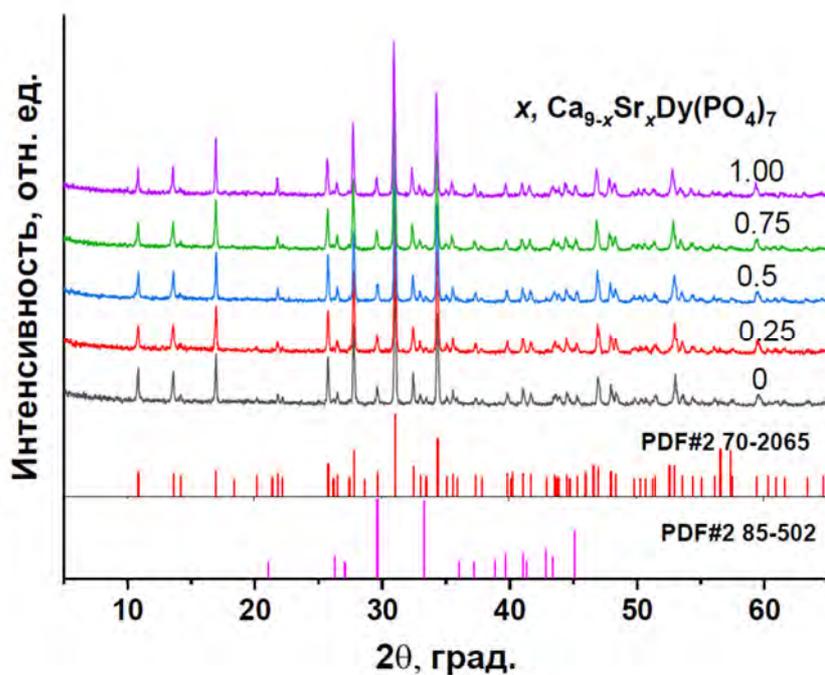


Рис. 152. Дифрактограммы $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$; $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ и положения брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 70-2065) и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 85-502).

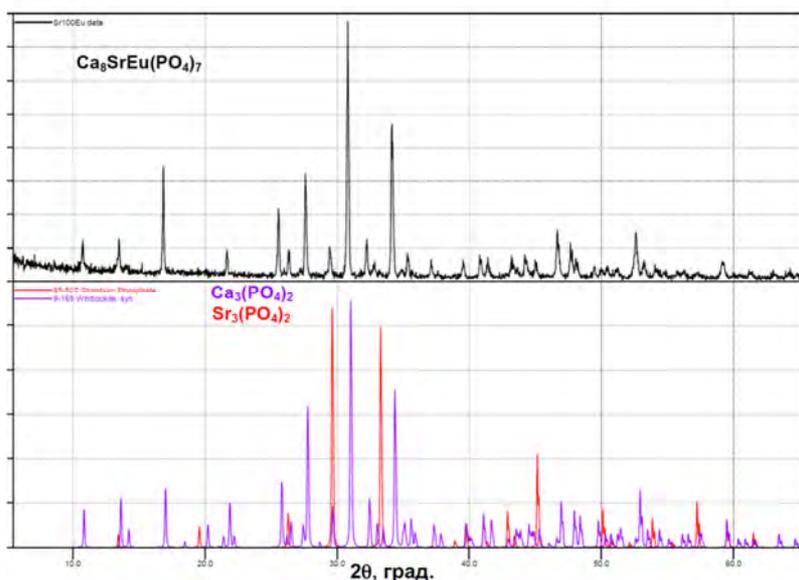


Рис. 153. Дифрактограммы $\text{Ca}_8\text{SrEu}(\text{PO}_4)_7$, а также $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 70-2065) и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 85-502).

Уточненные значения параметров элементарных ячеек при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_xR(\text{PO}_4)_7$, ($R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) приведены в Таблице 29. По мере замещения на катионы Sr^{2+} наблюдается монотонный рост данных характеристик, что согласуется с большим ионным радиусом Sr^{2+} ($r_{\text{VIII}} = 1.26 \text{ \AA}$) по сравнению с Ca^{2+} ($r_{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$).

Таблица 29. Параметры a , c и объемы V элементарных ячеек для твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, ($\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+}).

$\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_xEu(\text{PO}_4)_7$			
x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	10.428(1)	37.392(3)	3521.5(8)
0.25	10.436(3)	37.439(5)	3531.5(7)
0.50	10.443(8)	37.482(3)	3540.6(7)
0.75	10.457(7)	37.542(5)	3555.7(6)
1.00	10.465(2)	37.577(8)	3564.0(5)
$\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_xDy(\text{PO}_4)_7$			
0	10.421(3)	37.340(1)	3512.0(2)
0.25	10.426(6)	37.369(1)	3518.3(3)
0.50	10.436(6)	37.408(9)	3528.8(2)
0.75	10.444(5)	37.450(9)	3538.1(9)
1.00	10.453(1)	37.505(3)	3549.1(8)

Так как в области значений $0 \leq x \leq 1$ и при повышении x , например, до 1.1 не было достигнуто насыщения структуры ионами Sr^{2+} , что согласуется с положениями работы [35], было решено продолжить введение ионов Sr^{2+} в структуру β -ТСП до значений $x = 9$, т. е. до получения фосфата с гипотетической формулой $\text{Sr}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Дифрактограммы приведены на Рис. 154.

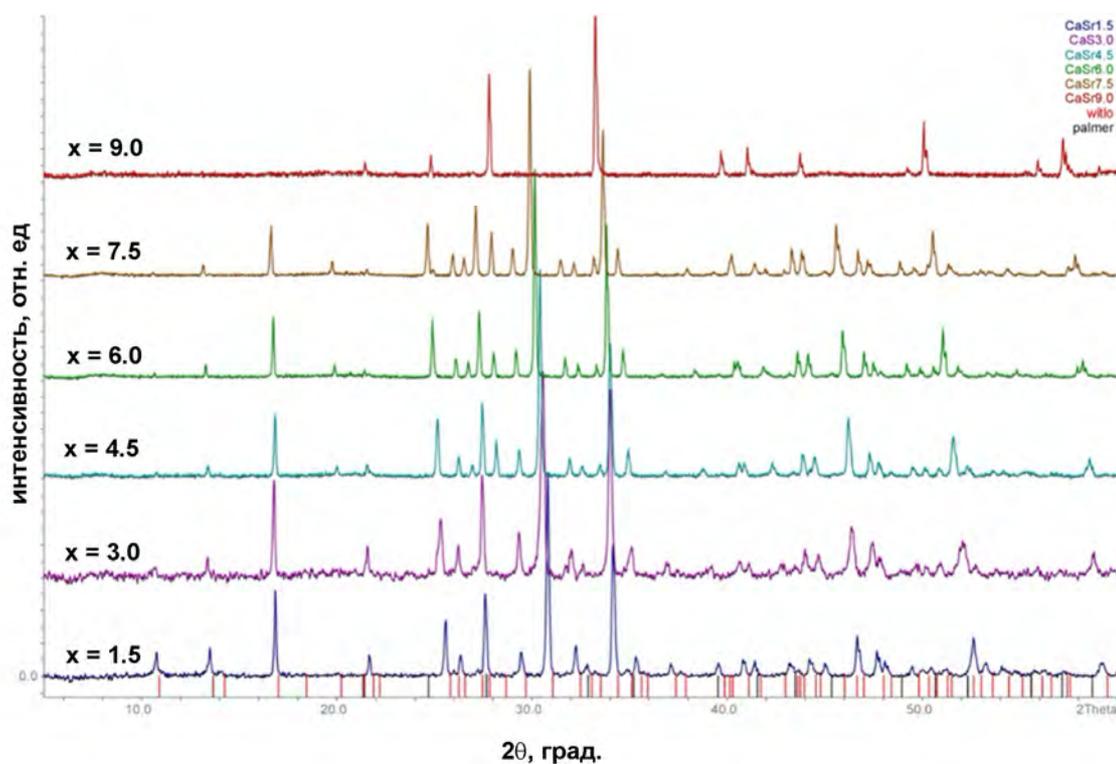


Рис. 154. Дифрактограммы серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_xEu(\text{PO}_4)_7$ при $1.5 \leq x \leq 9$.

Из анализа дифрактограмм серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ можно отметить, что соединения с $x = 1.5$ и $x = 3.0$ кристаллизуются в структурном типе β -ТСП, и рефлексов, отвечающих примесным фазам не обнаружено. Предельный состав в серии при $x = 9.0$ соответствует только структуре пальмиерита $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. В $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ с $4.5 \leq x \leq 7.5$ присутствуют рефлексы, отвечающие смеси фаз β -ТСП и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, что говорит о существовании двухфазной области. Таким образом, по сравнению с двойным фосфатом $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_7$ серия твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ сильно ограничена, с насыщением при $x = 3.0$. Однако основной рефлекс (0 2 10) смещается в сторону меньших углов, что говорит о некотором дальнейшем замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$, однако определение точной границы замещения затруднено ввиду присутствия смеси фаз. Параметры элементарных ячеек, рассчитанные методом Ле-Бейля, приведены в Таблице 30. Вывод о ПГ был сделан основании данных ГВГ, для образца с $x = 9.0$ наблюдалось полное отсутствие сигнала ГВГ.

Таблица 30. Параметры a , c и объем V элементарной ячейки, значения сигнала ГВГ и ПГ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 9$.

x	a , Å	c , Å	V , Å ³	ПГ	Структурный тип
0	10.430(1)	37.387(3)	3522.67(9)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.5	10.465(2)	37.58(3)	3564.2(1)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
3	10.513(4)	38.14(5)	3607.9(3)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
4.5	10.519(2)	38.16(8)	3609.3(8)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	-	-	-	$R\bar{3}m$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$
6	10.523(3)	38.19(7)	3610.2(10)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	-	-	-	$R\bar{3}m$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$
7.5	10.528(7)	38.21(5)	3611.1(11)	R3c	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
	5.365(6)	19.79(7)	491.5(8)	$R\bar{3}m$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$
9	5.371(1)	19.85(6)	495.7(2)	$R\bar{3}m$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

Расчеты параметров элементарной ячейки производились только для однофазных образцов ($x = 1.5$ и $x = 3.0$), для двухфазной области ($x = 4.5$ и $x = 6.0$) – производились только для фаз со структурой β -ТСП. Корректный расчет в двухфазной области для фаз со структурой пальмерит $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ удалось произвести только для $x = 7.5$ и $x = 9$, ввиду малой интенсивности рефлексов. Данные для элементарной ячейки $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0$ (т. е. $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$) были получены в ранее изученных сериях и согласуются с работой [261]. Можно сделать вывод, что серия $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ существует в области $0 \leq x \leq 3.0$, с дальнейшим образованием двухфазной области. Такая ограниченность изоморфной емкости связана с различным заселением кристаллографических позиций: при одновременном проведении замещений $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \square$, формируется вакансия в позиции $M4$, что ограничивает возможность заселения данной позиции достаточно крупными катионами Sr^{2+} , и происходит конкуренция за заселение позиций $M1$ – $M3$ структуры тремя типами катионов. В двойном фосфате $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_7$ имеется возможность для размещения Sr^{2+} в $M4$, которая является наиболее подходящей для Sr^{2+}

среди позиций структуры β -ТСП. В $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ катионы Sr^{2+} размещаются в $M1$ – $M3$ совместно с Ca^{2+} с границей насыщения при $x = 3$. Следует отметить, что в сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Mg}^{2+}$ или Zn^{2+} предел формирования твердых растворов находится при $x = 1$, что связано с малым ионным радиусом данных катионов, их размещением в октаэдрической позиции $M5$, и отсутствием возможности их заселения в позиции $M1$ – $M3$.

4.7.2. Люминесцентные свойства фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$

Для твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{Dy}^{3+}$, Eu^{3+} было изучено поведение люминесцентных свойств при введении Sr^{2+} . При возбуждении внутрицентровых переходов иона Dy^{3+} наблюдается характерное присутствие эмиссионных полос (Рис. 155), соответствующих переходам с возбужденного уровня ${}^4\text{F}_{9/2}$ на термы основного уровня ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, при 480, 572, 660, 755 нм, соответственно. Наиболее интенсивный переход ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, который является ЭД и гиперчувствительным. Однако серьезной концентрационной зависимости от количества вводимых ионов Sr^{2+} не наблюдается – интегральная интенсивность изменяется лишь в пределах 5% (Рис. 155).

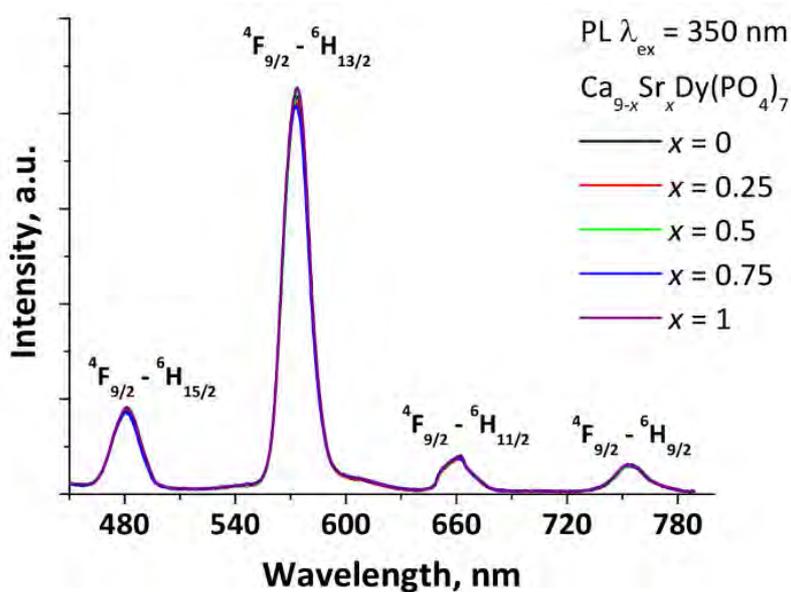


Рис. 155. Спектры ФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

Аналогичное концентрационное поведение интегральной интенсивности ФЛ было установлено для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 156): значительного изменения не наблюдалось. Однако, в данной серии установлено присутствие концентрационного тушения и снижение общей интенсивности фотолюминесценции. Такое поведение ФЛ свойств связано с тем, что ионы Eu^{3+} и Sr^{2+} занимают одни и те же кристаллографические позиции, расстояния между центрами снижается, и, тем самым, вызывается эффект тушения.

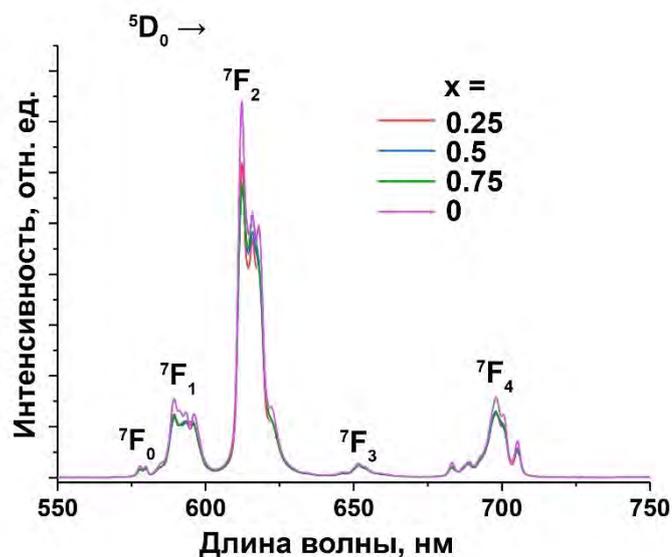


Рис. 156. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

4.8. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ в настоящем разделе будет представлена серией $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, где $R = \text{PЗЭ}$, а так же серией $\text{Ca}_{9-x}\text{Cd}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Синтез проводили по методике, описанной в разделе 3.2.

4.8.1. Исследование $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ методом рентгеновской дифракции

Фазовый состав синтезированных образцов состава $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ был проверен методом РФА. На Рис. 157 приведен фрагмент дифрактограммы $\text{Ca}_8\text{CdPr}(\text{PO}_4)_7$. Число рефлексов и их положение соответствует структуре β -ТСП, посторонних фаз не было обнаружено, некоторое смещение рефлексов обусловлено разницей в ионных радиусов между кальцием и кадмием. Все соединения $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{PЗЭ}$, за исключением Tm – Lu) являются однофазными. В серии экспериментов $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ с $R^{3+} = \text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} , Lu^{3+} не удалось получить однофазные образцы также при модификации методики синтеза. Было проведено: повторный синтез, увеличение времени отжига, повышение/понижение температуры синтеза. Однако, это не привело к получению однофазных соединений, на основании чего был сделан вывод о невозможности их получения в указанной стехиометрии. На Рис. 158 приведены фрагменты дифрактограмм фосфатов $R^{3+} = \text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} , Lu^{3+} . Помимо основной фазы со структурой β -ТСП присутствуют фазы соответствующих фосфатов LuPO_4 , YbPO_4 или TmPO_4 . Образование примесной фазы может быть связано с некоторыми структурными затруднениями. В сериях $\text{Ca}_8\text{MR}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+}) катионы M^{2+} с малым ионным радиусом, заселяют только позицию $M5$, а ионы PЗЭ располагаются в позициях $M1$ и $M3$, что наблюдалось, например, в $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$. Элементы конца ряда PЗЭ имеют достаточно малый радиус ввиду

лантаноидного сжатия электронных слоев ($r_{VIII}(Tm^{3+}) = 0.994 \text{ \AA}$, $r_{VIII}(Yb^{3+}) = 0.985 \text{ \AA}$, $r_{VIII}(Lu^{3+}) = 0.977 \text{ \AA}$ [337]), и в работах [93,258], было установлено, что ионы РЗЭ в $Ca_9R(PO_4)_7$ могут частично заселять позицию $M5$. Помимо этого, ионный радиус Cd^{2+} $r_{VIII}(Cd^{2+}) = 0.95 \text{ \AA}$, что близко к значениям ионных радиусов перечисленных выше ионов РЗЭ, и, вероятно, может происходить конкуренция в заселении позиций $M5$. Именно этот факт, по-видимому, и обуславливает образование примесей. Кроме того, в образце $Ca_8CdEu(PO_4)_7$ присутствовали дополнительные рефлексы от примеси $Cd_2P_2O_7$, которая была идентифицирована на рентгенограмме, полученной с использованием синхротронного излучения (см. далее). Наличие примесных рефлексов показывает, что катионы Cd^{2+} также не полностью встраиваются в структуру типа $\beta-Ca_3(PO_4)_2$.

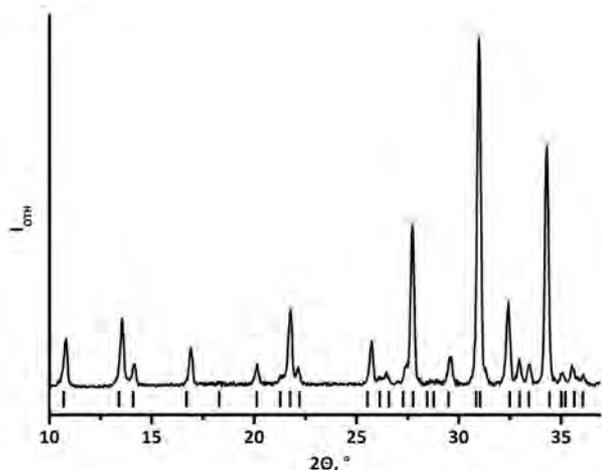


Рис. 157. Фрагмент дифрактограммы $Ca_8CdPr(PO_4)_7$. Штрихами указано положение Брегговских рефлексов для $Ca_9Y(PO_4)_7$ [ICDD № 46-402].

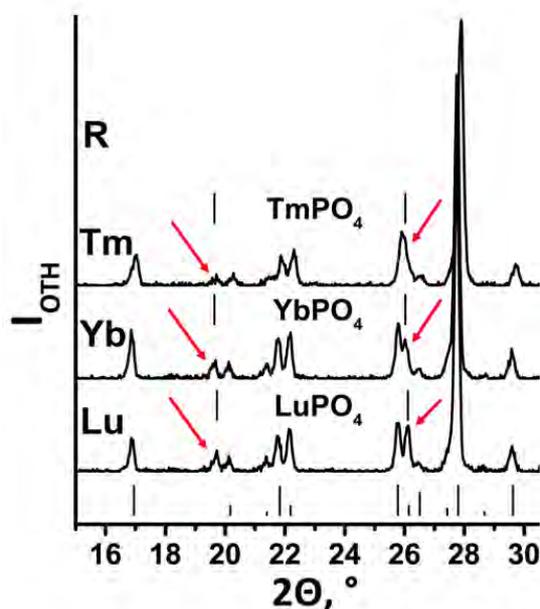


Рис. 158. Фрагменты дифрактограмм $Ca_8CdR(PO_4)_7$, где $R^{3+} = Tm^{3+}-Lu^{3+}$. Штрихами указано положение Брегговских рефлексов для $Ca_9Y(PO_4)_7$ [ICDD № 46-402], стрелками и штрихами – примесные фазы фосфатов $LuPO_4$, $YbPO_4$, $TmPO_4$.

Исследования были продолжены с однофазными образцами $Ca_8CdR(PO_4)_7$, $R^{3+} = La^{3+} - Er^{3+}$, определены параметры элементарных ячеек (Таблице 31 и Рис. 159). Для некоторых фосфатов $Ca_8CdR(PO_4)_7$ методом атомно-эмиссионной спектроскопии был определен химический состав (Таблица 32), что подтверждает, близость химического состава полученных фаз к стехиометрически заложенному.

Таблица 31. Параметры элементарной ячейки для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ca}_8\text{CdLa}(\text{PO}_4)_7$	10.4590(4)	37.422(2)	3545.2(3)
$\text{Ca}_8\text{CdCe}(\text{PO}_4)_7$	10.4527(6)	37.409(2)	3539.8(4)
$\text{Ca}_8\text{CdPr}(\text{PO}_4)_7$	10.4409(2)	37.367(1)	3527.3(1)
$\text{Ca}_8\text{CdNd}(\text{PO}_4)_7$	10.4383(2)	37.363(1)	3525.6(2)
$\text{Ca}_8\text{CdSm}(\text{PO}_4)_7$	10.4326(2)	37.306(1)	3516.4(1)
$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$	10.4254(2)	37.297(1)	3519.0(1)
$\text{Ca}_8\text{CdGd}(\text{PO}_4)_7$	10.4267(8)	37.280(3)	3510.0(5)
$\text{Ca}_8\text{CdTb}(\text{PO}_4)_7$	10.4227(1)	37.238(1)	3503.3(1)
$\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$	10.4192(1)	37.209(1)	3498.2(1)
$\text{Ca}_8\text{CdHo}(\text{PO}_4)_7$	10.4134(2)	37.189(1)	3492.4(1)
$\text{Ca}_8\text{CdEr}(\text{PO}_4)_7$	10.4131(3)	37.162(2)	3487.8(3)

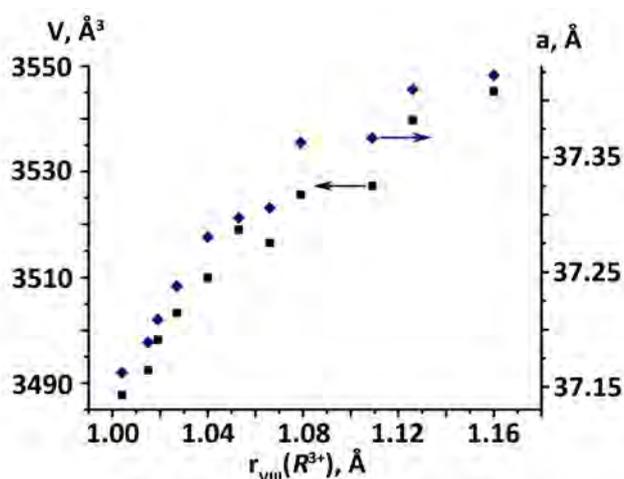


Рис. 159. Параметры c и объемы V элементарных ячеек $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.

Таблица 32. Химический состав для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

Образец	Содержание Ca, атом.%	Содержание Cd, атом.%	Содержание R, атом.%
$\text{Ca}_8\text{CdLa}(\text{PO}_4)_7$	8.09±0.20	0.98±0.02	0.96±0.02
$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$	7.89±0.20	0.94±0.02	1.12±0.03
$\text{Ca}_8\text{CdEr}(\text{PO}_4)_7$	7.88±0.20	0.89±0.02	1.16±0.03

4.8.2. Фазовые переходы в $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$

Исследование нелинейно-оптических свойств проводили на порошках методом ГВГ, результаты приведены Таблице 33. Фосфаты $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ с $R = \text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, проявляют нелинейно-оптические свойства, при этом образцы с $R^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ показывают достаточно большие для фосфатов со структурой β -ТСП значения сигнала ГВГ – до 1.5 единиц кварцевого эталона. Типичная зависимость интенсивности сигнала ГВГ от температуры приведена на Рис. 160. Однако для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, начиная с $R^{3+} = \text{Sm}^{3+} - \text{Er}^{3+}$,

наблюдается сигнал ГВГ, близкий к чувствительности метода, что свидетельствует об отсутствии нелинейно-оптической активности и, следовательно, ЦС строения данных образцов.

Таблица 33. Значения температур фазовых переходов (T_c , диэлектрическая спектроскопия), энергии активации E_a , проводимости σ_{900} , сигнала ГВГ для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$.

Образец	T_c^+ , К	T_c^- , К	E_a , объем, эВ	E_a , зер.гр., эВ	σ_{900} , S/см	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$
$\text{Ca}_8\text{CdLa}(\text{PO}_4)_7$	865	855	1.06	1.89	$4.01 \cdot 10^{-6}$	1.5
$\text{Ca}_8\text{CdCe}(\text{PO}_4)_7$	853	838	0.84	1.54	$4.89 \cdot 10^{-6}$	0.9
$\text{Ca}_8\text{CdPr}(\text{PO}_4)_7$	853	838	0.95	1.66	$2.13 \cdot 10^{-6}$	0.3
$\text{Ca}_8\text{CdNd}(\text{PO}_4)_7$	855	840	1.25	1.66	$7.58 \cdot 10^{-7}$	0.15
$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$	855	840	1.35	1.76	$3.08 \cdot 10^{-7}$	0.05
$\text{Ca}_8\text{CdGd}(\text{PO}_4)_7$	865	845	1.40	1.77	$3.01 \cdot 10^{-7}$	0.1
$\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$	866	850	1.50	1.85	$2.03 \cdot 10^{-7}$	0.02

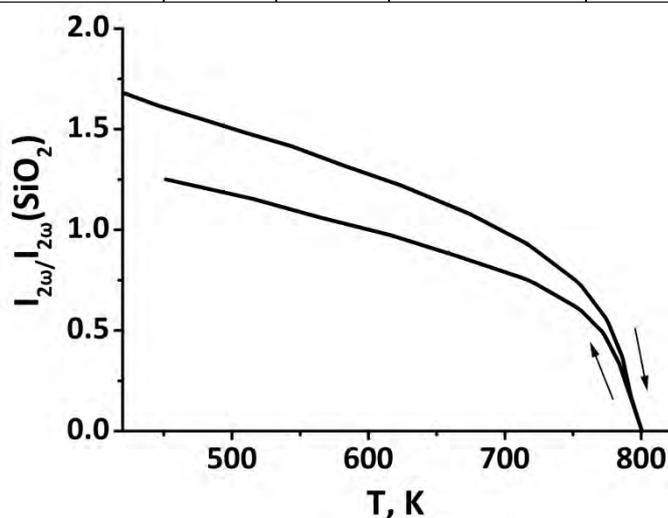


Рис. 160. Температурная зависимость сигнала ГВГ для $\text{Ca}_8\text{CdLa}(\text{PO}_4)_7$.

Температурные зависимости ϵ и $\tan \delta$ для фосфатов $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ разбиваются в серии на 2 группы, как и в случае с вышеописанными нелинейно-оптическими свойствами. Для соединений с $R^{3+} = \text{Nd}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ на температурной зависимости $\epsilon(T)$ (на примере $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$, Рис. 161) наблюдается отчетливый максимум. Этот максимум указывает на наличие ФП. Отсутствие максимума на температурной зависимости $\tan \delta$ (Рис. 162), предшествующего ФП, позволяет характеризовать его как антисегнетоэлектрик-параэлектрик с соответствующим изменением ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$, в полном соответствии с вышеописанными сериями фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$.

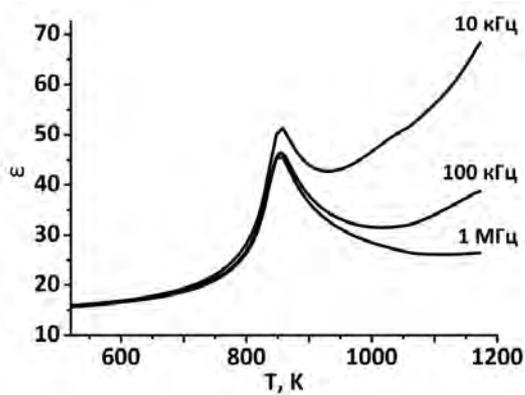


Рис. 161. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ для $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$.

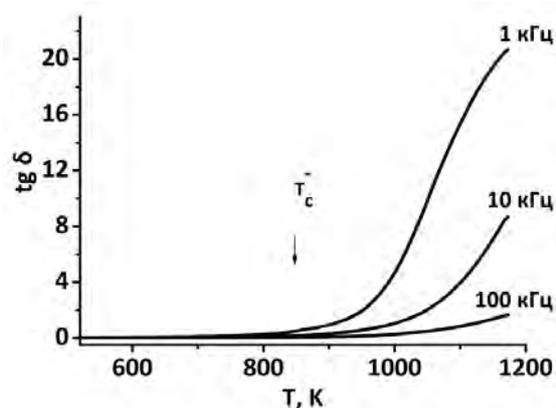


Рис. 162. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$.

Для фосфатов с РЗЭ из начала ряда $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ максимум на кривой зависимости $\varepsilon(T)$ размыт (Рис. 163), а на зависимости $\tan \delta(T)$ присутствует слабовыраженный максимум, предваряющий ФП (Рис. 164). Данные факты, в совокупности с результатами исследования методом ГВГ, позволяют предположить, что для соединений с $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ и, возможно, Nd^{3+} реализуется ФП сегнетоэлектрик-параэлектрик. Наличие размытого пика на кривой $\varepsilon(T)$ косвенно может свидетельствовать о том, что реализуется два последовательных, близких по температуре ФП по схеме $R3c \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$. Полученные данные говорят о том, в серии фосфатов $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается структурная негомогенность твердого раствора: фосфаты $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$ с РЗЭ начала ряда $\text{La}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ являются СЭ, в то время как конец ряда ($\text{Nd}^{3+} - \text{Er}^{3+}$) – АСЭ, а фосфаты с $\text{Tm}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ не образуются.

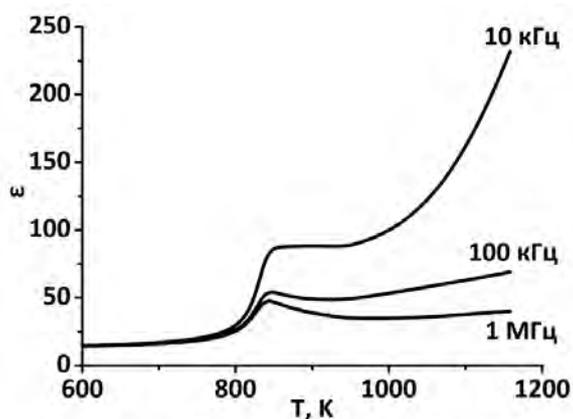


Рис. 163. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε для $\text{Ca}_8\text{CdCe}(\text{PO}_4)_7$.

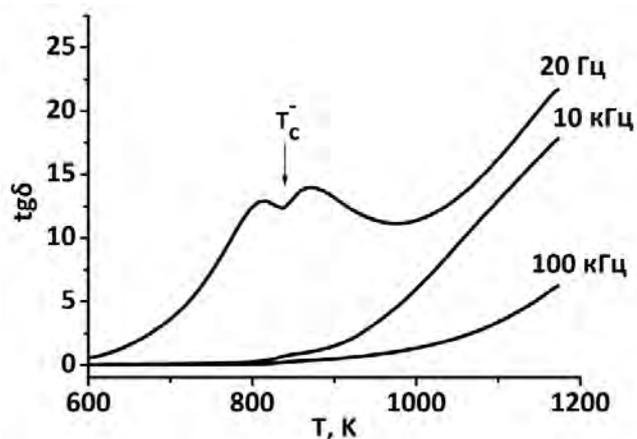


Рис. 164. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\tan \delta$ для $\text{Ca}_8\text{CdCe}(\text{PO}_4)_7$.

Для всех фосфатов $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, $R = \text{La}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ ФП наблюдается в области температур порядка 850 К (Таблица 33). Был проведен расчет величины энергии активации E_a , характеризующий потенциальный барьер, который должен преодолеть носитель заряда

(ион Ca^{2+}) для движения между кристаллографическими позициями в структуре β -ТСР. Наблюдаемый ФП относится к переходам первого рода, о чем свидетельствует наличие температурного гистерезиса физических величин в области перехода, например проводимости (Рис. 165) или ДСК (Рис. 166).

На кривых ДСК для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ наблюдаются тепловые эффекты ФП в температурном интервале, в соответствии с методом диэлектрической спектроскопии (Рис. 166). Данные эффекты воспроизводятся как в режиме нагрева, так и охлаждения. Данные о температурах ФП приведены в Таблице П17 приложения. Результаты определения температур ФП методом ДСК имеют хорошую сходимость с результатами, полученными методом диэлектрической спектроскопии.

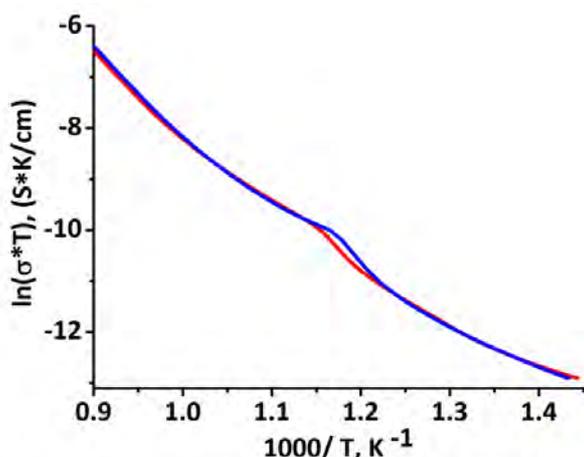


Рис. 165. Температурная зависимость проводимости для $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$ при частоте измерительного поля 10кГц. Красная линия – в цикле нагрева, синяя линия – в цикле охлаждения.

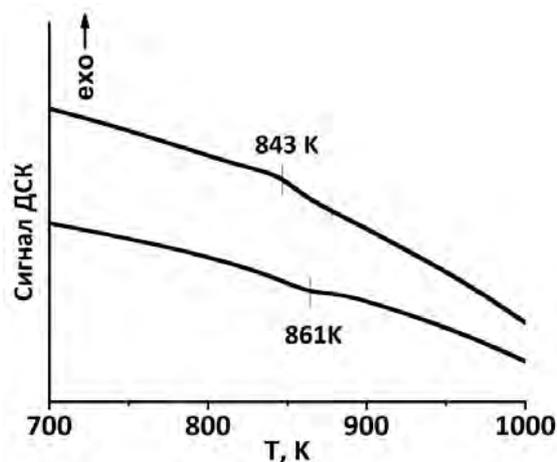


Рис. 166. Кривые ДСК для $\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$.

4.8.3. Кристаллические структуры $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$

Уточнение кристаллической структуры $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ проводилось по рентгенограммам с использованием синхротронных данных. Ввиду того, что в ряду фосфатов наблюдается неоднородность проявляемых свойств (сигнал ГВГ), были проанализированы две ПГ $R3c$ и $R\bar{3}c$ для подтверждения данных, полученных с помощью диэлектрической спектроскопии.

В качестве исходных моделей структур $R3c$ и $R\bar{3}c$ были взяты β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [9] и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ [257], соответственно. На первом этапе уточнения использовались f -кривые для Ca^{2+} (позиции M1–M5) и уточнялись все параметры в выбранной модели. В Таблице 34 перечислены результаты уточнения структур методом Ритвельда в обеих моделях. Модель с ПГ $R3c$ демонстрирует наихудшие факторы достоверности, а уточнение структуры

приводит к сильным отклонениям расстояний P–O в тетраэдрах PO₄ от значения суммы ионных радиусов, по сравнению с моделью $R\bar{3}c$. Таким образом, результаты структурного уточнения согласуются с результатами ГВГ (Таблица 33, значение сигнала на уроне фона), и вышеизложенными результатами для фосфатов Ca₈MgR(PO₄)₇ и Ca₈ZnR(PO₄)₇. В качестве корректной модели уточнения была выбрана ПГ $R\bar{3}c$.

Таблица 34. Некоторые кристаллографические данные для Ca₈CdEu(PO₄)₇ в моделях с ПГ $R3c$ и $R\bar{3}c$.

Пространственная группа	$R3c$	$R\bar{3}c$
R и R_w (%) для брегговских рефлексов (R_{all}/R_{obs})	7.71/7.71 и 5.43/5.34	3.64/3.55 и 4.46/4.44
R_p , R_{wp} ; R_{exp} (%)	2.72, 4.37, 0.96	2.59, 4.01, 0.96
Goodness of fit (ChiQ)	4.53	4.16
Некоторые кристаллографические данные		
$n_{f-Ca}M1$	1.245(1)	1.314(4)
$n_{f-Ca}M2$	1.235(7)	
$n_{f-Ca}M3$	1.102(8)	0.614(3)
$n_{f-Ca}M5$	2.045(1)	2.173(8)
P1–O1	1.480(6)	1.571(3)
P1–O2	1.826(1)	1.520(1)
P2–O3	1.619(1)	1.513(4)
P2–O4	1.495(2)	1.551(6)
P2–O5	1.618(5)	1.560(5)
P2–O6	1.447(1)	1.555(3)
P3–O7	1.420(9)	
P3–O8	1.623(15)	
P3–O9	1.675(13)	
P3–O10	1.429(10)	

Анализ заселенностей (Таблица 35, n_{f-Ca}) показывает, что катионы Eu³⁺ и Cd²⁺ распределены между позициями $M1$, $M3$ и $M5$ в структуре Ca₈CdEu(PO₄)₇. Заселенность позиции $M4$ ионами Ca²⁺ близка к 0 и указывает на локализацию в ней вакансии. Заселенность позиции $M5$ катионами Cd²⁺ меньше 1, что указывало на неполное заселение Cd²⁺ позиции $M5$. Уточнено количество катионов Ca²⁺ находится в позиции $M5$ ($M5 = nCd^{2+} + (1-n)Ca^{2+}$) (Таблица 35). На последнем этапе было уточнено распределение катионов Eu³⁺ по позициям $M1$ и $M3$ в структуре Ca₈CdEu(PO₄)₇ с учетом их кратности ($M1 - M3 = nCa^{2+} + (1-n)Eu^{3+}$) со стехиометрическими ограничениями на соотношение Eu/Ca. В результате состав был уточнен как Ca_{8.223}Cd_{0.777}Eu(PO₄)₇. Соотношение Ca:Cd:Eu (8.223:0.777:1.0) отличается от результатов ICP-AES (7.94:0.94:1.0) (Таблица 32) и SEM-EDX (8.19:0.92:1.0). Возможно, катионы Cd²⁺ также находятся в позициях $M1$ и $M3$ структуры Ca_{8.223}Cd_{0.777}Eu(PO₄)₇, так как ионный радиус Cd²⁺ очень близок к радиусу Ca²⁺; однако затруднительно найти оставшиеся 1.34 катиона Cd²⁺ (0.223×6 для Z = 6) в 72 позициях ($M1$

(36-кратная) и M3 (36-кратная)), которые также содержат гораздо более тяжелые катионы Eu^{3+} с помощью уточнения кристаллической структуры.

Таблица 35. Кристаллографические данные для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$.

Кристаллографические данные	
Формула	$\text{Ca}_{8.223}\text{Cd}_{0.777}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$
Formula weight (g)	1233.7
Температура (K)	273 K
Цвет	Белый
ПГ	$R\bar{3}c$
Параметры элементарной ячейки: $a, \text{Å}$	10.43887(2)
$c, \text{Å}$	37.29651(8)
Объем, Å^3	3519.70(1)
Z	6
Рассчитанная плотность, г/см^3	3.492(9)
Данные съемки	
Дифрактометр	BL15XU beamline of SPring-8
Излучение / Длина волны ($\lambda, \text{Å}$)	Синхротрон / 0.65298
2θ диапазон ($^\circ$)	2.042–60.235
Шаг (2θ)	0.003
I_{max}	361725
Количество точек	19394
Уточнение	
Метод	Ритвельд
Функция фона	Legendre polynomials, 15 terms
Количество брегговских отражений (всего/ рассмотренные)	
Количество уточняемых параметров/уточняемых атомных параметров	69/45
R и R_w (%) для брегговских отражений ($R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$)	3.40/3.32 и 4.13/4.12
R_p и R_{wp} ; R_{exp}	2.51, 3.90, 0.96
Goodness of fit (GOF)	4.05
Макс./мин. остаточная электронная плотность (e) (Å^3)	0.53 / –0.75

Факторы достоверности показывают хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными (Таблица 35). На Рис. 167 показаны фрагменты рентгенограмм для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$, полученных с использованием синхротронного излучения. Остальные характеристики, иллюстрирующие качество уточнения структуры, представлены в Таблице 35. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, заселенность позиций и основные межатомные расстояния для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице П18 и Таблице П20 приложения, соответственно.

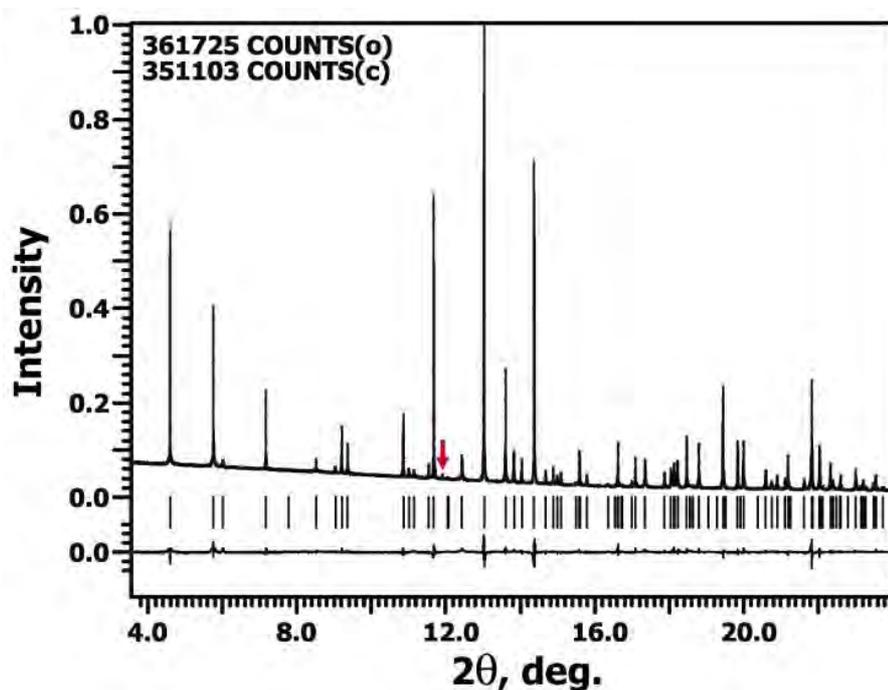


Рис. 167. Фрагмент вычисленной, экспериментальной и разностной дифрактограмм, полученных с использованием синхротронного излучения, для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$. Вертикальные полосы обозначают положения брэгговских отражений. Стрелкой отмечен рефлекс примесной фазы $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS, PDF-2 №73-1089).

4.8.4. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$

На Рис. 168 приведены спектры ВФЛ и ФЛ $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$. Спектр ВФЛ демонстрирует широкую полосу в диапазоне 210–290 нм, относящаяся к СТВ, а также присутствует серия узких полос в диапазоне 290–500 нм, которые принадлежат электронным переходам из основных состояний подуровней мультиплетов нижнего ${}^7\text{F}_0$ или более высокого ${}^7\text{F}_1$ в возбужденные состояния, которые приведены в Таблице П19 приложения. Наиболее интенсивная полоса возбуждения соответствует переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ при 395 нм (Рис. 168а).

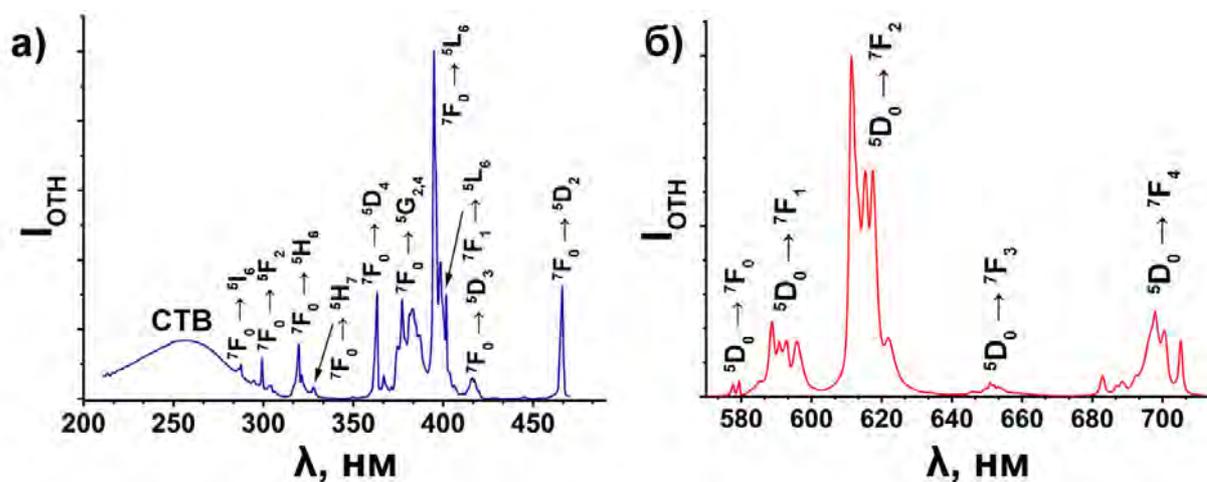


Рис. 168. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$.

На Рис. 168б приведен спектр ФЛ $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$, демонстрирующий типичное для иона Eu^{3+} излучение с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на термы основного состояния $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Наиболее интенсивным является ЭД переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (609–630 нм). Ввиду того, что ионы Eu^{3+} занимают позиции без центра инверсии в фосфатах со структурой β -ТСП запрещенные электро-дипольные переходы ($\Delta J = 2, 4, 6$) частично разрешены. Так, согласно теории Джадда-Офельта [275,338], в $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ наиболее интенсивной эмиссионной полосой является гиперчувствительный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, соответствующий правилу отбора $\Delta J = 2$. МД переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ связан с излучением Eu^{3+} в позициях с центром инверсии и разрешены правилом отбора $\Delta J = 1$. Данные полосы расположены в диапазонах 584–600 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) и 609–630 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

Для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ отношение R/O составило 3.87, что согласуется с ранее изученными фосфатами на основе структурного типа β -ТСП [36,261,262,279] и указывает на centrosymmetric локальное окружение ионов Eu^{3+} . Более того, многократное расщепление перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и высокая интенсивность перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (Рис. 168б) обусловлены низкой симметрией кислородного окружения катионов Eu^{3+} [339].

4.9. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

4.9.1. Синтез и фазовый состав $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$

Фосфаты $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ (CuR , R – Eu, Tb, Dy, Ho, Er) синтезировали высокотемпературным твердофазным методом из стехиометрических навесок исходных реагентов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CaCO_3 , CuO и окиды РЗЭ при 1173 К в течение 30 ч. Были получены однофазные вещества, что подтверждено методом рентгеновской дифракции (Рис. 169).

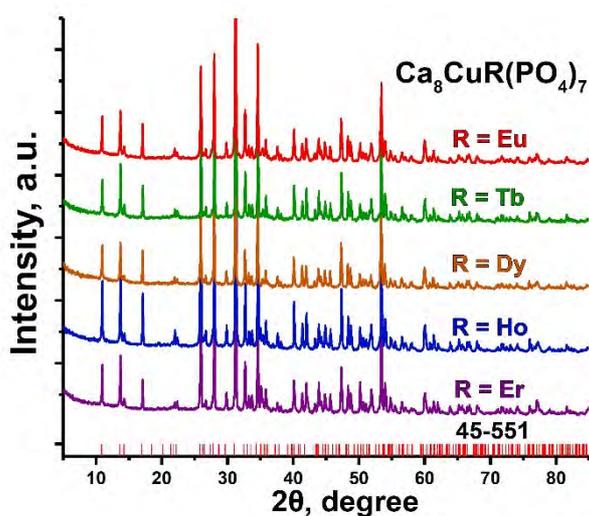


Рис. 169. Дифрактограммы $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ и положения Брегговских рефлексов для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF-2, № 45-551).

Химический состав был подтвержден с помощью EDX анализа. Химические формулы полученных фосфатов соответствуют ожидаемым (Таблица 36) и коррелируют с расчетной формулой, полученной уточнением методом Ритвельда (Таблица 37).

Таблица 36. Данные EDX для $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ ($R^{3+} = \text{Eu, Tb, Dy, Ho, Er}$).

Ожидаемая формула	Измеренные значения Ca : Cu : R
$\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$	$7.96 \pm 0.53 : 1.09 \pm 0.14 : 1.06 \pm 0.15$
$\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$	$8.06 \pm 0.64 : 1.11 \pm 0.15 : 1.01 \pm 0.03$
$\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$	$7.89 \pm 0.34 : 1.03 \pm 0.11 : 1.10 \pm 0.15$
$\text{Ca}_8\text{CuHo}(\text{PO}_4)_7$	$8.04 \pm 0.14 : 0.95 \pm 0.07 : 1.03 \pm 0.05$
$\text{Ca}_8\text{CuEr}(\text{PO}_4)_7$	$8.02 \pm 0.13 : 1.05 \pm 0.07 : 1.08 \pm 0.12$

Рассчитанные значения D_r для ионов РЗЭ значительно выше, чем для иона Cu^{2+} по сравнению с Ca^{2+} . Таким образом, ионы R^{3+} должны конкурировать за заселение кристаллографических позиций преимущественно с Ca^{2+} , нежели с ионами Cu^{2+} . Это указывает на то, что Cu^{2+} будут полностью занимать единственную октаэдрическую позицию $M5$. Ионы Ca^{2+} и R^{3+} занимают только позиции $M1$ и $M3$ с КЧ = 8.

4.9.2. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$

Основные кристаллографические данные для $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице 37. В связи с тем, что в данной группе фосфатов присутствует синий окрас за счет Cu^{2+} , то метод ГВГ малоинформативен, чтобы сделать выбор в пользу ПГ для уточнения. Были использованы данные диэлектрической спектроскопии (см. ниже). В качестве стартовой модели уточнения была выбран фосфат $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$). Согласно полученным данным уточнения кристаллических структур фосфатов $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$, заселенность позиции $M3$ линейно возрастает от Er к Eu, а для позиции $M1$ наблюдается уменьшение, по аналогии с ранее полученными нами данными для серий $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 37. Кристаллографические данные уточнения структур $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$, $T = 293 \text{ K}$.

Образец	R = Eu	R = Tb	R = Dy	R = Ho	R = Er
Формула	из $\text{Ca}_{7.9}\text{CuEu}_{1.1}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{CuHo}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{CuEr}(\text{PO}_4)_7$
уточнения					
$r(R^{3+})$, CN = 8	\AA 1.07	1.04	1.03	1.01	1.00
ПГ	$R\bar{3}c$				
Тип излучения	Cu K_α				
θ -диапазон	3.00 – 110.00, шаг ($^\circ$) 0.02				
Функция фона	20 Legendre polynomials				
R_p	0.0605	0.0569	0.0568	0.0696	0.0839
R_{wp}	0.0858	0.0870	0.0903	0.1045	0.1327
max/min residual density	0.94 / -1.17	0.94 / -1.17	0.94 / -1.17	0.94 / -1.17	0.94 / -1.17
a , \AA	10.3493(4)	10.3583(5)	10.3569(5)	10.3447(4)	10.3530(2)

c , Å		37.092(7)	37.128(8)	37.115(2)	37.079(7)	37.096(8)
V , Å ³		3440.5(3)	3449.9(3)	3447.7(3)	3436.2(3)	3443.5(1)
$M1$ полиэдр		36 Wyckoff position				
x		0.7154(6)	0.7172(7)	0.7218(5)	0.7171(4)	0.7168(3)
y		0.8590(1)	0.8523(4)	0.8495(4)	0.8554(3)	0.8536(3)
z		0.4330(2)	0.4339(7)	0.4346(4)	0.4338(3)	0.4334(1)
заселенность	Ca/R	0.899 / 0.101	0.885 / 0.115	0.878 / 0.122	0.864 / 0.136	0.850 / 0.150
$M3$ полиэдр		36 Wyckoff position				
x		0.1300(5)	0.1303(3)	0.1030(2)	0.1305(4)	0.1242(4)
y		0.2569(6)	0.2595(2)	0.2520(3)	0.2670(5)	0.2540(6)
z		0.3291(5)	0.3296(3)	0.3290(1)	0.3297(3)	0.3293(6)
заселенность	Ca/R	0.435 / 0.065	0.448 / 0.052	0.455 / 0.045	0.470 / 0.030	0.480 / 0.020
$M5$ полиэдр		6 Wyckoff position				
x		0				
y		0				
z		0				
заселенность	Cu	1.0				

Дополнительно оценивали влияние усредненного кристаллического поля лигандов, используя индекс дисторсии полиэдров (DI). Рассчитанные данные DI для $Ca_8CuEu(PO_4)_7$ сравнивались с остальными фосфатами $Ca_8MEu(PO_4)_7$ и представлены в Таблице 38. Для $Ca_8CuEu(PO_4)_7$ наблюдаются самые высокие значения DI , что свидетельствует о наибольшем искажении координационного окружения центров люминесценции Eu^{3+} .

Таблица 38. Рассчитанные значение индекса дисторсии DI .

Образец	$Ca_8CuEu(PO_4)_7$	$Ca_8MgEu(PO_4)_7$	$Ca_8ZnEu(PO_4)_7$	$Ca_8CdEu(PO_4)_7$	$Ca_9Eu(PO_4)_7$
Позиция:					
$M1$	0.049	0.039	0.033	0.044	0.073
$M2$	-	-	-	-	0.047
$M3$	0.134	0.060	0.065	0.067	0.050

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) регистрируется максимум, температурное положение которого не зависит от частоты измерительного поля. Аномалия представлена для всех образцов $Ca_8CuR(PO_4)_7$ (Рис. 170а-d), что свидетельствует о ФП с изменением АГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$. Отсутствие аномалии на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) соответствует такому типу фазового перехода. Температура T_c зависит от ионных радиусов РЗЭ (Рис. 170f) с проявлением тетрадного эффекта, хорошо известного для РЗЭ. При движении по тетраде, с увеличением ионного радиуса, T_c демонстрирует тенденцию к снижению.

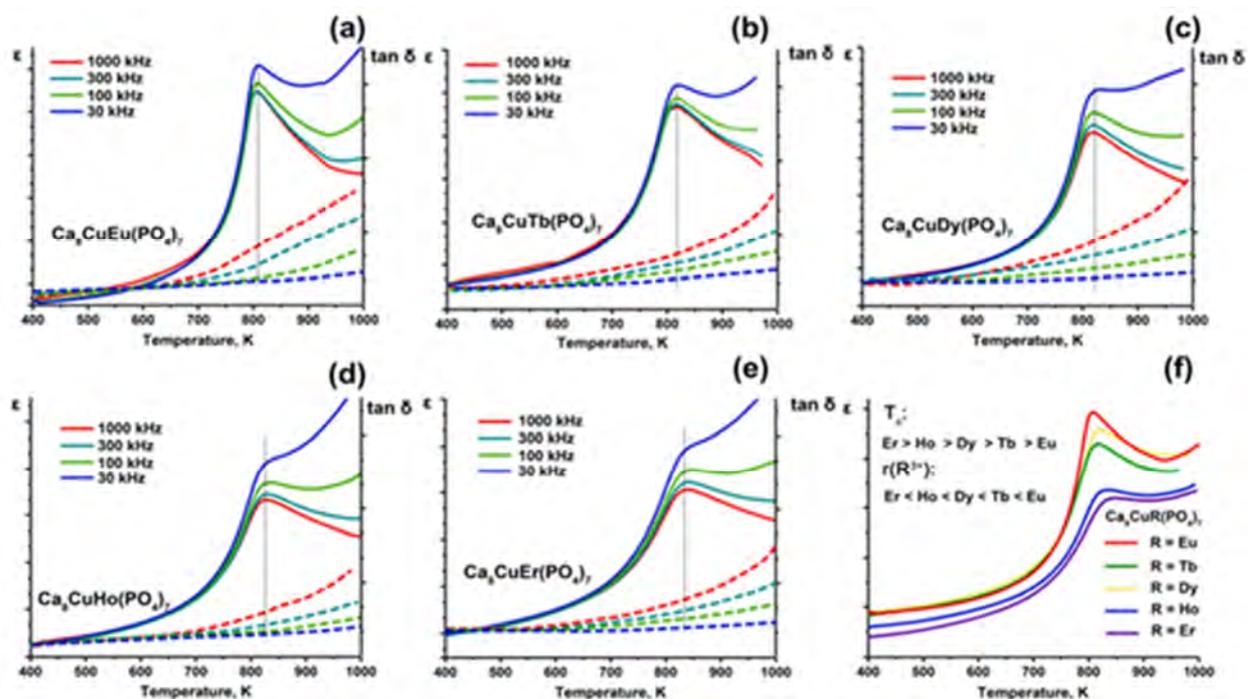


Рис. 170. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) на различных частотах для $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ (R – Eu, Tb, Dy, Ho, Er); Сравнение максимумов диэлектрической проницаемости при 1000 кГц для $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ (f).

4.9.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$

На спектрах ВФЭ (Рис. 171а) для $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм), обнаруживаются характерные линии для Eu^{3+} : узкие полосы в диапазоне 270–450 нм. Полосы при 300, 319, 362, 382, 394, 416 и 458 нм соответствуют переходам из основного состояния $^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни $^5\text{F}_J$, $^5\text{H}_J$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_J$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, соответственно. Максимальная линия наблюдается при 394 нм. Широкая полоса в диапазоне 250–280 нм соответствует полосе СТВ с уровней O^{2-} на Eu^{3+} . Интенсивность СТВ сравнима с внутрицентровым переходом $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$. Положение СТВ смещено в коротковолновую область по сравнению с другими фосфатами, такими как $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, что объясняется более искаженной кристаллической структурой с образованием асимметричного кислородного окружения в фосфатах, допированных ионами меди.

Спектр ФЛ $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм) представлен на Рис. 171б. Узкие разрешенные линии с максимумом при 578, 592, 615, 652 и 698 нм соответствуют переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), соответственно. Линия максимальной интенсивности наблюдалась при 615 нм и отвечает ЭД переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

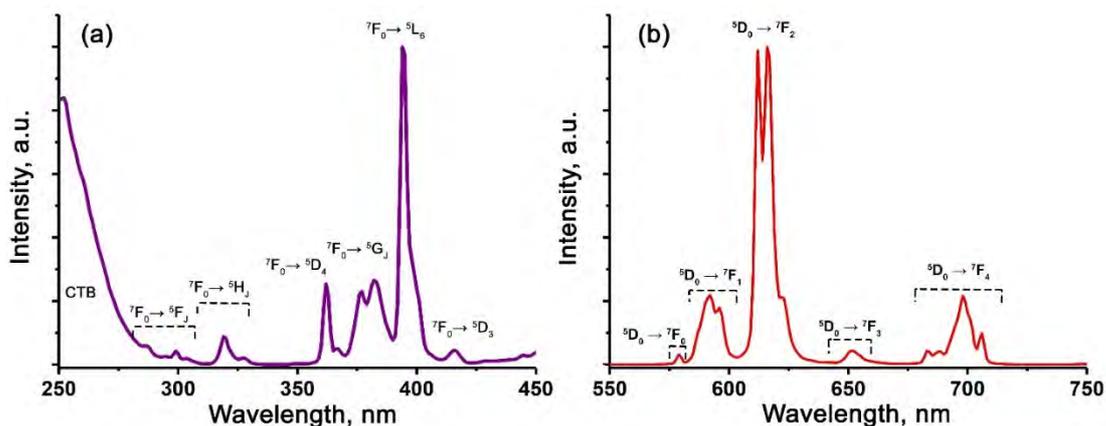


Рис. 171. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) для $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$.

Интегральная интенсивность $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 172а) значительно меньше, в сравнении с фосфатами $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 172б) и $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 172с). Стоит отметить, что интенсивность ФЛ $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ не превышает 15% от $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$. В ряду $\text{Ca}_8M\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (где $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Cu}$) наблюдаемая интегральная интенсивность постепенно уменьшается в следующем порядке: $\text{Zn} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Pb} > \text{Cu}$. Так, фосфат $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$ демонстрирует наименьшую интенсивность ФЛ по сравнению как с нЦС- ($\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}$), так и с ЦС (Mg, Zn) фосфатами. Такое поведение объясняется собственной окраской образца и перепоглощением излучения.

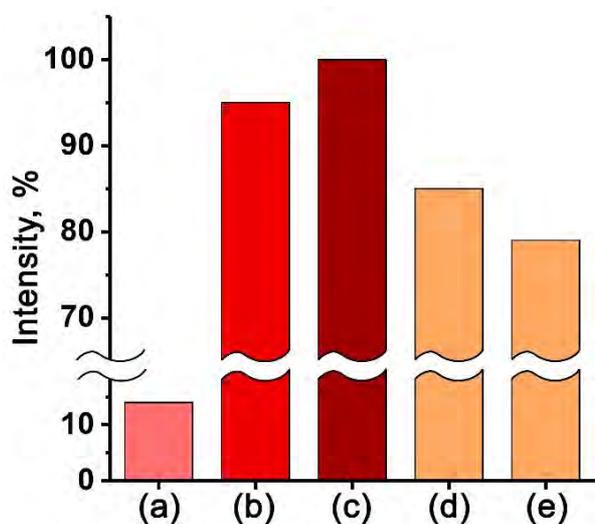


Рис. 172 Сравнение нормированной интегральной интенсивности ФЛ: (а) $\text{Ca}_8\text{CuEu}(\text{PO}_4)_7$, (б) $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, (с) $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, (д) $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, (е) $\text{Ca}_8\text{SrEu}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$).

Стандартные переходы Tb^{3+} были обнаружены на спектрах ВФЛ (Рис. 173а) для $\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$). Широкая полоса в диапазоне 250–300 нм соответствует переходам $4f^8-4f^75d^1$ иона Tb^{3+} . Линии при 303, 320, 341, 351, 369 и 378 нм соответствуют переходам с основного уровня 7F_0 на уровни 5H_6 , 5H_7 , $^5L_{7,8}$, 5L_9 , 5D_3 и $^5L_{10}$, 5G_6 , соответственно.

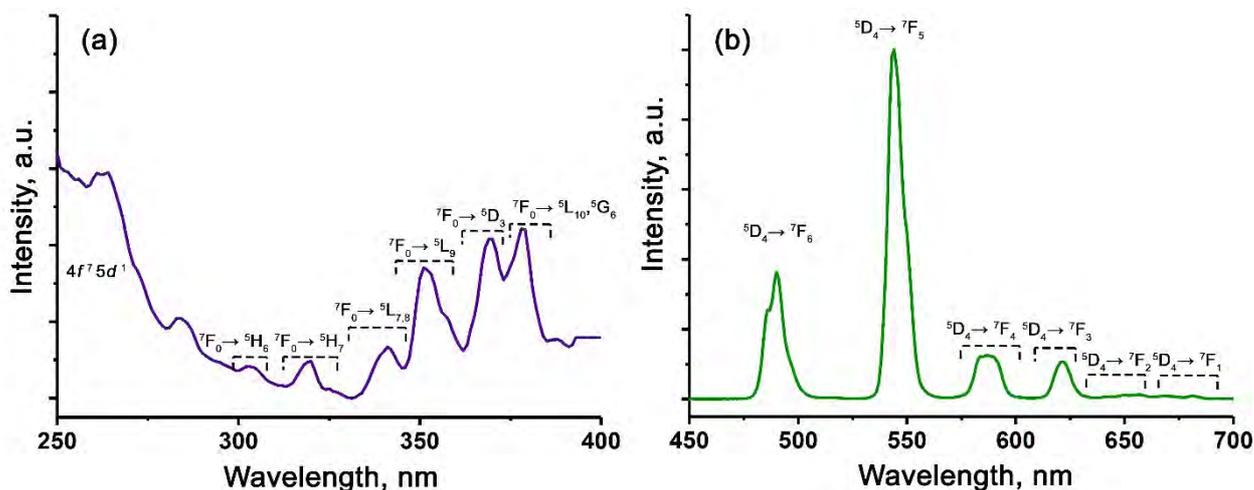


Рис. 173. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) для $\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$.

Спектр ФЛ для $\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$ при 378 нм, показан на Рис. 173б. Линии с центром при 490, 544, 586, 622, 656 и 681 нм соответствуют переходам с нижнего уровня возбуждения $^5\text{D}_4$ на уровни $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_2$ и $^7\text{F}_1$, соответственно. В коротковолновом регионе видимого спектра переходы $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ не обнаружены. Это можно объяснить эффектом кросс-релаксации, так как разность энергий между уровнями $^5\text{D}_4$ и $^5\text{D}_3$ близка к разнице между $^7\text{F}_6$ и $^7\text{F}_0$, из-за кросс-релаксации наблюдаются дезактивационные переходы с уровня $^5\text{D}_3$.

Для $\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$ спектр ВФЛ показан на Рис. 174а. Регистрируются стандартные внутрицентровые переходы иона Dy^{3+} . В диапазоне от 250 до 320 нм переходы с уровня $^8\text{S}_{7/2}$ на уровни $^6\text{I}_{7/2}$ и $^6\text{P}_{7/2}$ с максимумами при 256 и 295 нм, соответственно. Серии узких полос в диапазоне 330 – 420 нм, а именно при 324, 338, 351, 365, 387 и 423 нм, соответствуют переходам из основного состояния $^6\text{H}_{15/2}$ в $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ и $^4\text{G}_{11/2}$, соответственно. Как и в других фазах со структурой β -ТСП, легированных Dy^{3+} , область СТВ не зарегистрирована.

Спектр ФЛ (Рис. 174б) состоит из интенсивных линий с максимумами при 480 нм и 573 нм, что соответствует излучательным переходам с уровня $^4\text{F}_{9/2}$ на уровни $^6\text{H}_{15/2}$ и $^6\text{H}_{13/2}$, соответственно. Линии малой интенсивности с центром при 660 и 752 нм коррелируют с переходами с уровня $^4\text{F}_{9/2}$ на $^6\text{H}_{11/2}$ и $^6\text{H}_{9/2}$, соответственно, иона Dy^{3+} . Кроме того, переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ состоит всего из двух компонент полос, что может указывать на несколько неэквивалентных кислородных окружений для иона Dy^{3+} в структуре из-за невырожденности наблюдаемых уровней. Так, согласно структурному уточнению, в $\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$ присутствует две неэквивалентные позиции, занимаемые активатором ($M1$ и $M3$).

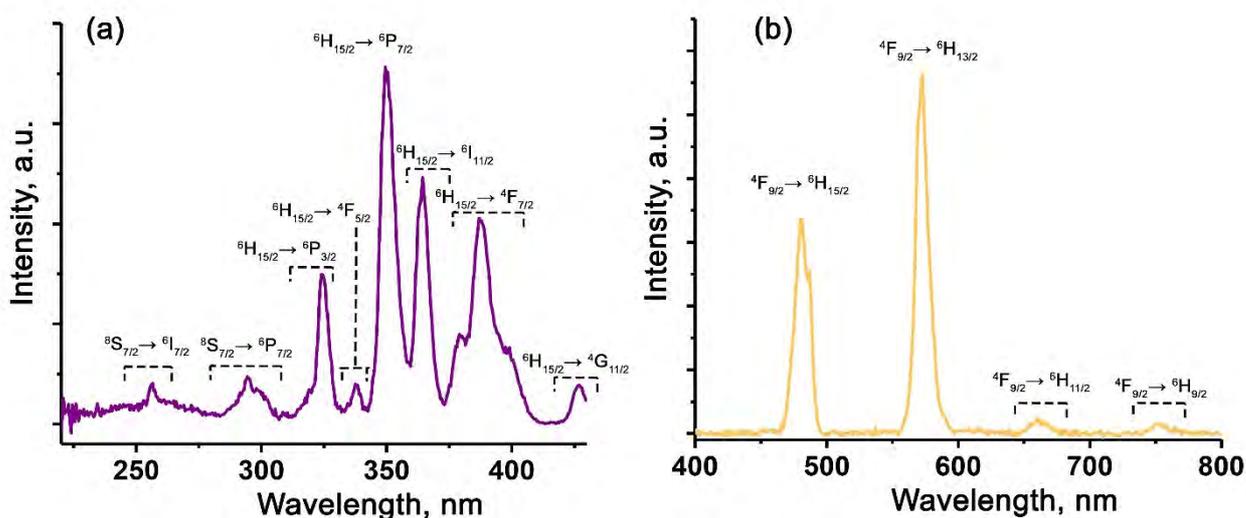


Рис. 174. Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) для $\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{em}} = 572$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 351$ нм).

Фактор асимметрии полученный из спектров ФЛ может быть использован для детального анализа окружения центров люминесценции. Этот параметр не зависит от интегральной интенсивности образцов, поэтому его можно использовать для корректной оценки. В фосфате $\text{Ca}_8\text{CuTb}(\text{PO}_4)_7$ использовали отношение G/B, рассчитанное как интенсивность магнито-дипольного перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (зеленая область) к электродипольному ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (синяя область), $G/B = I({}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5)/I({}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6)$. Показатель Y/B для фосфата $\text{Ca}_8\text{CuDy}(\text{PO}_4)_7$ можно рассчитать как отношение интегральных интенсивностей полос в желтой области (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) к синей (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), а именно $Y/B = I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2})/I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2})$. Для фосфатов $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}$) рассчитанные коэффициенты асимметрии показаны на Рис. 175.

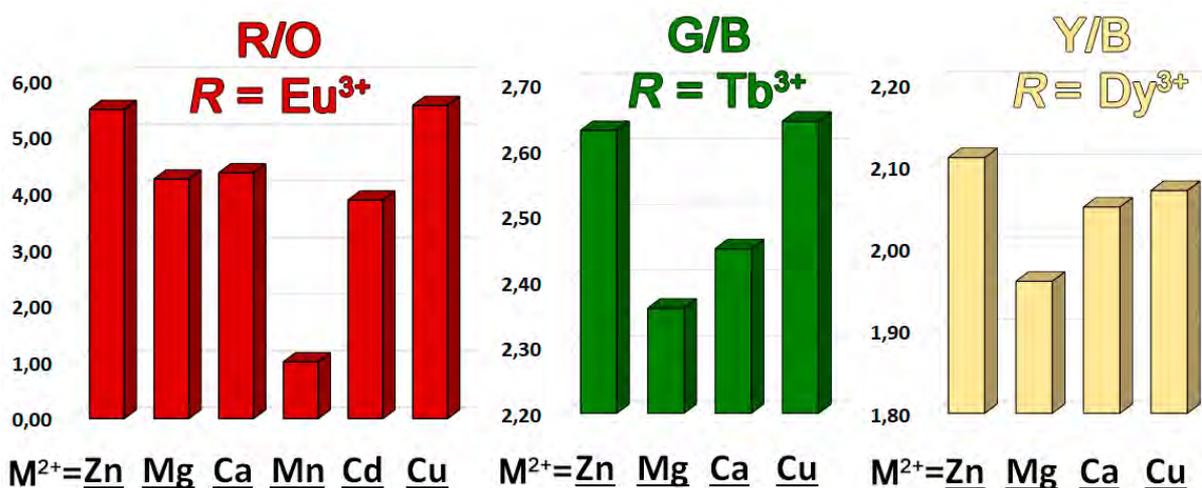


Рис. 175. Сравнение параметров асимметрии $\text{Ca}_8\text{MR}(\text{PO}_4)_7$.

Образцы $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ продемонстрировали коэффициенты асимметрии, близкие к другим двухвалентным ионам (Mg^{2+} , Zn^{2+} и Ca^{2+}). Однако, вне зависимости от иона РЗЭ, наибольшее значение наблюдается для серии именно Cu-содержащих фосфатов по сравнению с Zn- или Mg-содержащими. Так, Cu способствует большему искажению локального окружения РЗЭ по сравнению с Ca или Mg и Cd, но, однако, это не влечет за собой высокой интенсивности ФЛ, за счет влияния собственной окраски порошков.

4.10. Объекты с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ или Co^{2+}

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ или Co^{2+} в настоящем разделе будет представлена сериями $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

4.10.1. Исследование методом рентгеновской дифракции

Полученные дифрактограммы для $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 176. При анализе полученных данных оказалось, что, в отличие от других серий фосфатов, содержащих катионы малого радиуса (Mg^{2+} , Zn^{2+}), твердый раствор с Ni^{2+} существенно ограничен. Так, в области $0 < x < 0.667$ продукты синтеза демонстрируют присутствие 2-х фаз: со структурами витлокит (красная дифрактограмма карточки из базы данных PDF-2) и апатит (оксоапатит, синяя дифрактограмма карточки из базы данных PDF-2). При $x = 0.667$ и выше до $x = 1.00$ в качестве продукта синтеза образуется однофазное вещество со структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Синтез был проведен при более высокой температуре (1200 °C). Полученные дифрактограммы приведены на Рис. 177. Тем не менее, повышение температуры не привело к получению однофазных веществ, т. е. результаты синтеза воспроизводимы. Таким образом, в серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ образование твердых растворов возможно лишь в диапазоне $0.667 \leq x \leq 1.00$.

В серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдалась аналогичная ситуация: твердые растворы существуют лишь в ограниченном диапазоне $0.667 \leq x \leq 1.00$ согласно данным РФА (Рис. 178).

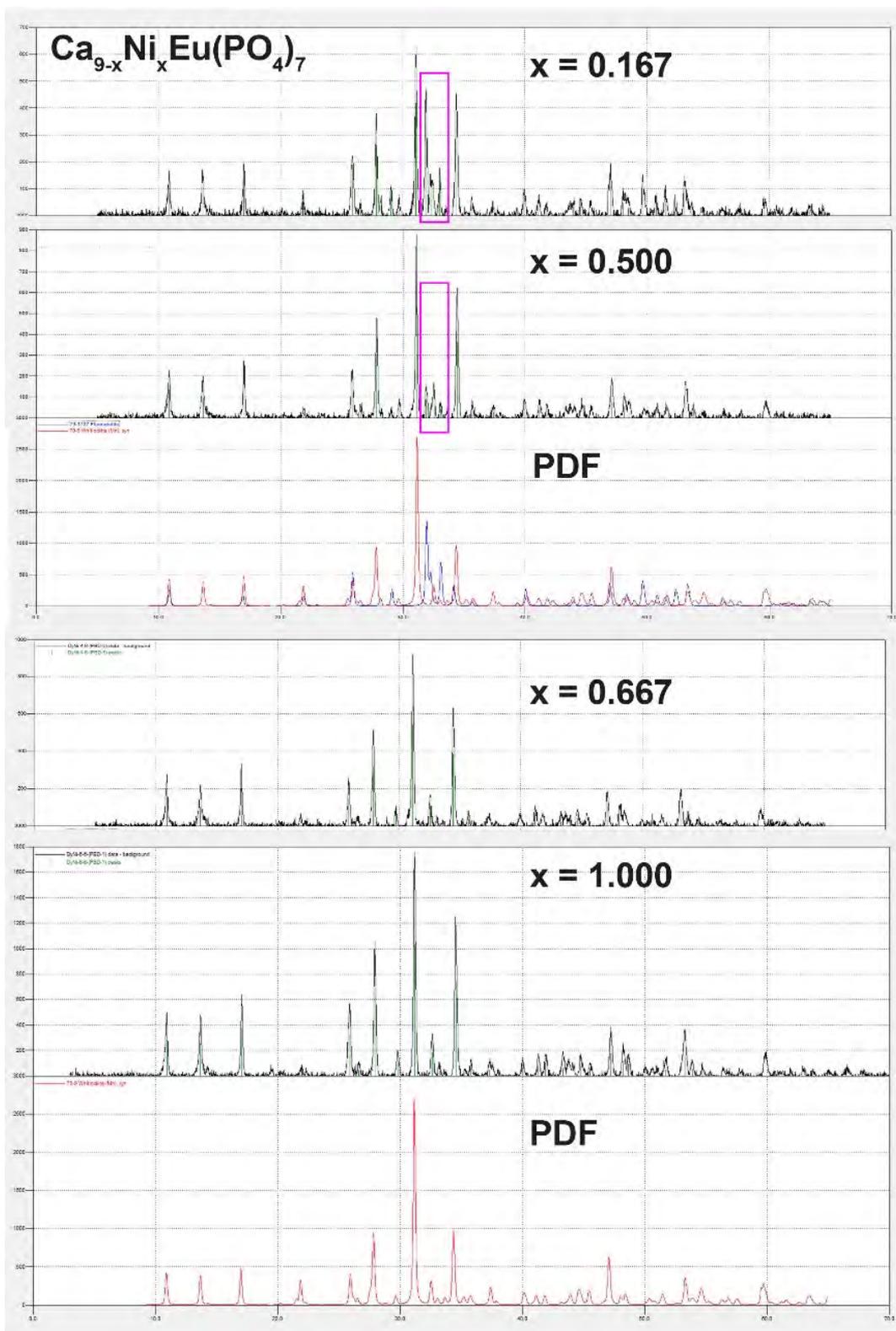


Рис. 176. Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, синтезированной при 1000°C .

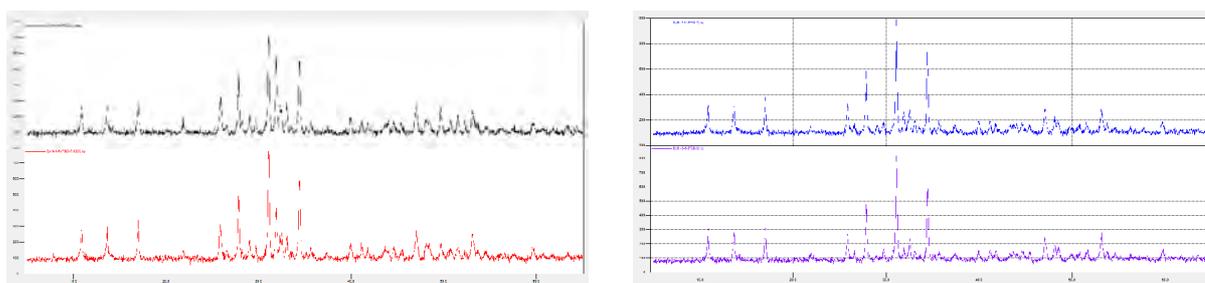


Рис. 177. Дифрактограмма серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.167$ (слева) и $x = 0.500$ (справа) синтезированных при 1000 С (сверху) и 1200 С (снизу).

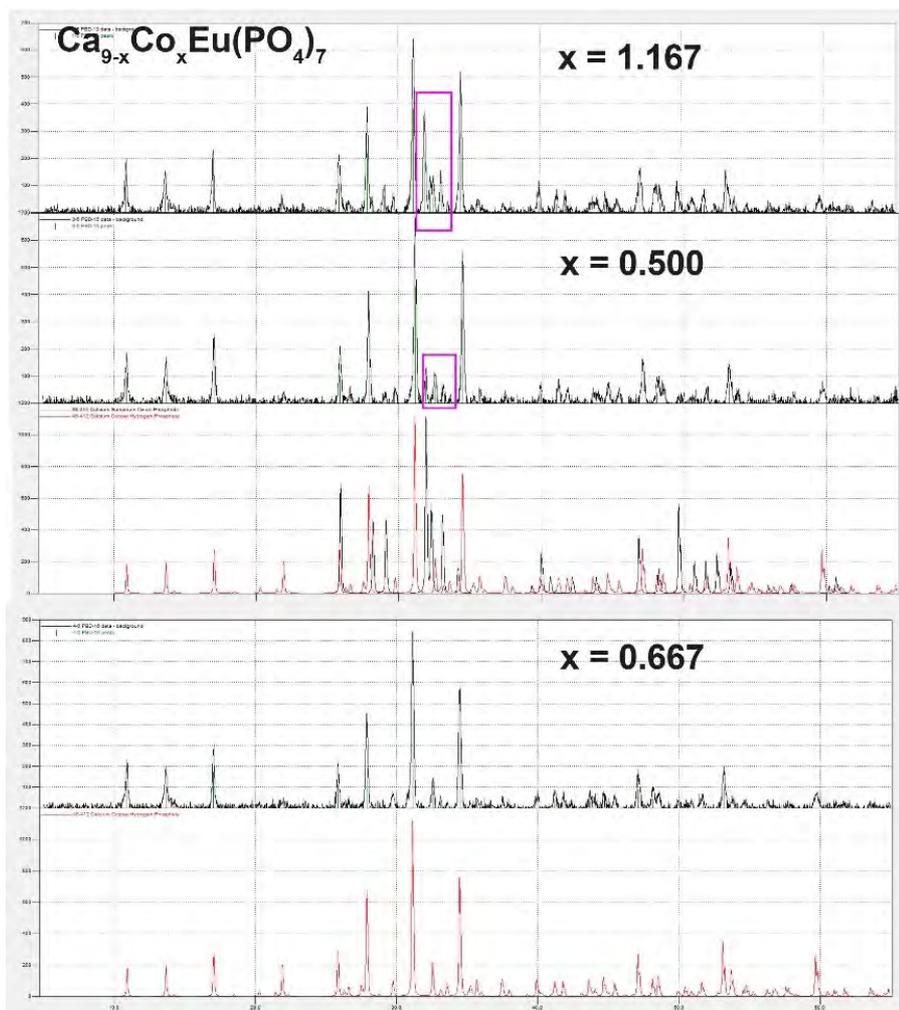


Рис. 178. Дифрактограмма серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, синтезированной при 1200 °С.

4.10.2. Люминесцентные свойства фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Co}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$

Из-за специфической электронной структуры ионов переходных металлов их спектральные характеристики очень чувствительны к координационному окружению матрицы. Обычно они проявляют широкополосную фотолюминесценцию, охватывая диапазон от видимого до ближнего инфракрасного спектра. Проявление ближней инфракрасной люминесценции предъявляет различные требования на окружающее

активатор координационное поле. Например, ионы Co^{2+} требуют тетраэдрической координации, а Ni^{2+} – октаэдрической. Интенсивность эмиссии ионов Co^{2+} , в основном, невелика и сложна в использовании, поэтому она практически исключена для технического применения. В качестве альтернативы, которая преодолевает некоторые из данных ограничений, ион никеля ранее был изучен в различных кристаллических матрицах. Три вида координационных окружений известно для Ni^{2+} : тетраэдрическое, тригонально-бипирамидальное и октаэдрическое. В большинстве матриц ионы Ni^{2+} более склонны к тригонально-бипирамидальной координации, и они не проявляют или проявляют лишь слабую люминесценцию в ближней ИК области спектра. Напротив, Ni^{2+} проявляет сильное излучение в ближней инфракрасной области люминесценция в октаэдрической координации (однако, зачастую, оно ограничивается оптическим рассеянием). Однако, диапазон подходящих кристаллических матриц для проявления люминесцентных свойств ионов Ni^{2+} в ближнем ИК-диапазоне до настоящего момента ограничен лишь силикатами, германатами и титанатами. Однофазные составы были изучены методом люминесцентной спектроскопии, однако ни фотолюминесценции ионов Ni^{2+} или Co^{2+} , ни фотолюминесценции ионов Eu^{3+} не было зарегистрировано. Интенсивность сигнала фотолюминесценции была уровне шума, что не позволило оценить вклад ковалентности связи на проявляемые люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в данных фосфатах. Образцы с наибольшим ($x = 1.00$) содержанием Co^{2+} имели интенсивный окрас (Рис. 159), однако слабоокрашенные вещества, содержащие Ni^{2+} (Рис. 159) также, не позволили зарегистрировать сигнал. По-видимому, сосуществование 2-х пар (Co-Eu) или (Ni-Eu) ведет к безизлучательной релаксации.



Рис. 179. Фотоизображение образцов $\text{Ca}_8\text{CoEu}(\text{PO}_4)_7$ (слева) и $\text{Ca}_8\text{NiEu}(\text{PO}_4)_7$ (справа).

Глава 5. Гетеровалентные замещения в структурном типе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

5.1. Объекты

Группа фосфатов с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{R}^{3+}$ и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{M}^{2+} + \text{R}^{3+})$ с вариацией концентраций по R^{3+} в настоящем разделе будет представлена сериями $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

Синтез проводили по высокотемпературной твердофазной методике из стехиометрических навесок $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , MgO , ZnO и оксидов РЗЭ Eu_2O_3 или Yb_2O_3 . Смесь преднагревали в течение 5 ч при 500°C , и далее гомогенизировали и отжигали при 1000°C в течение 10 ч на воздухе. Уравнения реакции соответствует схеме:



Порошки не подвергались закаливанию, и остывали внутри печи до комнатной температуры.

5.2. Твердые растворы $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MEu}_x(\text{PO}_4)_7$

5.2.1. Исследование методом рентгеновской дифракции

Дифрактограммы фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 180. Установлено, что область существования твердого раствора $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ограничена ($0 \leq x \leq 1.00$). Повышение содержания Eu^{3+} в образцах вело к образованию примесных фаз, что отвечает кристаллохимическим соображениям. Так как при $x > 1$ необходима связанная компенсация заряда, то такое замещение требовало бы образования катионных вакансий в структурообразующих катионных позициях $M1-M3$ или $M5$, что не наблюдается в неорганических солях с тетраэдрическими анионами. Положение рефлексов на дифрактограммах аналогично исходной структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS, PDF-2, №70-2065), которая также приведен на Рис. 180 в качестве сравнения.

При гетеровалентном замещении по схеме $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \square$ наблюдается смещение рефлексов на дифрактограмме в сторону больших углов (Рис. 180 для основного рефлекса $0\ 2\ 10$, с учетом сдвига нуля), согласно правилу Брегга ($r(\text{Eu}^{3+}) < r(\text{Ca}^{2+})$).

Согласно правилу Гольдшмидта [340] образование непрерывной серии твердых растворов возможно при разнице ионных радиусов (D_r) замещаемых и вводимых атомов в 10–15% и рассчитывается по формуле

$$D_r = \frac{R_h(\text{CN}) - R_a(\text{CN})}{R_h(\text{CN})}$$

С учетом значений ионных радиусов, рассчитанные значения разницы D_r для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ приведены в Таблице 39. Согласно полученным расчетам, катионы европия могут замещать кальций в координационном окружении, равном 8, в то время как замещение магния в октаэдрической позиции

невозможно ввиду большого значения D_r , превышающего 15%. Таким образом, катионы Eu^{3+} занимают только полиэдры $M1$, $M2$ и $M3$ кристаллической структуры, тем самым, совместно заселяя их с ионами Ca^{2+} . Октаэдрическая позиция $M5$, занимаемая Mg^{2+} , и позиция $M4$, расположенные на оси третьего порядка c не могут быть заселены европием. По мере замещения, количество вакансий в $M4$ увеличивается до полного преобразования данной позиции в вакансию при $x = 1$ с формированием крайнего состава в твердом растворе $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 39. Рассчитанные значения разницы ионных радиусов D_r при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Вводимый ион	Радиус, Å / КЧ	D_r , %			
		Ca^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
		1.12 Å / 8	1.00 Å / 6	0.72 Å / 6	0.74 Å / 6
Eu^{3+}	1.066 Å / 8	4.8	–	–	–
	0.947 Å / 6	–	5.3	-38.9	-39.2

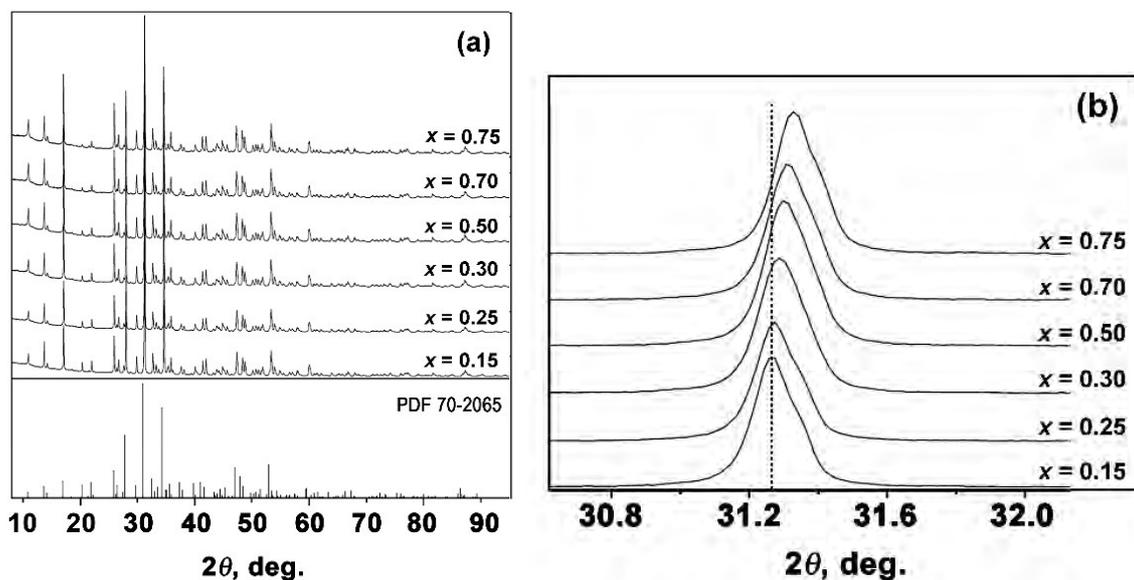


Рис. 180. Дифрактограммы $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ (а) и положение Брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 70-2065). Смещение основного рефлекса (0 2 10) при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ (б).

Методом EDX анализа показано, что практические значения x в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ отличаются от стехиометрически заложенных незначительно, в пределах ошибки. Для образца $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.75$) соотношения $\text{Mg}:\text{Ca}:\text{Eu}$ составили $1.0:8.27 \pm 0.91:0.75 \pm 0.07$ (9.98 ± 0.95 ат% Mg , 82.55 ± 1.13 ат% Ca , 7.45 ± 0.38 ат% Eu). Данные EDX и карта распределения элементов приведены на Рис. 181.

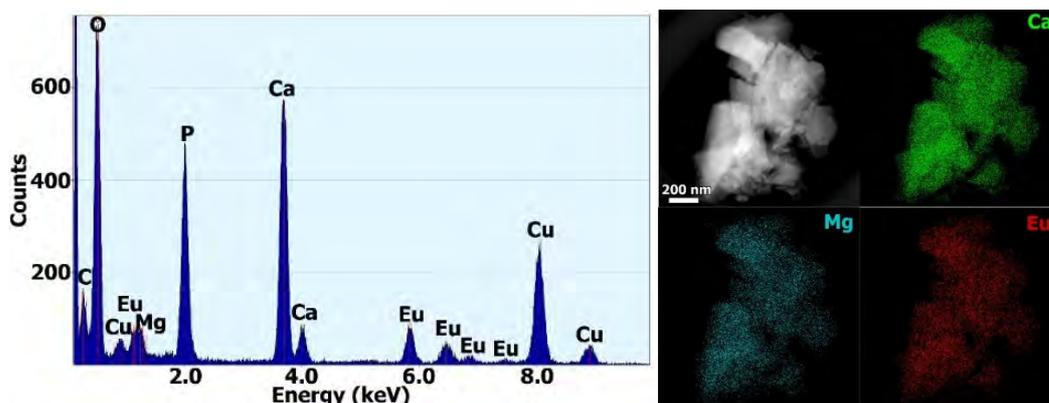


Рис. 181. Спектр энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (слева), изображения СЭМ и карта распределения элементов (справа) в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.75$).

Фрагменты дифрактограмм твердых растворов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 182, и также свидетельствуют о формировании фаз, характеризующихся структурным типом β -ТСП и отсутствием дополнительных рефлексов примесных фаз. Аналогично вышеизложенной серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ наблюдается смещение основного рефлекса (0 2 10) в область больших значений углов 2θ при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ввиду меньшего значения ионного радиуса Eu^{3+} по сравнению с Ca^{2+} (при учете сдвига нуля).

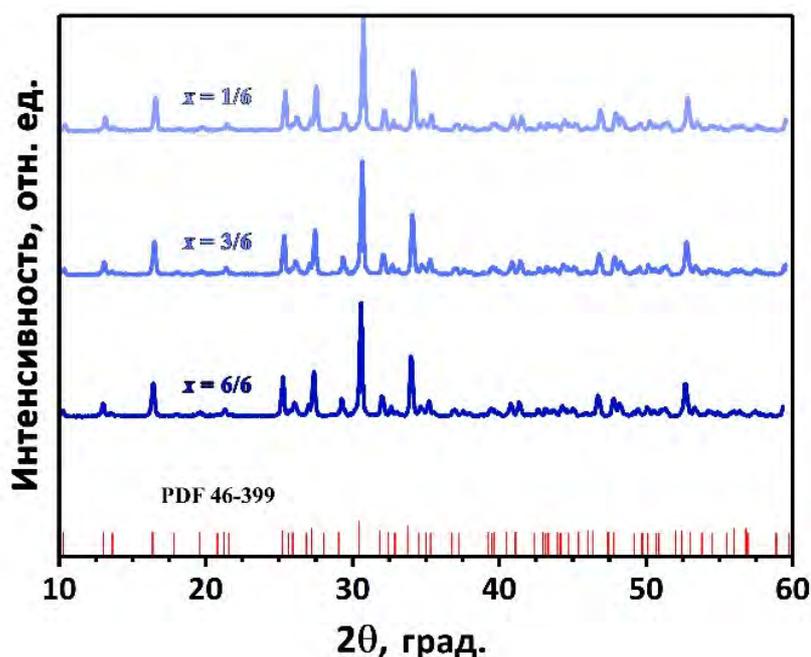


Рис. 182. Дифрактограммы для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 0.167, 0.5, 1$ и Брегговские отражения для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS PDF-2 №46-399).

В изученной области $x: 0 \leq x \leq 1$ замещение реализуется $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в полном объеме ввиду отсутствия дополнительных рефлексов примесных либо исходных фаз на дифрактограммах (Рис. 182). Ранее было показано, что фосфат $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$ [255] кристаллизуется в нЦС ПГ $R\bar{3}c$, в то время как $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ характеризуется ПГ $R\bar{3}c$ с

центром симметрии, то вывод о ПГ можно сделать на основании измерения отклика сигнала ГВГ.

5.2.2. Исследование методом ГВГ

Изучение методом ГВГ серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показало достаточно малые значения сигнала ГВГ, которые абсолютно исчезают при увеличении концентрации Eu^{3+} в образцах. Полученные данные приведены в Таблице 41. Сигнал постепенно снижался со значения 6 ед. по отношению к кварцевому эталону до полного его отсутствия. Следует отметить, что для фосфата $\text{Ca}_{8.375}\text{MgEu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ сигнал ГВГ составил абсолютный 0 (на уровне фона), что позволило сделать предположение о его ЦС строении. Предполагалось, что в твердом растворе $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, по аналогии с серией фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Tb^{3+} , может наблюдаться фазовая неоднородность внутри одной серии, т.е. формирование как нецентро- так и centrosимметричных фаз. Для однозначного определения строения веществ были проведены дополнительные измерения, а кристаллическая структура для образца с $x = 0.75$ была уточнена в 2-х моделях ПГ: $R3c$ и $R\bar{3}c$.

В серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ величины сигнала ГВГ составили $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ [$\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$] = 1.3 ед., $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ [$\text{Ca}_{9.25}\text{ZnEu}_{0.167}(\text{PO}_4)_7$] = 0.9 ед., $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ [$\text{Ca}_{8.75}\text{ZnEu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$] = 0.4 ед., и, в итоге, $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ [$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$] = 0.01 ед. Плавное исчезновение сигнала ГВГ по мере гетеровалентного замещения указывает на формирование centrosимметричной ПГ при образовании вакансии в позиции $M4$.

5.2.3. Уточнение кристаллических структур $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$

Структурные данные для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ПГ $R3c$) [9] и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) [257] были использованы как стартовые модели для уточнения структуры $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.75$). Сначала были уточнены f -кривые для Ca^{2+} (позиции $M1-M4$) и Mg^{2+} ($M5$). Таблица 40 демонстрирует данные уточнения в 2-х моделях. Согласно полученным данным, использование модели с ПГ $R\bar{3}c$ ведет к большим значениям факторов достоверности (R -факторам), неудовлетворительным расстояниям P1-O1 в тетраэдре P1O_4 и критическим изменениям изотропного параметра атомного смещения (U_{iso}) для атома фосфора P1 в сравнении с моделью уточнения в ПГ $R3c$. Таким образом, для уточнения остальных структур была выбрана ПГ $R3c$. Сделан вывод о том, что наличие даже малой заселенности катионами позиции $M4$ ведет к сохранению неcentrosимметричной структуры (ПГ $R3c$). В случае формирования полной вакансии в $M4$ структура приобретает centrosимметричное строение (ПГ $R\bar{3}c$) (Рис. 183).

Таблица 40. Кристаллографические данные для фосфата $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.75$ в моделях ПГ $R3c$ и $R\bar{3}c$.

Пространственная группа	$R3c$	$R\bar{3}c$
R and R_w (%) for Bragg's reflections ($R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$)	3.36/3.24 and 3.38/3.37	5.03/4.87 and 5.62/5.58
R_p , R_{wp} ; R_{exp} (%)	2.19, 2.87, 1.70	3.09, 4.07, 1.70
Goodness of fit (ChiQ)	1.69	2.40
Max./min. residual density	0.55/-0.57	1.10/-1.05
Избранные кристаллографические данные		
$n_{f-\text{Ca } M1}$	1.215(9)	1.231(8)
$n_{f-\text{Ca } M2}$	1.160(9)	
$n_{f-\text{Ca } M3}$	1.149(9)	0.544(5)
$n_{f-\text{Ca } M4}/U_{\text{iso}}$	0.1494/0.08(3)	
$n_{f-\text{Mg } M5}$	~1	~1
$U_{\text{iso}}(\text{P1})$	0.018(3)	0.10(1)
P1-O1	1.55(2)	1.42(2)

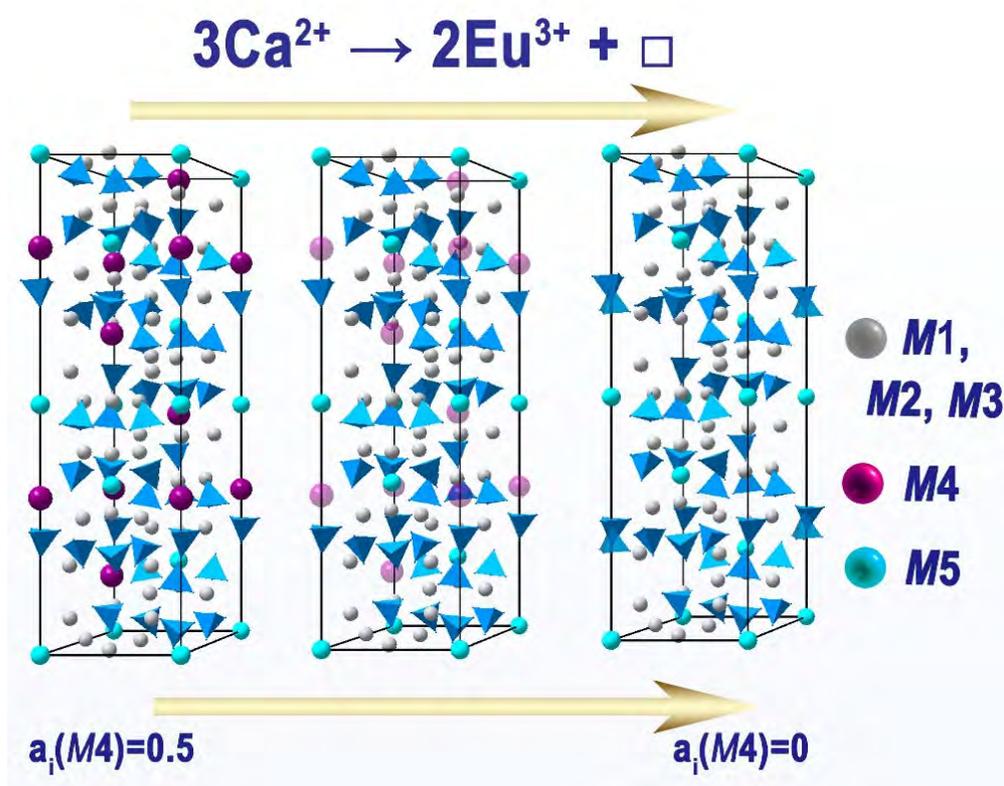


Рис. 183. Формирование центросимметричной структуры в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

На основе полученных данных было проведено уточнение кристаллических структур образцов всей серии в модели $R3c$. В связи со сложным химическим составом распределение катионов по структурным позициям было предложено по кристаллохимическим критериям с учетом факторов позиционного рассеяния, межатомных расстояний и ионных радиусов катионов. На первом этапе определяли количество электронов, связанных с атомами в позициях (e_{calc}) (Таблица 41). Анализ полученных значений e_{calc} показал, что ионы Eu^{3+} располагаются только в позициях $M1-M3$, как и

ожидалось. Заселенность позиции *M4* катионами Ca^{2+} уменьшается с увеличением концентрации Eu^{3+} при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, и позиция *M4*, в итоге, становится вакансией (Рис. 183). Согласно кристаллохимическому строению, количество структурных единиц в ячейке $Z = 6$. Таким образом, максимум шесть атомов европия представляют собой структуру с предельным составом $x = 1 - \text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Число атомов Eu растет по мере замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Сравнительное распределение атомов европия по позициям *M1–M3* структур показано на Рис. 184.

На следующем этапе, для каждого значения e_{calc} выбиралось наиболее подходящее соотношение между атомами с ближайшим итоговым уточненным количеством электронов (e_{ref}) и уточнялись координаты атомов и изотропные параметры атомного смещения с учетом их кратностей ($M1 - M3$) = $n\text{Ca}^{2+} + (1-n)\text{Eu}^{3+}$ и без стехиометрических ограничений на реальное соотношение Eu/Ca.

На последнем этапе заселенность позиции *M4* катионами Ca^{2+} уточняли с учетом электронейтральности формулы по уравнению ($M4$) = $0.5 - 0.5(n_1(\text{Eu}1) + n_2(\text{Eu}2) + n_3(\text{Eu}3))$. Уточненный состав фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ из структурных данных соответствует заложенной стехиометрии, а также данным EDX (Таблица 41).

Факторы достоверности (Таблица 41) показывают хорошее соответствие расчетных и экспериментальных рентгенограмм. На Рис. 185 показаны фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных дифрактограмм для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.12$ и 0.72 . Остальные характеристики, демонстрирующие качество уточнения структуры, представлены в Таблице 41. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, заселенности катионов и основные межатомные расстояния для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице П21 и Таблице П22. Согласно данным уточнения, наиболее предпочтительной для заселения Eu^{3+} является позиция *M1*, в то время как между позициями *M2* и *M3* катионы Eu^{3+} распределяются статистически (Рис. 184).

Таблица 41. Основные кристаллографические данные, сигналы ГВГ, температуры ФП T_c и квантовые выходы (QY) для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($T = 293$ К, ПГ $R3c$, $Z = 6$).

	$x = 0.15$	$x = 0.25$	$x = 0.3$	$x = 0.50$	$x = 0.70$	$x = 0.75$
Refined x	0.12	0.22	0.30	0.53	0.67	0.72
ГВГ	6	2	0.6	0.4	0.2	0
T_c , К	958	938	908	871	851	806
QY	61.0	61.2	61.4	62.1	63.0	62.8
a , Å	10.3436(5)	10.3477(1)	10.3514(1)	10.3546(1)	10.3584(6)	10.3610(1)
c , Å	37.1195(3)	37.1323(5)	37.1386(5)	37.1373(4)	37.1281(3)	37.1101(4)
V , Å ³	3439.32(4)	3443.25(7)	3446.31(7)	3448.33(6)	3449.97(4)	3450.05(7)
Данные съемки						
Дифрактометр	Bruker D8 ADVANCE					
Излучение	$\text{CuK}\alpha$ / 1.5418 Å					
2θ range (°)	5° - 140°, Шаг (2θ)0.016°					
Данные уточнения						
Количество точек	8427					
I_{max}	29954	27931	32120	34911	33041	34680
Метод	Rietveld					
Функция фона	Legendre polynomials, 18 terms					
No. of reflections (All/observed)	700/700	761/761	1051/1049	773/771	793/783	781/759
No. of refined parameters/refined atomic parameters	74/59	76/55	76/58	77/56	76/56	76/58
R and R_w (%) for Bragg reflections	1.89, 2.26	2.51, 2.77	2.42, 2.75	2.52, 2.71	2.60, 2.75	3.40, 3.54
R_p	3.15	3.01	2.51	2.21	2.08	2.20
R_{wp}	4.12	3.89	3.20	2.85	2.71	2.88
R_{exp}	2.49	2.39	2.08	1.82	1.76	1.70
GOF	1.65	1.62	1.54	1.56	1.54	1.70
Max./min. residual density	0.24/-0.22	0.29/-0.28	0.35/-0.35	0.40/-0.33	0.43/-0.37	0.59/-0.49
Избранные кристаллографические данные						
$e_{\text{calc}}(M1)/U_{\text{iso}}$	20.66/ 0.014(2)	21.36/ 0.011(2)	22.34/ 0.010(2)	22.56/ 0.008(2)	23.14/ 0.009(2)	24.26/ 0.009(2)
$e_{\text{calc}}(M2)/U_{\text{iso}}$	20.48/ 0.011(1)	21.16/ 0.013(2)	21.42/ 0.009(1)	21.80/ 0.008(1)	22.50/ 0.008(2)	23.10/ 0.010(2)
$e_{\text{calc}}(M3)/U_{\text{iso}}$	20.20/ 0.011(1)	20.66/ 0.011(2)	21.26/ 0.008(1)	21.98/ 0.011(1)	22.22/ 0.007(2)	22.92/ 0.010(2)
$e_{\text{calc}}(M4)/U_{\text{iso}}$	8.78/ 0.020(6)	8.20/ 0.029(8)	7.30/ 0.039(9)	5.18/ 0.05(1)	4.22/ 0.09(3)	2.98/ 0.08(3)
CSD Deposition Numbers	2052736	2052846	2052848	2052849	2057062	2057061

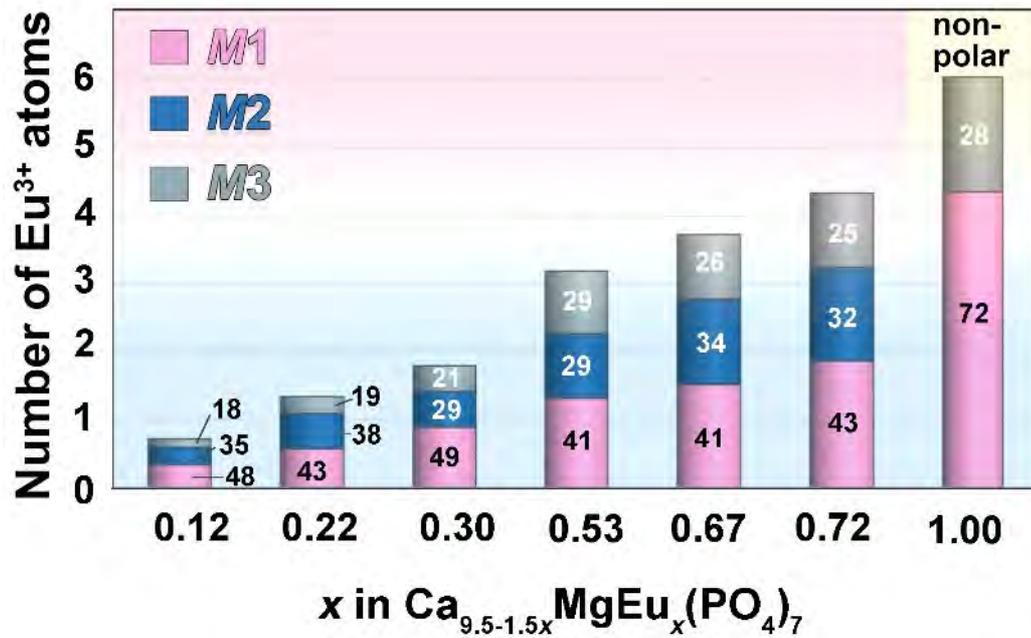


Рис. 184. Распределение катионов Eu^{3+} по позициям $M1-M3$ в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

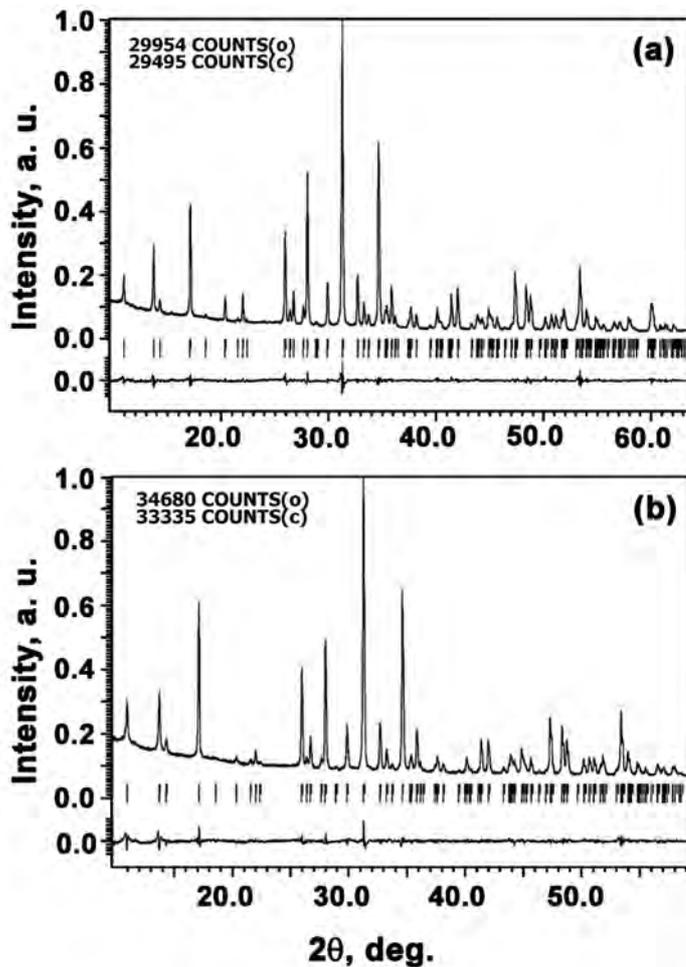


Рис. 185. Фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных дифрактограмм для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.12$ (a) и 0.72 (b). Вертикальные полосы показывают положение Брегговских рефлексов.

Симметрия усредненного кристаллического поля лигандов, создаваемая окружением позиций $M1$ и $M2$, выше, чем для позиции $M3$. Средние расстояния $M1-O$ и $M2-O$ уменьшаются с ростом x (Таблица 35), а расстояния $M3-O$ увеличиваются. Также это подтверждается индексом дисторсии полиэдров (DI) для разных КЧ, рассчитываемым согласно формуле:

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

где n – КЧ центрального атома, l_i – расстояние от центрального атома до атома кислорода, l_{av} – среднее расстояние. Рассчитанные значения индекса дисторсии приведены в Таблице 42. Значения DI для $M3-O$ возрастают, в то время как для позиций $M1$ и $M2$ данный параметр меняется незначительно.

Таблица 42. Средние межатомные расстояния и индекс дисторсии полиэдров (DI) для $Ca_{9.5-1.5x}MgEu_x(PO_4)_7$.

Состав, x	0.12	0.22	0.30	0.53	0.67	0.72	1.00 [257]
$M1-O$	2.481	2.482	2.480	2.471	2.466	2.474	2.464
$DI \langle M1-O \rangle$	0.038	0.041	0.040	0.038	0.035	0.039	0.037
$M2-O$	2.469	2.461	2.456	2.455	2.455	2.458	-
$DI \langle M2-O \rangle$	0.038	0.037	0.040	0.038	0.036	0.036	-
$M3-O$	2.511	2.519	2.520	2.531	2.527	2.536	2.829
$DI \langle M3-O \rangle$	0.024	0.029	0.028	0.027	0.023	0.046	0.052
$M4-O$	2.594	2.582	2.621	2.621	2.688	2.743	-
$Mg-O$	2.083	2.100	2.087	2.112	2.114	2.090	2.097
$P1-O$	1.548	1.575	1.599	1.569	1.571	1.585	1.518
$P2-O$	1.551	1.554	1.560	1.552	1.553	1.541	1.525
$P3-O$	1.538	1.531	1.526	1.539	1.545	1.538	-

5.2.4. Исследования методом Мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровские спектры серии $Ca_{9.5-1.5x}MgEu_x(PO_4)_7$ приведены на Рис. 186. На спектрах определялся один пик, соответствующий европию в степени окисления +3 (Рис. 186). Также, исследования методом Мёссбауэровской спектроскопии подтвердили отсутствие Eu^{2+} в образцах. Из-за наличия дополнительного электрона на внутренних f -орбиталях Eu^{2+} ($4f^7$) по отношению к Eu^{3+} ($4f^6$), ядро Eu более защищено от электронов на более внешних s -орбиталях. Это приводит к более низкому значению изомерного сдвига для Eu^{2+} (около -14 мм/с) [341].

Спектр разложен на три компоненты (симметричные синглеты), данные обработки мёссбауэровских спектров приведены в Таблице 43. Установлено небольшое уширение от 1.60 до 2.01 мм/с основного пика (G , мм/с). Изомерный сдвиг пропорционален s -электронной плотности ядер атомов европия. Изомерный сдвиг растет при увеличении координационного числа, уменьшении расстояний $Eu-O$, и увеличении ковалентности

связей Eu–O [342]. Действительно, так как Ca²⁺ замещается на более электроотрицательный элемент, то ионная составляющая связи M–O несколько ослабевает, или, другими словами, усиливается ковалентная составляющая. Также, подтверждением наблюдения различных синглетов для позиций M1–M3 является показанное нами выше изменение расстояний, особенно – их увеличение для позиции M3 (Таблица 42) при неизменном КЧ, а в случае $x = 1$ – изменении на КЧ = 9 (7+2). Самый обширный синглет 1 (~51%) с изомерным сдвигом $\delta = -1.09$ до -1.14 мм/с (от $x = 0.15$ до $x = 0.75$, Таблица 43) соответствовал Eu³⁺ в позиции M1, дополнительные синглеты 2 (~36%) и слабый синглет 3 (~13%) соответствовали Eu³⁺ в позициях M2 и M3. Отнесение синглетов хорошо согласуется с данными РСА и уточнением заселенностей Eu³⁺ в структурах. Так, например, соотношение заселенностей a_i для позиций M1:M2:M3 составляет 48%:35%:18% для состава с $x = 0.12$ по данным РСА и 52%:37%:11% по данным Мёссбауэровской спектроскопии, и находятся в пределах инструментальной погрешности. Данные Таблицы 43 показывают селективную роль позиции M1 в структуре, как наиболее предпочтительной для РЗЭ ионов в структуре β -ТСР.

Таблица 43. Параметры Мёссбауэровского спектра на ядрах ¹⁵¹Eu для Ca_{9.5–1.5x}MgEu_x(PO₄)₇.

x	Компонент	$\delta \pm 0.02$, мм/с	$A \pm 1$, %	$G \pm 0.02$, мм/с	Eu ³⁺ позиция	χ^2
0.12	Синглет 1	-1.09	52	1.60	M1	1.089
	Синглет 2	-0.07	37	1.60	M2	
	Синглет 3	0.74	11	1.60	M3	
0.22	Синглет 1	-1.09	51	1.72	M1	1.029
	Синглет 2	-0.08	36	1.72	M2	
	Синглет 3	0.68	13	1.72	M3	
0.29	Синглет 1	-1.12	50	1.75	M1	1.185
	Синглет 2	-0.09	36	1.75	M2	
	Синглет 3	0.68	14	1.75	M3	
0.53	Синглет 1	-1.11	52	1.78	M1	1.055
	Синглет 2	-0.05	35	1.78	M2	
	Синглет 3	0.66	13	1.78	M3	
0.67	Синглет 1	-1.14	49	1.81	M1	1.083
	Синглет 2	-0.11	35	1.81	M2	
	Синглет 3	0.69	16	1.81	M3	
0.72	Синглет 1	-1.14	50	2.01	M1	1.101
	Синглет 2	-0.07	36	2.01	M2	
	Синглет 3	0.75	15	2.01	M3	

δ – изомерный сдвиг, A – площадь компоненты, G – ширина линии, χ^2 – критерий Пирсона

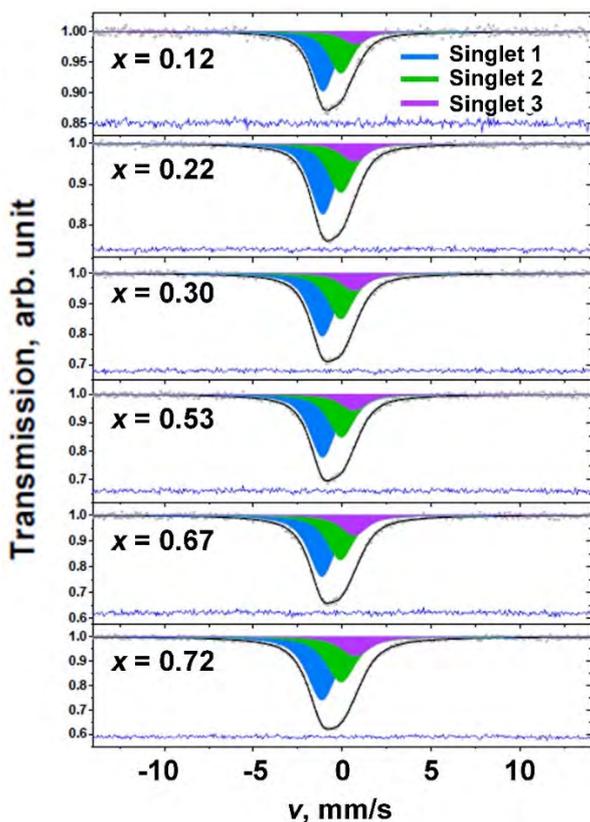


Рис. 186. Мёссбаэуэровские спектры $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Ввиду значительной ширины и неэлементарного профиля мёссбаэуэровского спектра, полученные данные (Рис. 187) для серии фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ также могут быть описаны тремя компонентами (3 неэквивалентных позиции Eu^{3+} в структуре М1, М2 и М3) для фосфатов с $x = 1/6$ и $3/6$, и двумя компонентами (2 неэквивалентных позиции Eu^{3+} в структуре М1 и М3) для ЦС фосфата с $x = 6/6$ (т. е. $x = 1.0$).

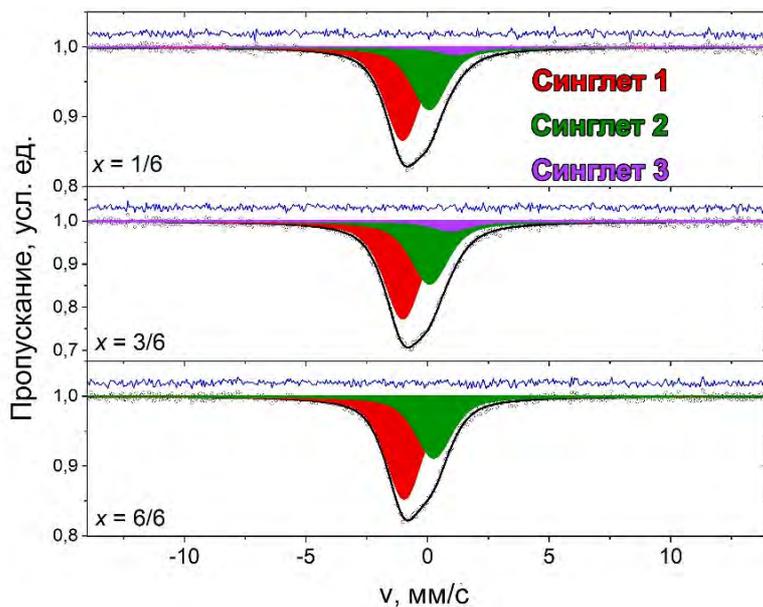


Рис. 187. Мёссбаэуэровские спектры $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 1/6, 3/6, 6/6$.

5.2.5. Исследование методом диэлектрической спектроскопии

Исследование методом диэлектрической спектроскопии подтвердило данные, полученные при уточнении кристаллической структуры о полярном строении (ПГ $R3c$) веществ в системе $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ во всем твердом растворе, исключая $x = 1$. Данные приведены на Рис. 188. На зависимости $\tan \delta(T)$ присутствовал характерный максимум, предшествующий аномалии на $\epsilon(T)$ (Рис. 188) для всех образцов, за исключением состава с $x = 1$, где наблюдалось полное отсутствие максимума на $\tan \delta(T)$. Такое поведение диэлектрических характеристик соответствует сегнетоэлектрикам, и, следовательно, полярному строению с ПГ $R3c$. При достижении температуры ФП структура претерпевает изменение с повышением симметрии ($R3c \rightarrow R\bar{3}c$), и сигнал $\epsilon(T)$ снижается. Рост значений $\epsilon(T)$ при более высоких температурах соответствовал росту ионной проводимости по кальцию [343]. Такое изменение симметрии подтверждается отсутствием сигнала ГВГ при температурах больших ФП. Стоит отметить, что по мере гетеровалентного замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ эффекты на кривых $\tan \delta(T)$ (Рис. 168а) становятся более размытыми.

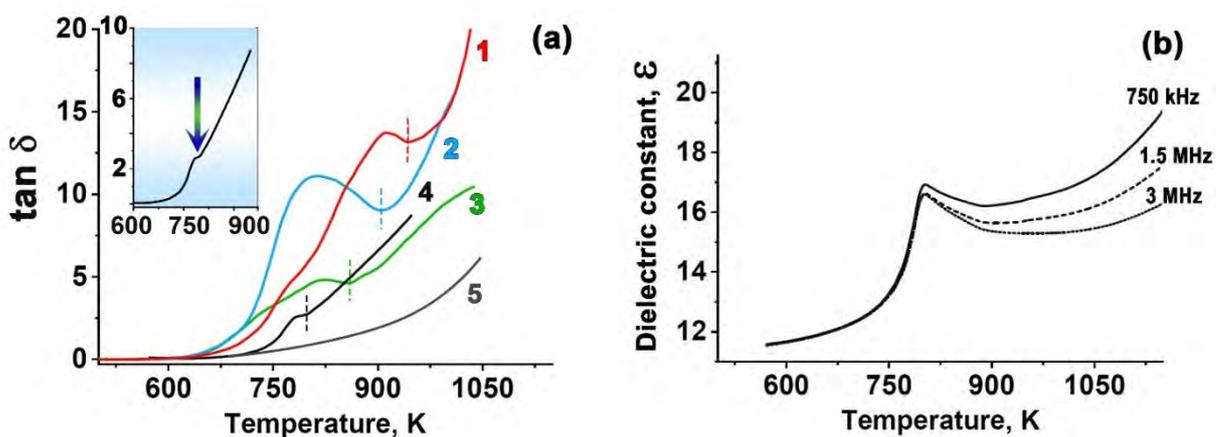


Рис. 188. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ (а) для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 0.22$ (1); 0.30 (2); 0.53 (3), 0.72 (4) и 1.00 (5) при 750 кГц. Вставка демонстрирует увеличенный максимум для состава с $x = 0.72$; Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ (б) для $x = 0.72$.

5.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$

5.3.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$

Для серии фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ были исследованы спектры ФЛ при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (Рис. 189). Профили спектров ФЛ содержали стандартные переходы катионов европия в степени окисления +3, в соответствии с данными Мёссбауэровской спектроскопии. Широкой полосы, которая соответствует Eu^{2+} излучению, на спектрах ФЛ не зарегистрировано. Полосы соответствуют релаксации с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на термы основного состояния $^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$). Отметим, что в данной серии, в области 525–545 нм (Рис. 189 вставка) присутствуют

полосы малой интенсивности, соответствующие переходам с более высокоэнергетического возбужденного уровня 5D_1 на терм 7F_1 . Низкая интенсивность данного перехода обусловлена мультифононной релаксацией по схеме $^5D_J \rightarrow ^5D_{J-1}$ посредством быстрого процесса с участием фононов [344].

Основной пик свечения соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и расположен при 612 нм (Рис. 189), все полосы хорошо разрешены. Измерения при комнатной (300 К) температуре и при охлаждении (80 К) показали одинаковое разрешение (Рис. 190). Различие интенсивностей при изменении температуры связано с температурным тушением ФЛ. Как правило, понижение температуры вызывает заострение полос переходов фотолюминесценции за счет уменьшения теплового возбуждения решетки. Ширина основной полосы свечения не превышает 10 нм, что соответствует требованиям, предъявляемым к люминофорам красного свечения [345], при этом ширина на полувысоте слабо изменяется в зависимости от состава.

Концентрационная зависимость ФЛ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведена на (Рис. 189 вставка). Монотонное возрастание интенсивности ФЛ было выявлено до $x = 0.67$. Образец с $x = 0.72$ выпадал из тенденции монотонного роста, что, по-видимому, связано с выбросом. В целом, серия $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ представляет собой эффективные люминофоры из-за отсутствия концентрационного тушения люминесценции Eu^{3+} .

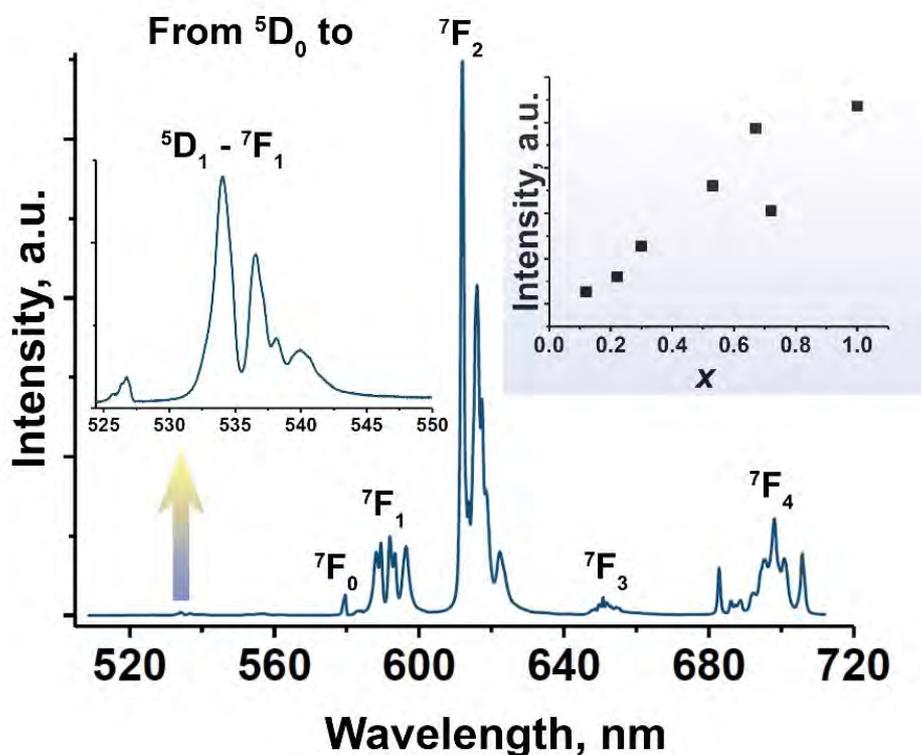


Рис. 189. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

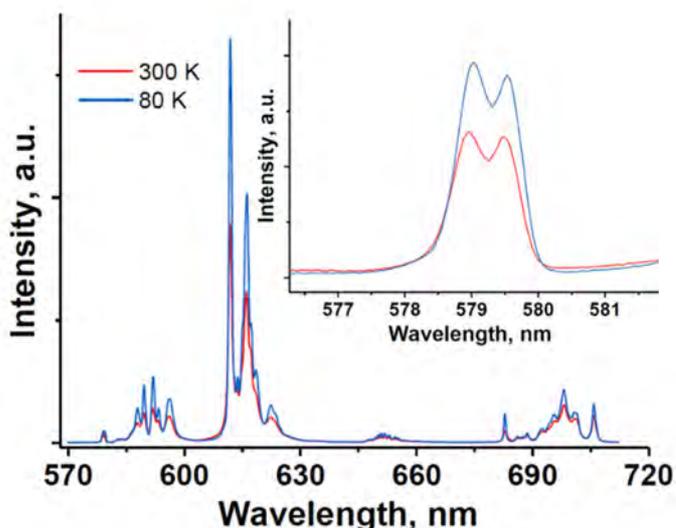


Рис. 190. Сравнение спектров ФЛ при 80 К и 300 К для $\text{Ca}_{9.32}\text{MgEu}_{0.12}(\text{PO}_4)_7$.

Анализ гиперчувствительного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ показал его расщепление (Рис. 191), полоса является несимметричной, которую можно аппроксимировать тремя гауссианами (Рис. 192). Центры гауссовских компонент располагаются при 579.44 нм (2.140 эВ), 578.90 нм (2.142 эВ) и 578.36 нм (2.144 эВ), подтверждая данные РСА и Мессбауэровской спектроскопии о заселении Eu^{3+} трех неэквивалентных позиций при $x < 1$. Так как энергетическое положение полосы перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ напрямую связано со средним расстоянием $\text{Eu}-\text{O}$ [261], то компонента при 2.144 эВ может быть отнесена к Eu^{3+} в позиции $M3$, компонента при 2.142 эВ – к позиции $M1$, а 2.140 эВ – к $M2$. Интенсивность компоненты полосы, относящейся к позиции $M1$, снижается при увеличении концентрации Eu (Рис. 191), в то время как длинноволновая компонента растет.

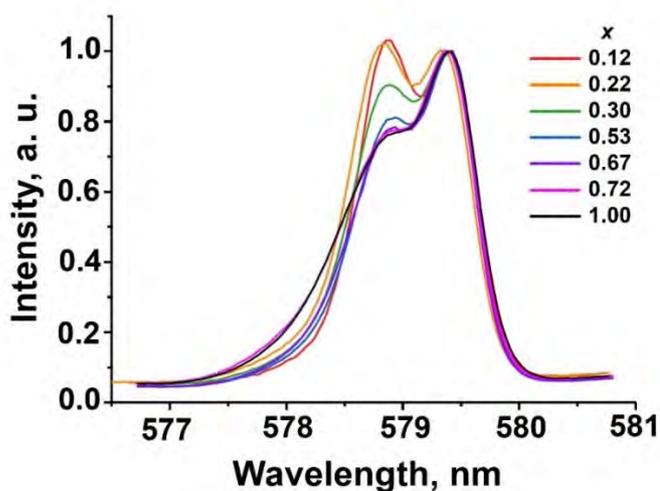


Рис. 191. Спектр ФЛ $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ в области перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

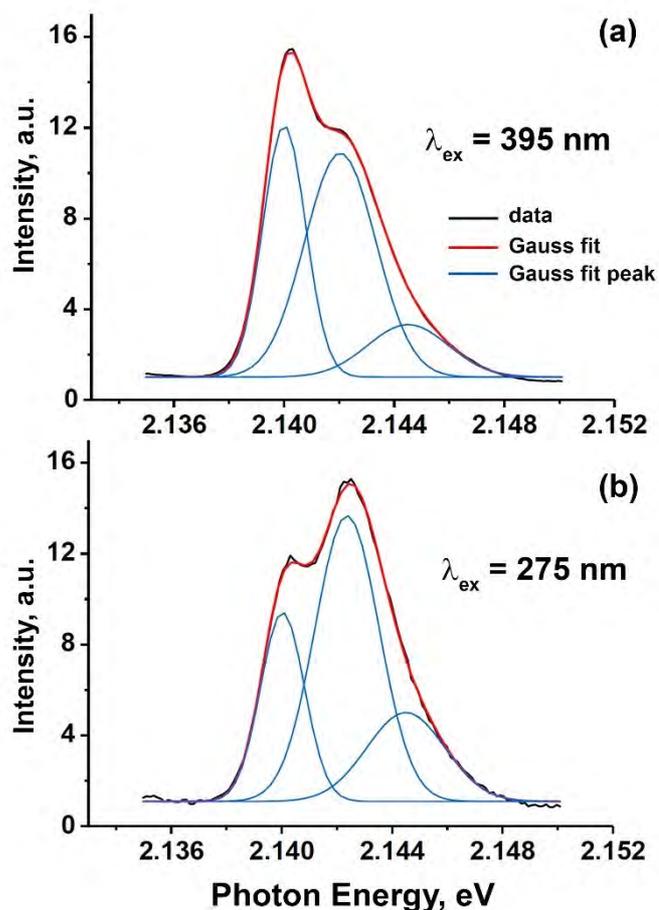


Рис. 192. Разложение на гауссовские компоненты перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.72$) при 395 нм (а) и 275 нм (б) возбуждении, $T = 300 \text{ K}$.

Можно предположить, что данный эффект связан с перераспределением заселенностей позиций $M1$ и $M3$. Однако из анализа площади под гауссианами и их FWHM значений, наблюдается лишь незначительное изменение заселенностей без четкой тенденции (Рис. 193). Уменьшение интенсивности полосы, относящейся к позиции $M1$, компенсируется ее уширением, что сохраняет площадь под кривой примерно на одном уровне. Данное уширение может быть связано с искажением окружения – DI (Таблица 42), т. е. с увеличением разупорядочения катионного окружения. Также это искажение приводило к размытию сегнетоэлектрического ФП (Рис. 188). Разложение на гауссианы для всех образцов серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показано на рисунке Рис. П7 Приложения.

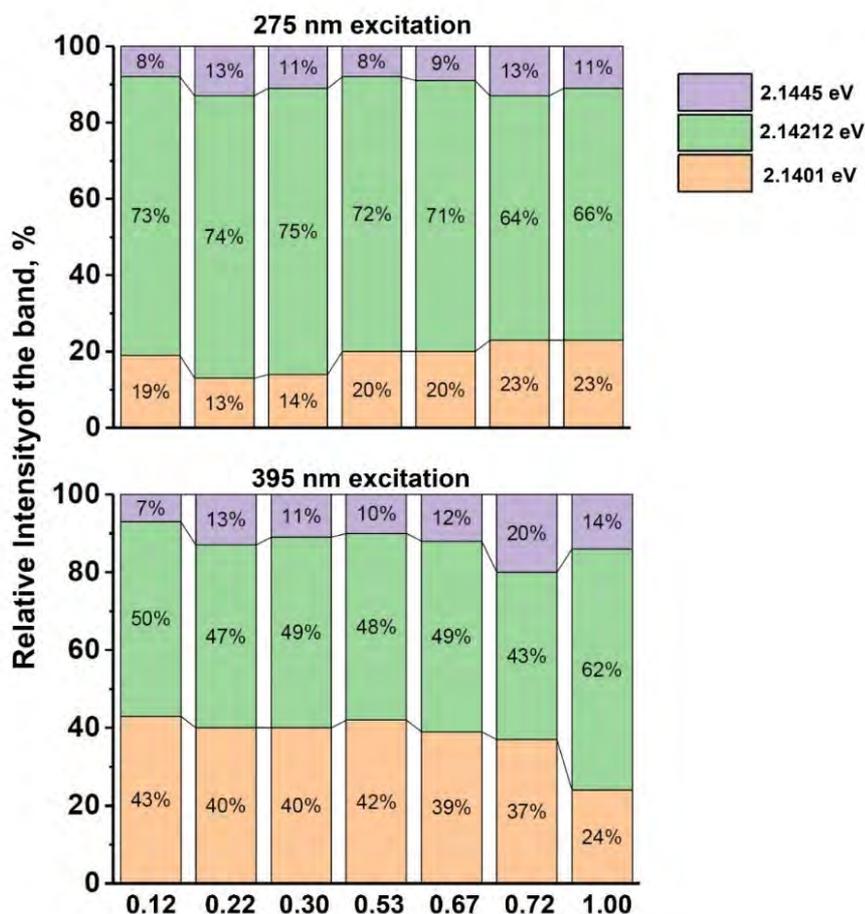


Рис. 193. Соотношение интенсивностей Гауссовских компонент при 2.1401, 2.1421, 2.1445 эВ в переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при 275 нм и 395 нм возбуждении.

Относительная интенсивность полос перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ зависит от длины волны возбуждения. При возбуждении 395 нм полоса 579.44 нм доминирует для всех образцов (Рис. 191), кроме $x = 0.12, 0.22$. Однако при возбуждении на 275 нм в спектрах всех образцов доминирует полоса 578.9 нм (Рис. 194, Рис. П8 Приложения). Для выявления различий возбуждения Eu^{3+} в позициях $M1$ и $M2$ были измерены спектры возбуждения ФЛ для этих двух полос (Рис. 195). Спектр ВФЛ ионов Eu^{3+} в позиции $M3$ не измерялся из-за малой интенсивности данной полосы в группе компонент перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и его перекрывания с интенсивной полосой, связанной с свечением Eu^{3+} в позиции $M1$. Спектры ВФЛ для всех образцов из серии показаны на Рис. П9 Приложения.

Спектры ВФЛ демонстрируют стандартные переходы катиона Eu^{3+} (Рис. 195). Широкие полосы в области 220–320 нм с максимумом при 255 нм относятся к СТВ и соответствуют переходам возбужденных электронов с 2p-делокализованной орбитали O^{2-} на частично заполненную 4f-орбиталь иона Eu^{3+} . В области 300–500 нм серия полос обусловлена $4f^6-4f^6$ переходами катиона Eu^{3+} : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,4}$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ при 300, 319, 328, 362, 383, 395, 416, 464 нм, соответственно.

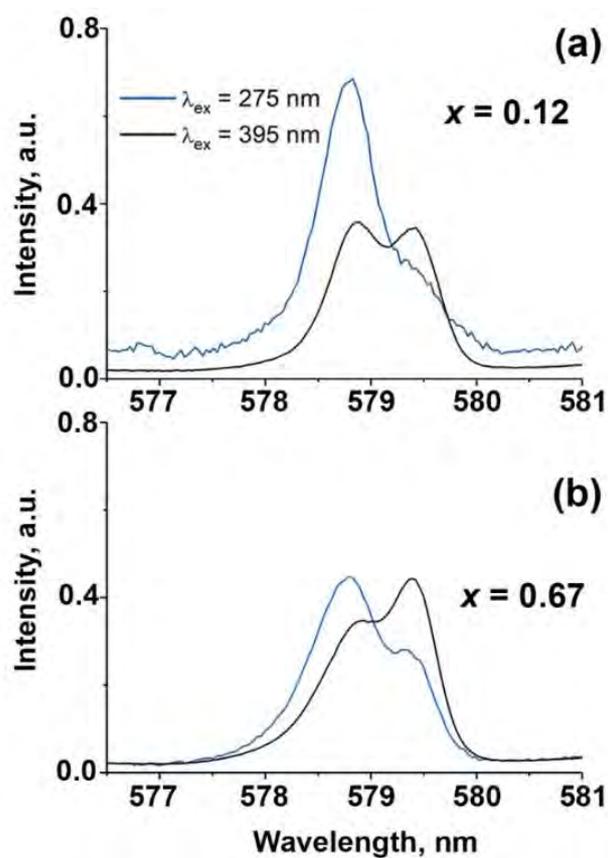


Рис. 194. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 0.12$ (а) и $x = 0.67$ при $\lambda_{\text{ex}} = 275$ и 395 нм в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, $T = 300$ К.

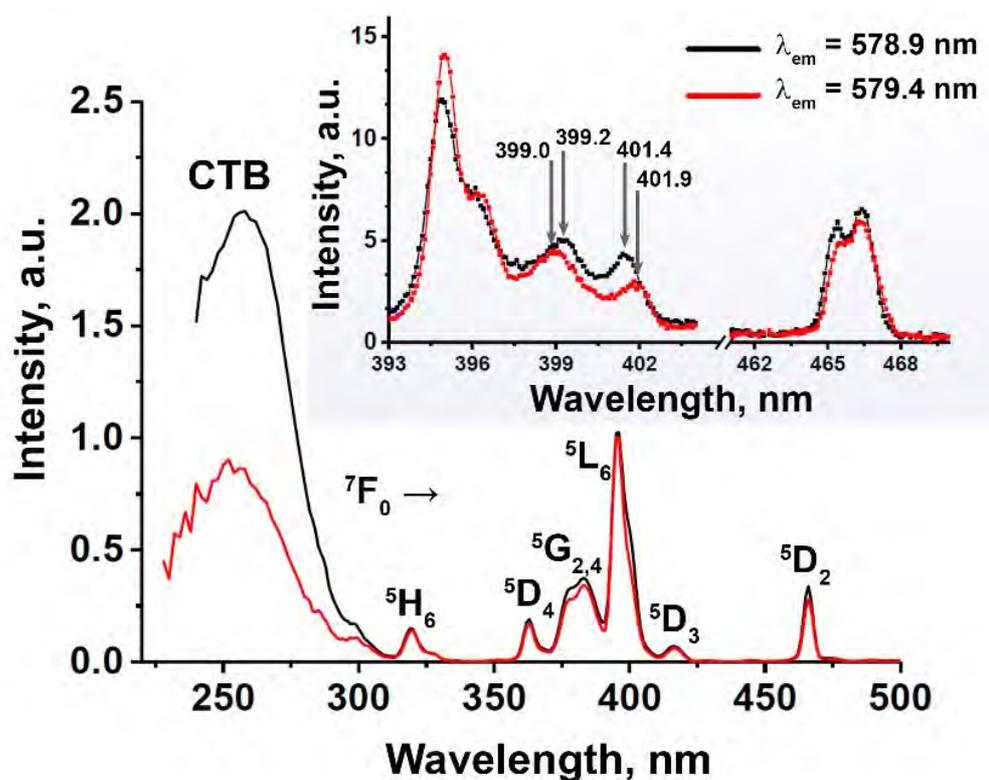


Рис. 195. Спектр ВФЛ $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.67$.

На Рис. 195 показано изменение спектра ВФЛ для полос излучения 579.44 и 578.90 нм. Энергетическое положение 4f-уровней незначительно меняется для Eu^{3+} , занимающего разные позиции в структуре, что проявляется в небольшом смещении положения линий возбуждения (см. вставку к Рис. 195). Однако наиболее заметным отличием является относительная интенсивность полосы СТВ, которая в 2 раза выше для $\lambda_{\text{em}} = 578.90$ нм. Она показывает, что вероятность переходов с переносом заряда сильно зависит от симметрии позиции, в которой находится Eu^{3+} . Поскольку координационное число КЧ = 8 как в позициях $M1$, так и в $M2$, в полиэдрах имеется восемь неэквивалентных атомов кислорода. Индекс дисторсии DI для этих излучающих центров почти не отличается, однако длина связи $M1\text{--O}$ больше, чем $M2\text{--O}$ (Таблица 42). Тогда в соответствии с координатно-конфигурационной моделью [274] безызлучательные потери при возбуждении оптического центра $M2$ через СТВ выше, чем при излучении $M1$, т. е. эффективность переноса энергии от 2pO до 4fEu для оптического центра $M2$ будет меньше (Рис. 195). Таким образом, основной вклад в люминесцентные свойства вносят ионы Eu^{3+} располагающиеся в позиции $M1$.

Рис. 196 демонстрирует температурную зависимость спектров ФЛ. Эмиссионные линии уширяются при увеличении температуры от 80 К до 500 К (Рис. 196а), что связано с более высокой скоростью взаимодействия между 4f-электронами активатора и фононами матрицы. Снижение интенсивности излучения в области переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ с ростом температуры (Рис. 196б) частично связано с термическим тушением свечения Eu^{3+} , а частично – с тепловым заселением уровня ${}^5\text{D}_1$. Такое же поведение спектров ФЛ было обнаружено и для других образцов из серии (Рис. П10 Приложение). Основная полоса свечения тушится на 15% при нагревании от комнатной температуры до 500 К, что свидетельствует о достаточно хорошей стабильности по сравнению с другими классами неорганических люминофоров, например, на основе фторидов или силикатов.

Для переходов с уровня ${}^5\text{D}_1$ характер поведения интенсивности другой. Интенсивность уменьшается до 335 К и растет при более высоких температурах (Рис. 196б). Увеличение связано с термической популяцией ${}^5\text{D}_1$ с более низкого уровня ${}^5\text{D}_0$. Различные тенденции в тепловом поведении линий излучения от переходов с уровнями ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_0$ позволяют рассматривать исследуемые соединения как люминофоры, пригодные для люминесцентной термометрии.

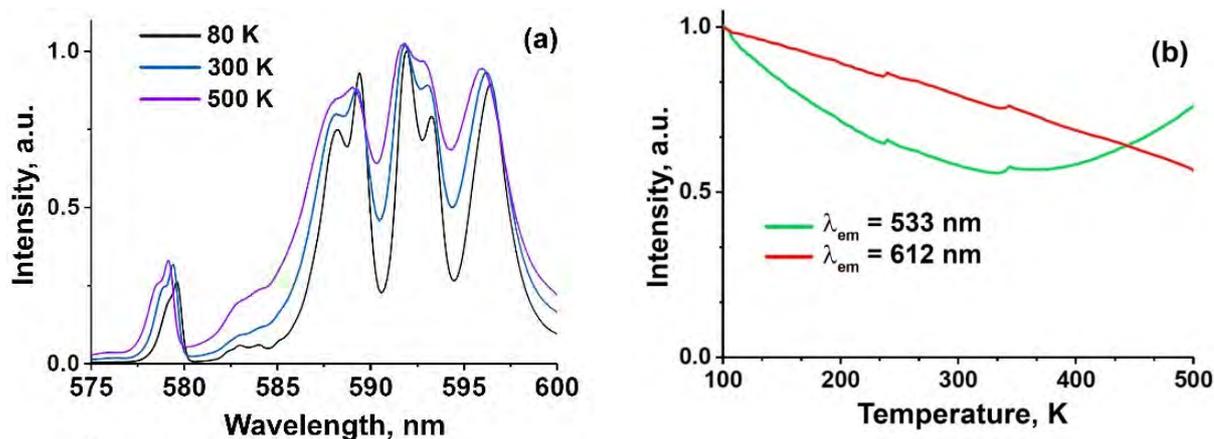


Рис. 196. Исследование температурной стабильности фотолюминесценции: $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ спектр ФЛ при 80, 300, 500 К ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) (а); интенсивность переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ при нагревании. Незначительные флуктуации при 240 и 345 К наблюдаются ввиду нестабильности источника излучения.

5.3.2. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$

Спектр ВФЛ для образцов фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 197), зарегистрированный при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм, содержит стандартные переходы с терма основного состояния $^7\text{F}_0$ на термы возбужденных состояний катиона Eu^{3+} для изученных образцов. Широкая полоса в области 220 ~ 330 нм соответствует области СТВ. В области 315–475 нм содержится характерная серия внутрицентровых $4f-4f$ переходов: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_5$ (319 нм), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (362 нм), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2,4}$ при (376–383 нм), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (395 нм), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (415 нм), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (464 нм). При увеличении концентрации Eu^{3+} растет и интенсивность данных переходов (Рис. 197), в то время как интенсивность полосы с переносом заряда СТВ незначительно падает, что отвечает повышению концентрации более электроотрицательного, по сравнению с кальцием, элемента – европия ($\chi = 1.2$).

Спектр ФЛ представлен на Рис. 198 и демонстрирует стандартные внутрицентровые переходы $4f-4f$ катиона Eu^{3+} , которые реализуются с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на термы основного состояния $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Электро-дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ является доминирующим на спектре и наблюдается в области 610 ~ 630 нм. По мере гетеровалентного замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ имеется монотонный рост интегральной интенсивности (вставка на Рис. 198). Таким образом, увеличение концентрации ионов Eu^{3+} не приводит к концентрационному тушению. Отметим, что выпадения состава с $x = 0.72$ в серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, действительно, является выбросом из тенденции монотонного роста. При этом наибольшую интенсивность демонстрирует образец с ЦС строением.

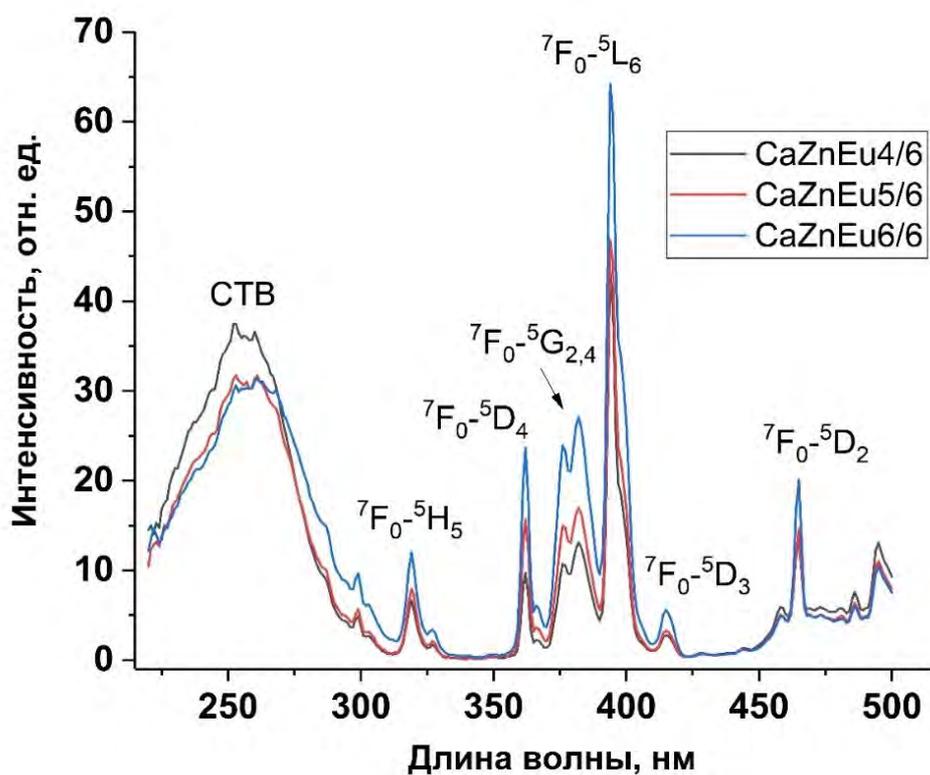


Рис. 197. Спектры ВФЛ $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 4/6, 5/6, 6/6$ ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм).

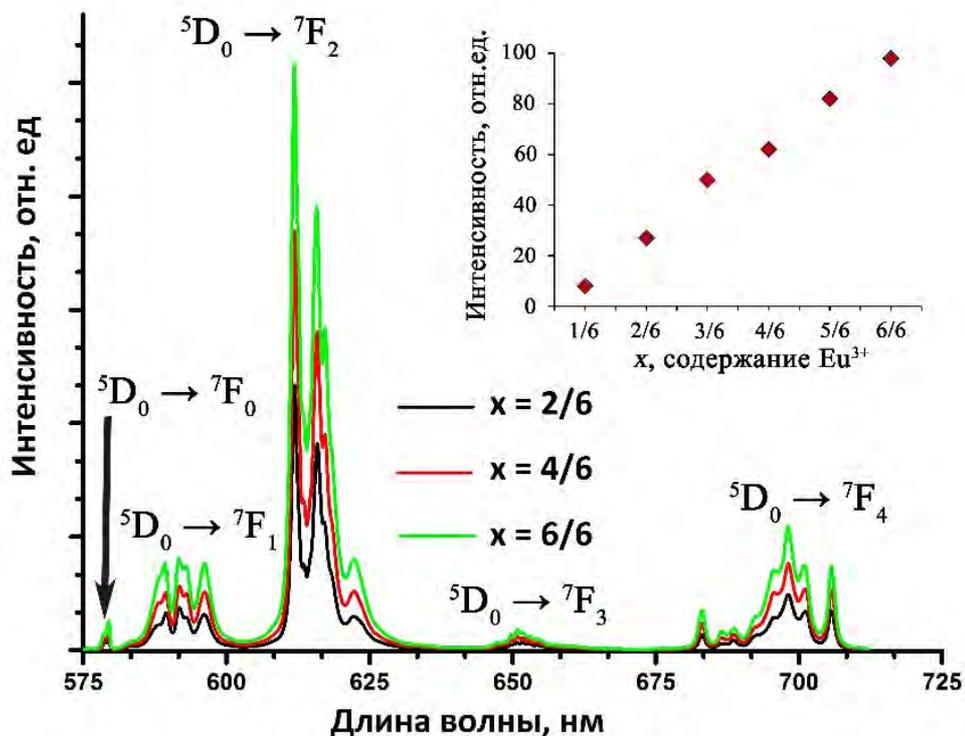


Рис. 198. Спектр ФЛ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 2/6, 4/6, 6/6$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм); вставка: нормированная интегральная интенсивность ФЛ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

Проанализируем ЭД переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (Рис. 199а). Как отмечалось ранее, положение полос зависит от средней длины связи. Анализ структур на примере серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показывает, что $\langle M1-O \rangle$ в полиэдрах меняются незначительно, в то время как $\langle M3-O \rangle$ претерпевает большие изменения и увеличиваются. Действительно, полоса при $\sim 578.5-578.8$ нм меняет свое положение, и отвечает нахождению Eu^{3+} в позициях $M1$ и $M2$, в то время как компонента при ~ 579.45 нм практически остается неизменной, отвечая заселенности позиции $M3$ [261]. При переходе к составу с $x = 6/6$ ($x = 1.0$) левая компонента полосы перехода вырождается в одну и приобретает практически симметричный характер. Коэффициент асимметрии R/O , рассчитанный из спектров приведен на Рис. 199б и увеличивается с повышением концентрации Eu^{3+} , что свидетельствует о росте искажения координационного окружения.

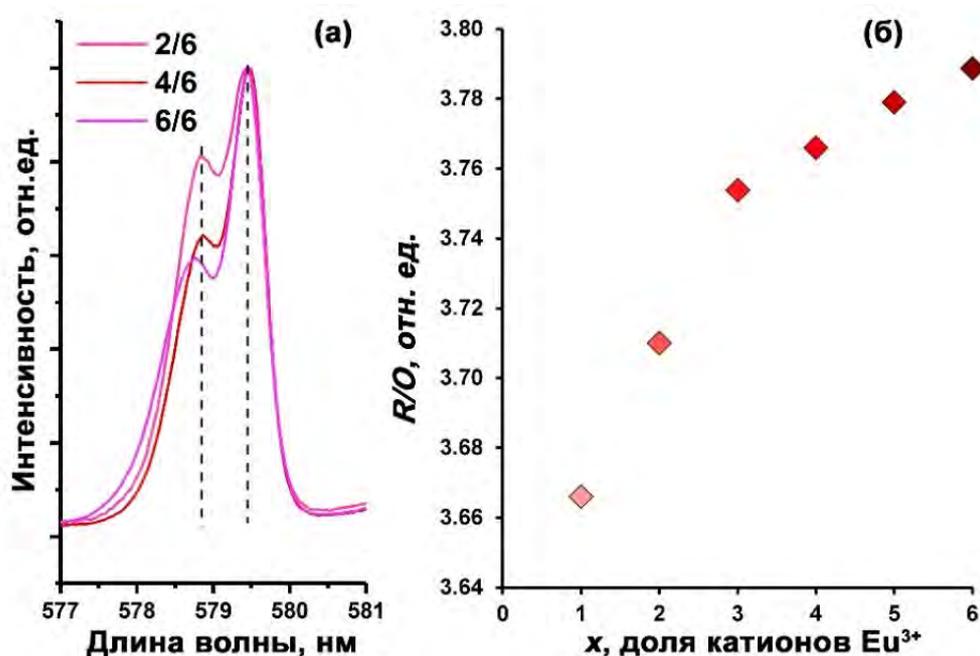


Рис. 199. (а) Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ катиона Eu^{3+} при $\lambda_{ex} = 395$ нм, $x = 2/6, 4/6, 6/6$; (б) Коэффициент асимметрии R/O для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

5.3.3. Цветовые характеристики фотолюминесценции

Расчеты цветовых CIE координат приведены для фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ в Таблице 44. Так как во всех веществах в серии $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ доминирует ЭД ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переход, то каждый образец характеризуется результирующим свечением в красной области видимого спектра. Значения CIE меняются незначительно и близки к красному стандарту (0.67, 0.33) [345] и коммерческому люминофору $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.655; 0.345) (Рис. 200). Изменение CIE координат и их небольшое смещение в область глубокого красного связано с возрастающей интенсивностью ФЛ и повышению ширины доминирующей полосы.

Таблица 44. Значения CIE цветных координат (x,y) для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

содержание Eu^{3+}	Цветовые координаты CIE	
	X	Y
1/6	0.652	0.344
2/6	0.651	0.343
3/6	0.650	0.339
4/6	0.649	0.345
5/6	0.651	0.343
6/6	0.649	0.340

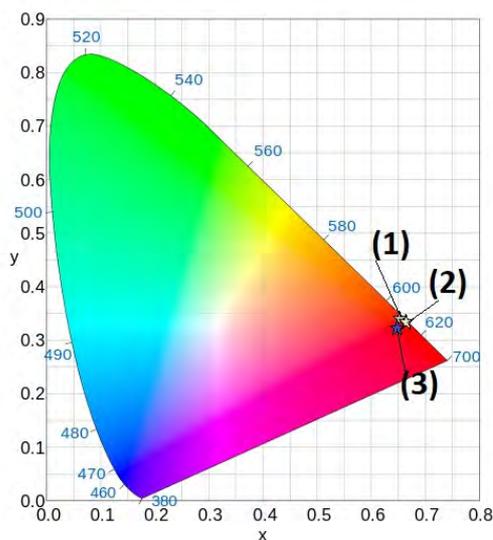


Рис. 200. CIE координаты для $\text{Ca}_{8.75}\text{ZnEu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (1), красного стандарта (2) и коммерческого люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3).

5.4. Твердые растворы $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$

5.4.1. Рентгенофазовый анализ

Фрагменты рентгенограмм фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$) приведены на Рис. 201. Положение и количество рефлексов на дифрактограммах соответствуют $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2, № 70-2065). Все отражения могут быть проиндексированы в тригональной сингонии (ПГ $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Замещение Ca^{2+} ($r_{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$) на Yb^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 0.98 \text{ \AA}$) приводит к уменьшению параметров и объема элементарных ячеек (Таблица 45, Рис. 202). Такое изменение прямо противоположно наблюдаемому в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{Eu}^{3+}$ [324], Ce^{3+} [346]), где указанные величины возрастали с увеличением содержания иона РЗЭ. Такой характер изменения параметров элементарных ячеек в твердых растворах с $R = \text{Eu}^{3+}$, Ce^{3+} и Yb^{3+} может быть обусловлен различным распределением катионов РЗЭ по позициям структуры. Отсутствие примесных отражений на рентгенограммах твердого раствора $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ доказывает, что катионы Yb^{3+} полностью включены в структуру $\beta\text{-TCP}$ вплоть до $x = 1$. Однако, дальнейшее увеличение концентрации Yb^{3+} ($x >$

1) приводит к появлению рефлексов фазы YbPO_4 (PDF-2, № 76-1643) на рентгенограммах, и в твердом растворе граница однофазной области расположена при $x = 1$.

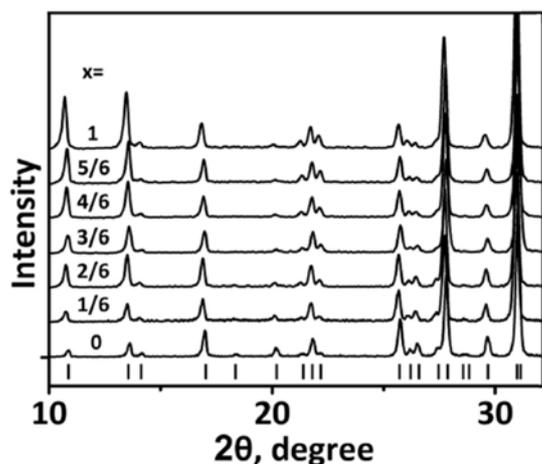


Рис. 201. Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$). Вертикальные линии демонстрируют положение Брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2, № 70-2065).

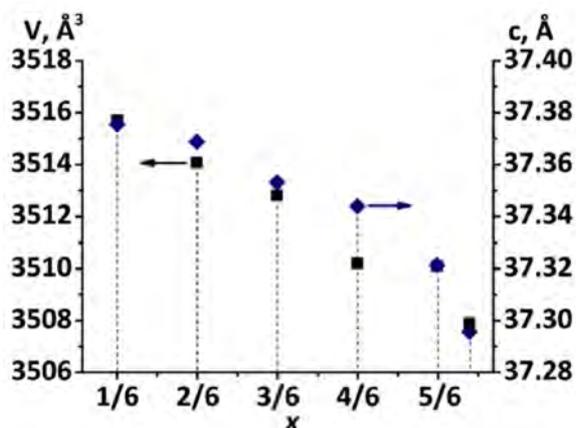


Рис. 202. Зависимость параметра c и объема V элементарных ячеек в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ от x – содержания Yb^{3+} ($0 \leq x \leq 1$)

Таблица 45. Параметры элементарных ячеек $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	10.4237(2)	37.379(4)	3517.4(1)
0.167	10.4219(4)	37.375(2)	3515.7(3)
0.333	10.4204(5)	37.368(2)	3514.1(3)
0.50	10.4207(2)	37.353(2)	3512.8(1)
0.667	10.4181(5)	37.343(2)	3510.2(3)
0.833	10.4211(5)	37.321(2)	3510.1(3)
0.9	10.4215(4)	37.296(2)	3508.0(3)
1	10.4295(4)	37.326(2)	3516.2(2)

5.4.2. Исследование $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ методом электронной микроскопии

Изображение СЭМ фосфата $\text{Ca}_{9.75}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ приведено на Рис. 203. Частицы имеют гладкую морфологию, а диаметр варьировался от 10 до 60 мкм. Данные ИСП-ОС приведены в Таблице 46.

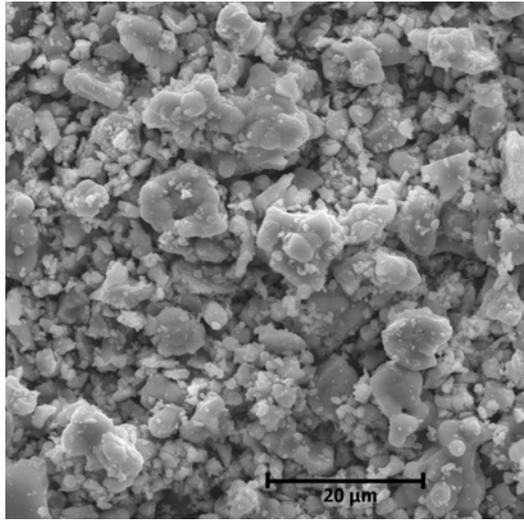


Рис. 203. СЭМ изображение фосфата $\text{Ca}_{9.75}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$.

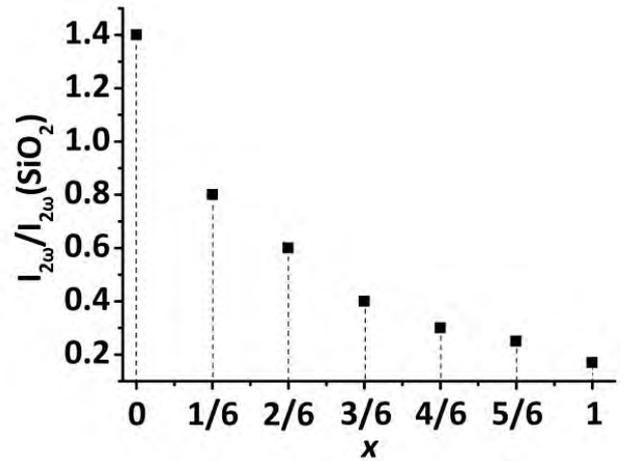


Рис. 204. Зависимость интенсивности сигнала ГВГ от содержания Yb^{3+} в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ (размер частиц 3–5 мкм).

Таблица 46. Температуры фазовых переходов T_c , значения сигналов ГВГ ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$) ($\pm 10\%$), значения критического расстояния между центрами свечения R_c (Å) и соотношения катионов Ca/Yb, определенные методами ИСП-ОС и при уточнении структур методом РСА.

x	Ca/Yb соотношение, ИСП-ОС	Ca/Yb соотношение, Структурное уточнение	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ 40-60 мкм	T_c , К	R_c , Å
0			1.4	1203 [35]	-
1/6		10.328/0.115	0.8	1130*/1149**	9.07
2/6	9.98/0.35	10.064/0.29	0.6	1053*	7.20
3/6		9.811/0.459	0.4	982**	6.29
4/6	9.46/0.69	9.557/0.629	0.3	913*	5.71
5/6		9.337/0.775	0.25	863*/843**	5.30
0.9		9.208/0.861	0.2	818**	5.16
1		9/1	0.17	788*/794**	4.99

* – Данные диэлектрической спектроскопии; ** – Данные ДСК.

5.4.3. Фазовые переходы в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$

Исследование методом ГВГ

Интенсивности сигналов ГВГ $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$) для приведены в Таблице 46 и на Рис. 204. Наряду с увеличением концентрации Yb^{3+} сигнал ГВГ падает. Однако вплоть до $x = 1$ сам сигнал ГВГ был зарегистрирован, что указывает на отсутствие центра симметрии в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$. Результаты как ГВГ, так и РСА, позволяют заключить, что данный твердый раствор обладает симметрией $R3c$ на основе β -ТСР во всем концентрационном диапазоне.

Величина сигнала ГВГ зависит от температуры и закономерно уменьшается с ее ростом (Рис. 205). В твердых растворах при температуре T_c сигнал ГВГ исчезает, что соответствует изменению симметрии с нецентросимметричной на центросимметричную. При охлаждении сигнал ГВГ восстанавливается и увеличивается без заметного гистерезиса. Постепенное уменьшение/увеличение сигнала ГВГ в широком диапазоне температур указывает на последовательное изменение кристаллической структуры. Такой фазовый переход можно отнести к переходу первого рода.

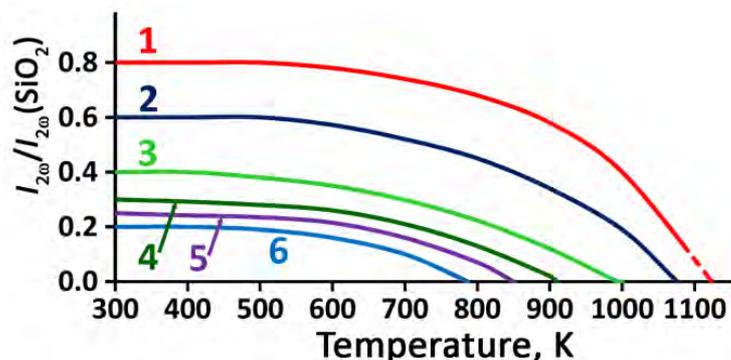


Рис. 205. Температурная зависимость интенсивности сигнала ГВГ в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 1/6$ (1), $2/6$ (2), $3/6$ (3), $4/6$ (4), $5/6$ (5), 1 (6).

Исследования методом диэлектрической спектроскопии

Измерения методом диэлектрической спектроскопии для $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 206 и Рис. П11 приложения. Для всех образцов наблюдается аномалия на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в виде характерного острого максимума при температуре фазового перехода (T_c). Положение этих аномалий не зависит от частоты приложенного поля. Аномалия на зависимости $\epsilon(T)$ может быть связана как с сегнетоэлектрическим (СЭ), так и с антисегнетоэлектрическим (АСЭ) фазовыми переходами. Наличие максимума на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta(T)$ при температуре ниже T_c является аргументом в пользу интерпретации этой аномалии как СЭ фазового перехода. Для фазовых переходов типа СЭ кривая $\tan\delta(T)$ обычно имеет максимум несколько ниже T_c на зависимости $\epsilon(T)$, что связано с изменением доменной структуры до достижения температуры Кюри. Полученные петли гистерезиса считаются доказательством СЭ фазового перехода. Как указывалось ранее [347,348], из-за низкой подвижности доменов при комнатной температуре и высокой подвижности ионов кальция при более высоких температурах, в соединениях на основе β -ТСР невозможно получить петли гистерезиса.

Таким образом, аномалия на зависимости $\epsilon(T)$, максимум на $\tan\delta(T)$ и данные ГВГ свидетельствуют о наличии перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние в серии $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ с температурами перехода $T_c = 1203 \text{ K}$ ($x = 0$) – 788 K

($x = 1$). Увеличение содержания иттербия приводит к значительному снижению температуры фазового перехода (Таблица 46).

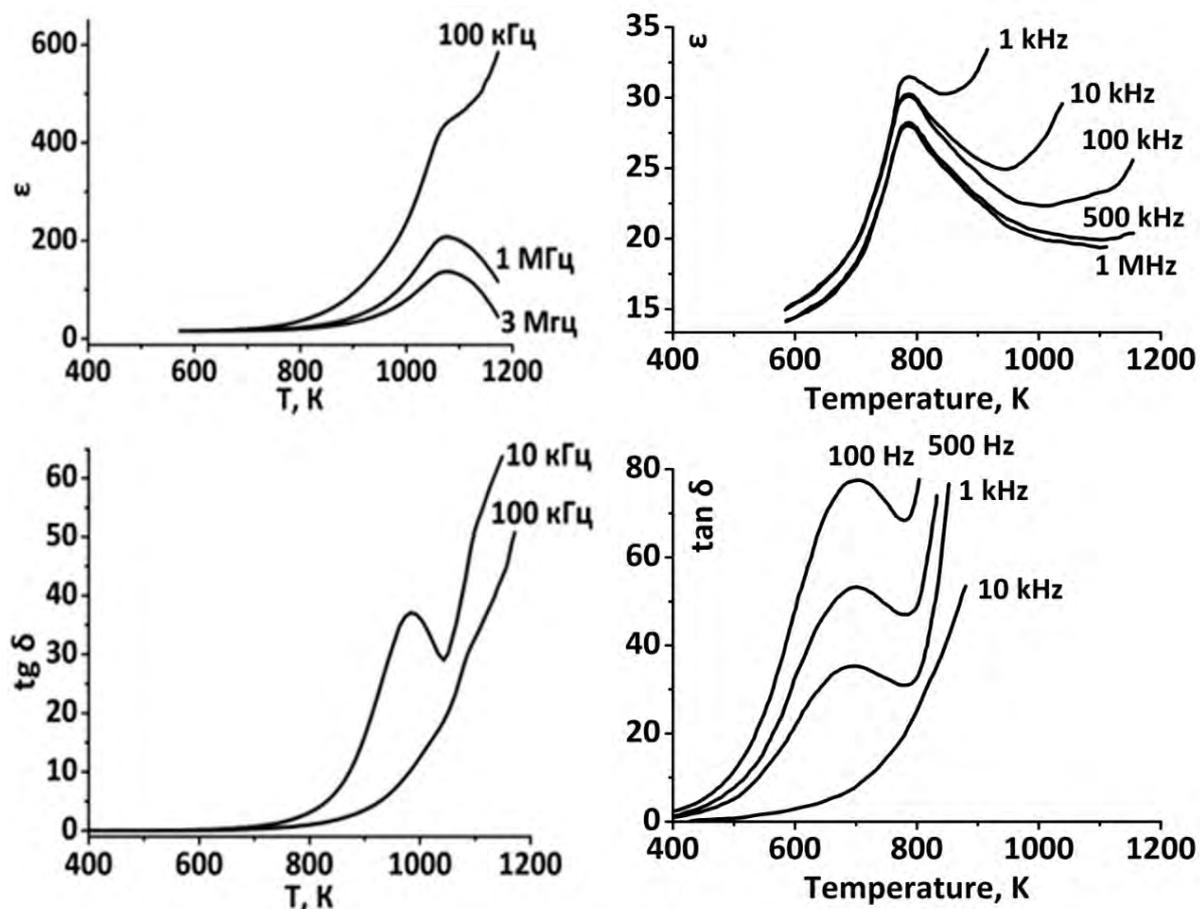


Рис. 206. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) для $\text{Ca}_{10}\text{Yb}_{0.333}(\text{PO}_4)_7$ (слева) и $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$ (справа).

Измерения методом ДСК

В твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ при исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии также наблюдается обратимый фазовый переход (Рис. 207). На выделенном фрагменте приведен кривой в цикле нагрев/охлаждение ДСК для $\text{Ca}_{9.15}\text{Yb}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$, а также для других образцов на Рис. П12 приложения. При повышении температуры на кривых ДСК фосфата $\text{Ca}_{9.15}\text{Yb}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ присутствует эндотермический эффект, максимум которого расположен при $T = 819$ К. В цикле охлаждения данный эффект (максимум при $T = 802$ К) воспроизводится в виде экзотермического. Так как в цикле нагрев/охлаждение существует гистерезис ($\Delta T = 17$), то данный факт свидетельствует в пользу обратимого фазового перехода первого (I) рода. Значение энтальпии для данного обратимого СЭ-ПЭ фазового перехода (T_c) в фосфате $\text{Ca}_{9.15}\text{Yb}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ составляет $\Delta H = 1.4$ кДж/моль.

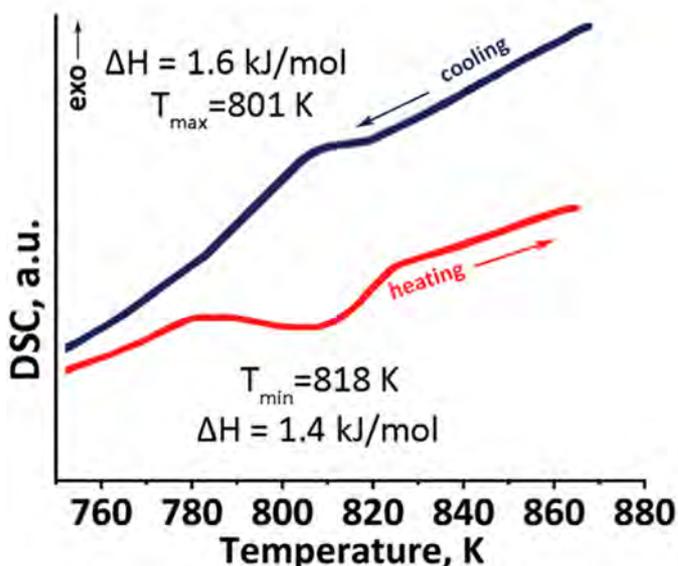


Рис. 207. Кривые ДСК для $\text{Ca}_{9.15}\text{Yb}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$.

5.4.4. Кристаллические структуры $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$

В качестве стартовой модели для уточнения кристаллических структур фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 < x \leq 1$) были использованные кристаллографические данные для незамещенного фосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [9]. На первоначальном этапе было произведено уточнение координат атомов, последовательно, начиная с катионной части, а затем в анионной. Процесс уточнения проводился при постоянном контроле межатомных расстояний. После этого уточнялись заселенности кристаллографических позиций $M1$ – $M5$. Установлено, что в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, катионы Yb^{3+} замещают ионы Ca^{2+} в позициях $M1$ – $M2$ и $M5$. Распределение катионов Yb^{3+} на заключительном этапе уточнения в фосфатах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $0 < x \leq 1$ определяли с учетом связанных заселенностей $(M1 - M5) = n\text{Ca}^{2+} + (1-n)\text{Yb}^{3+}$, однако без стехиометрических ограничений на соотношение катионов Yb/Ca .

Параметры, характеризующие качество уточнения приведены в Таблице П23. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, заселенности и избранные межатомные расстояния для $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $0 < x \leq 1$ приведены в Таблице П24 и Таблице П25 приложения. На Рис. 208 изображены зависимости заселенности кристаллографических позиций $M1$, $M2$ и $M5$ катионами Yb^{3+} от их концентрации в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$. Было установлено, что катионы Yb^{3+} предпочтительно заселяют позицию $M5$. Сходное распределение катионов Yb^{3+} ранее было показано в двойном фосфате $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$ [349] и изоструктурном ванадате $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ [350]. При этом, согласно, данным уточнения, в позициях $M3$ и $M4$ катионов Yb^{3+} обнаружено не было.

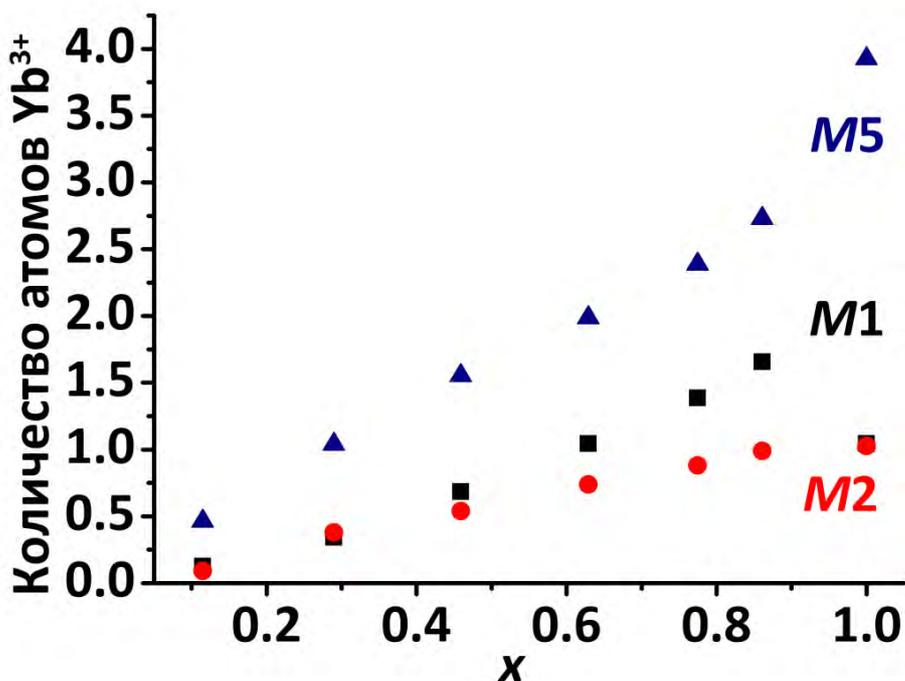


Рис. 208. Зависимость заселенности позиций $M1$, $M2$ и $M5$ от числа катионов Yb^{3+} в $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$.

5.4.5. Люминесцентные свойства $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$

Спектры ВФЛ для $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$ приведены на Рис. 209. На спектрах присутствует широкая полоса, отвечающая полосе СТВ по связям $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ [351,352] в области от 280 до 375 нм, также можно выделить вторую полосу слабой интенсивности при 420 нм [351]. Полоса СВТ для Yb^{3+} -содержащих люминофоров находится, в среднем, на 0.43 эВ выше по энергии по сравнению с Eu^{3+} -содержащими. Так, как было показано выше нами $E_{СТВ}$ для Eu^{3+} -допированных люминофоров расположена в области 220 нм ($45\,000\text{ см}^{-1}$) [332,333], тогда как для Yb^{3+} — $E_{СТВ} \sim 205\text{ нм}$ ($49\,000\text{ см}^{-1}$). Такое расположение связано с тем, что Eu^{3+} имеет много возбужденных 4f-состояний, энергии которых сравнимы с энергией СТВ [332], поэтому энергия возбуждения СТВ будет безызлучательно рассеивается на возбужденные 4f состояния. Однако ион Yb^{3+} не имеет такие высокоэнергетические 4f-состояния, как Eu^{3+} . Поскольку единственное возбужденное состояние 4f ($^2F_{5/2}$) иона Yb^{3+} расположено на $10\,000\text{ см}^{-1}$ выше, чем основное состояние ($^2F_{7/2}$), то существует большая разница в энергии $39\,000\text{ см}^{-1}$ между СТВ и высшим 4f состоянием. Поэтому, следует ожидать, что СТВ иона Yb^{3+} не релаксирует в возбужденное 4f состояние, а происходит излучательная релаксация [351].

Спектры ФЛ высокого разрешения для двух образцов из серии $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$ приведены на Рис. 210 при ($x = 0.167$ и 0.677) в области 900–1050 нм. Профиль спектров ФЛ не отличается для изученных образцов, что свидетельствует о практически неизменном окружении ионов Yb^{3+} в ряду $0 < x \leq 1$ для $Ca_{10.5-1.5x}Yb_x(PO_4)_7$. Наблюдаются переходы с

нижнего штарковского уровня возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ на термы основного состояния ${}^2F_{7/2}$, при этом наиболее интенсивная полоса находится при 972 нм ($10\,288\text{ см}^{-1}$) и соответствует переходу между низшими уровнями возбужденного ${}^2F_{5/2}(0)$ и основного ${}^2F_{7/2}(0)$ состояний (безфононная линия) [353]. В фосфатах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ этот пик расщепляется на две разрешенные компоненты при 968 нм ($10\,331\text{ см}^{-1}$) и 976 нм ($10\,246\text{ см}^{-1}$) с энергетическим зазором $\Delta = 85\text{ см}^{-1}$. Значение FWHM равно 35 нм. Все наблюдаемые полосы в спектрах удваиваются и разрешаются (Рис. 210). Основные полосы, соответствующие штарковским компонентам и находятся при 968/976 нм ($10331/10246\text{ см}^{-1}$, $\Delta = 85\text{ см}^{-1}$) ($0 \rightarrow 0$), 980/988 нм ($10204/10121\text{ см}^{-1}$, $\Delta = 83\text{ см}^{-1}$) ($0 \rightarrow 1$), 1005/1015 нм ($9950/9852\text{ см}^{-1}$, $\Delta = 98\text{ см}^{-1}$) ($0 \rightarrow 2$) и 1027/1039 нм ($9737/9624\text{ см}^{-1}$, $\Delta = 113\text{ см}^{-1}$) ($0 \rightarrow 3$). Наблюдается также переход $1 \rightarrow 0$ при 952/959 нм ($10504/10427\text{ см}^{-1}$, $\Delta = 77\text{ см}^{-1}$), который ранее наблюдался в $\text{Cd}_{1-3x}\text{Yb}_{2x}\text{MoO}_4$ [354].

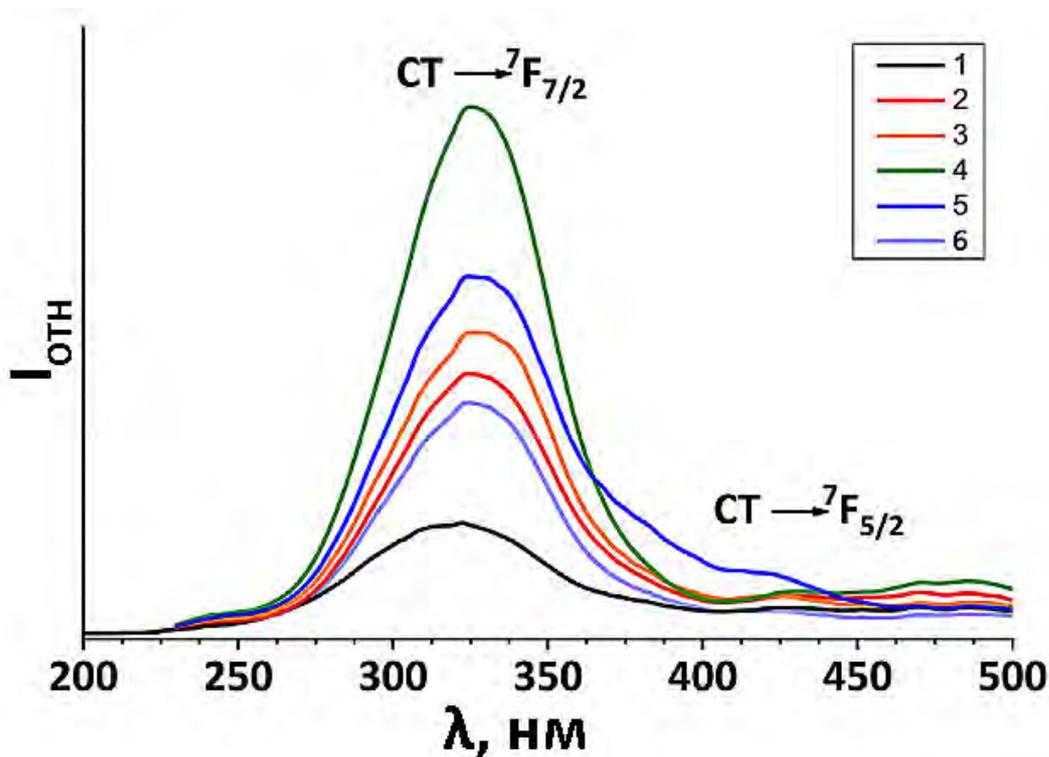


Рис. 209. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.167$ (1), 0.333 (2), 0.5 (3), 0.667 (4), 0.833 (5), 1 (6), $\lambda_{\text{ex}} = 980\text{ нм}$.

Концентрационная зависимость спектров ФЛ приведена на Рис. 211. Максимум расположен при $x = 0.677$, после которого наблюдается концентрационное тушение при $0.667 < x \leq 1$. Схожая закономерность интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} в ближней ИК-области наблюдалась ранее в фосфатах $\text{Ca}_{10.5-1.5(x+y)}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{PO}_4)_7$ [355] со структурой β -ТСП, что связано с процессами самозатухания оптических центров [354].

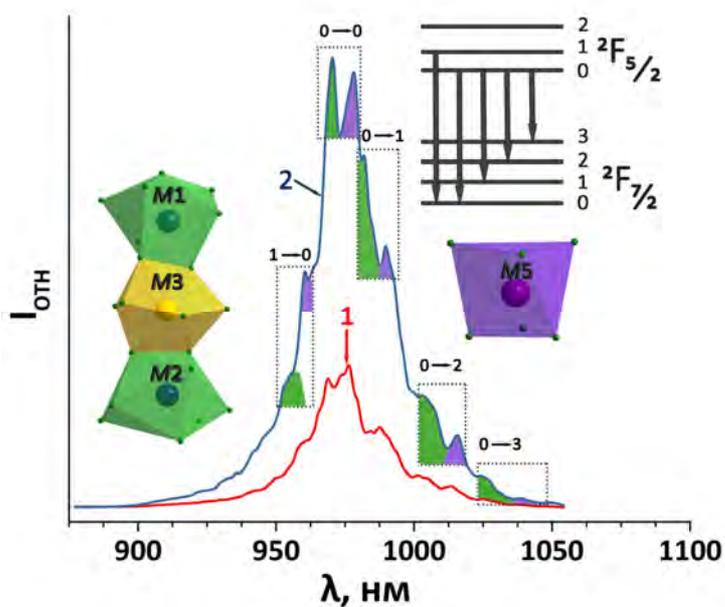


Рис. 210. Спектры ФЛ для фосфатов $\text{Ca}_{10.25}\text{Yb}_{0.167}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9.5}\text{Yb}_{0.667}(\text{PO}_4)_7$ (2) при $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм.

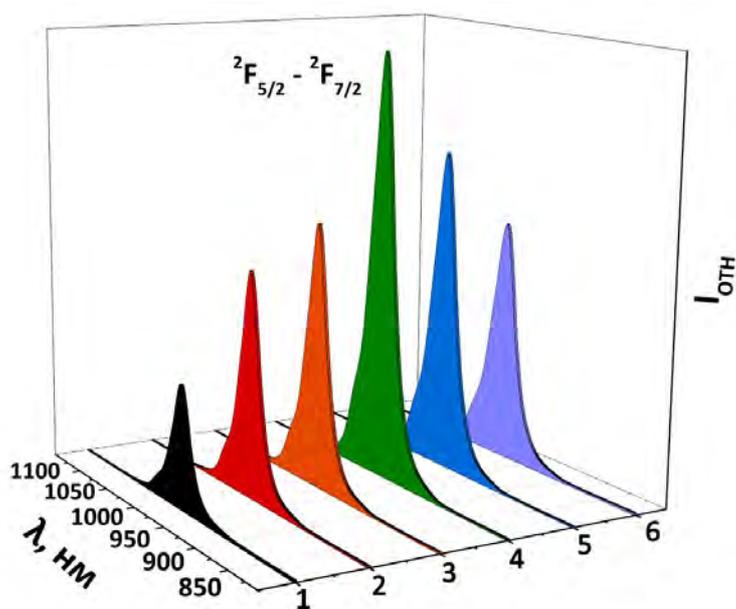


Рис. 211. Спектры ФЛ $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.167$ (1); 0.333 (2); 0.5 (3); 0.667 (4); 0.833 (5); 1 (6) при $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм.

Воспользовавшись формулой для расчета критического расстояния между центрами свечения, при которой могут наблюдаться процессы концентрационного тушения, описанной в разделе 2.7.8, можно оценить данную величину R_c . Рассчитанные значения приведены в Таблице 46. Можно видеть, что при превышении значения $x = 0.677$, значения R_c становятся близки к 5 \AA , а при $x = 1$ – менее. Такое поведение ФЛ свойств, тем самым, объясняется достижением критического расстояния между центрами свечения, описанного в [180].

Глава 6. Со-допированные фосфаты с гетеровалентным замещением в структуре β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

6.1. Объекты

Серии со-допированных фосфатов в настоящем разделе будет представлена сериями $\text{Ca}_8\text{MR}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$, содержащими пары ионов РЗЭ (R' и R'') $\text{Gd}^{3+} - \text{R}^{3+}$, $\text{Sm}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ ввиду близости энергетических уровней и возможности для переноса энергии, а также сериями $\text{La}^{3+} - \text{R}^{3+}$, где ионы La^{3+} выполняли роль не люминесцентно-активного наполнителя с целью понижения концентрации ионов R^{3+} без нарушения закономерностей формирования структур. Ниже приведены список серий, которые будут рассмотрены в данном разделе.

- 1) $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$, $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$,
- 2) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Gd}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{3+}$
- 3) $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$, $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$,
- 4) $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$, $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$,
- 5) $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
- 6) $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
- 7) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$
- 8) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tb}^{3+}$
- 9) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$
- 10) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$
- 11) $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-x}\text{Tm}_{0.1}\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-y}\text{Tm}_y\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$
- 12) $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_7$

В рассматриваемых сериях значения x изменялись в диапазоне $0 \leq x \leq 1$.

6.2. Исследование методом рентгеновской дифракции

Для исследованных серий в данном разделе в области x от 0 до 1 на дифрактограммах не наблюдается дополнительных рефлексов, не относящихся к β -ТСП структуре. Типичные дифрактограммы для одной из серий со-допированных фосфатов, например, $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$, приведена на Рис. 212. Некоторые другие дифрактограммы фосфатов приведены в соответствующих работах по теме диссертационной работы $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tb}^{3+}$ [321], $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$ [356], $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ [357], $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ [358], $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ [359].

В сериях с изменяющейся концентрацией РЗЭ дифрактограммы $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$, $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$ свидетельствуют об однофазности полученных соединений во всем диапазоне $0 \leq x \leq 1$ (Рис. 213).

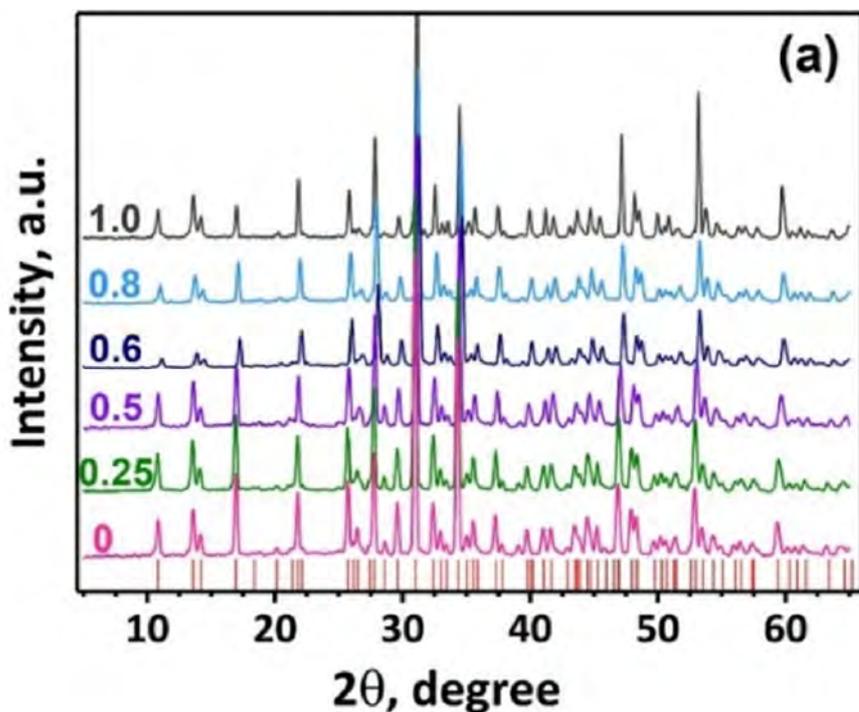


Рис. 212. Фрагменты дифрактограмм для фосфатов серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$. Красные вертикальные полосы обозначают положения брегговских рефлексов для $\text{Ca}_9\text{Er}(\text{PO}_4)_7$ (PDF-2 № 45-344).

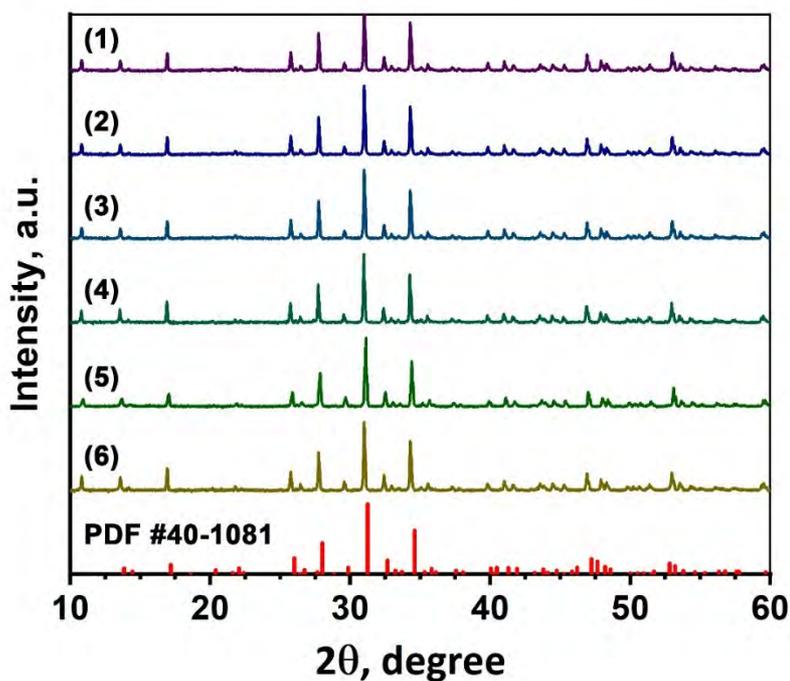


Рис. 213. Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$.

Все образцы серий $\text{Ca}_8\text{MR}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ кристаллизуются в структурном типе β -ТСП с ПГ $R\bar{3}c$ для $M = \text{Mg}^{2+}$ и Zn^{2+} , что подтверждается отсутствием сигнала ГВГ (порядка 0–0.1 ед. кварцевого эталона во всей области существования) и согласуется с ранее полученными данными для фосфатов данной группы, содержащими другие катионы ряда РЗЭ, в то время как для серии $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ наблюдается сохранение полярного строения, что также согласуется с ранее описанными нами данными.

Вычисленные значения разницы ионных радиусов D_r представлены в Таблице 47. Все значения не превосходят 30%, поэтому существование твердых растворов обоснованно. Катионы Dy^{3+} и Tb^{3+} способны замещать Gd^{3+} и Ca^{2+} с соответствующим КЧ (Таблица 47), поэтому эти катионы могут быть распределены между неэквивалентными позициями в структуре М1–М3 и М5, что согласуется уточнением кристаллических структур методом Ритвельда и с литературными данными.

Таблица 47. Значение относительной разницы ионных радиусов в $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}^{3+}$, $\text{R}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

Вводимый катион	Радиус, Å / КЧ	D_r , %			
		Gd^{3+}		Ca^{2+}	
		1.05 Å / 8	0.94 Å / 6	1.12 Å / 8	1.00 Å / 6
Dy^{3+}	0.91 / 6	–	3.19	–	9.00
	1.03 / 8	1.19	–	8.03	–
Tb^{3+}	0.92 / 6	–	2.12	–	8.00
	1.04 / 8	1	–	7.14	–

Параметры элементарных ячеек описываются линейной зависимостью (Рис. 214) и незначительно уменьшаются при замещении Gd^{3+} на катион Dy^{3+} с меньшим ионным радиусом. Для серий $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$ наблюдается значения параметров элементарных ячеек несколько ниже чем для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ ($x\text{Tb}^{3+}$), что отвечает введению в структуру катионов с малым ионным радиусом Zn^{2+} ($r_{\text{VIII}} = 0.89 \text{ \AA}$). Во всех трех сериях объем элементарной ячейки меняется линейно, что говорит об образовании непрерывной однофазной серии твердых растворов.

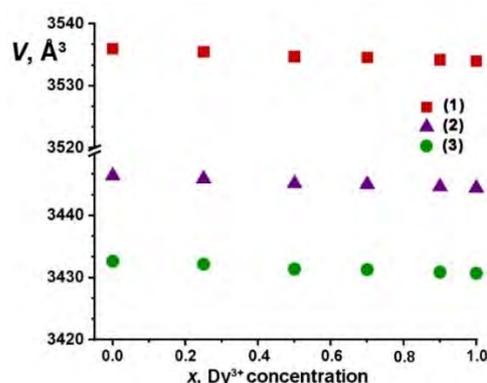


Рис. 214. Объем элементарных ячеек для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (2) и $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (3) (сравнение).

Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ в сравнении с карточкой PDF-2 № 46–399 для $\text{Ca}_8\text{MgSm}(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 215. Показано, что введение в структуру трех различных ионов $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ не вызывает появления примесных рефлексов дополнительных фаз. Рассчитанные параметры элементарных ячеек приведены в Таблице 48. Несмотря на незначительную разницу в ионных радиусах Sm^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.08 \text{ \AA}$) и Eu^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.07 \text{ \AA}$) частичное замещение Sm/Eu вызывает малое уменьшение размеров элементарных ячеек.

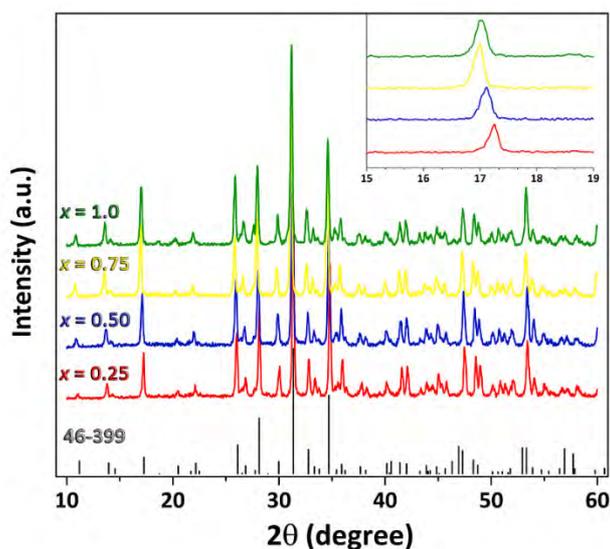


Рис. 215. Дифрактограммы серии фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ и карточка PDF-2 № 46–399 для $\text{Ca}_8\text{MgSm}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 48. Параметры элементарных ячеек для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$.

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
0.00	10.365(4)	37.119(5)	3453.9(2)
0.25	10.363(8)	37.111(8)	3452.2(1)
0.50	10.362(5)	37.104(1)	3450.4(8)
0.75	10.361(2)	37.096(4)	3448.7(5)
1.00	10.359(5)	37.088(7)	3447.0(3)

Таблица 49. Параметры элементарных ячеек для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$.

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
0.00	10.457(3)	37.490(1)	3074.8(2)
0.25	10.435(9)	37.441(1)	3058.2(2)
0.50	10.413(1)	37.369(9)	3039.1(2)
0.60	10.412(1)	37.361(9)	3037.8(7)
0.80	10.390(9)	37.261(7)	3017.4(9)
1.00	10.388(9)	37.236(2)	3014.2(4)

Синтезированные образцы серий твердых растворов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-x}\text{Tm}_{0.1}\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$), $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-y}\text{Tm}_y\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0; 0.1; 0.2; 0.3$) и $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_7$ изучены методом рентгеновской дифракции. Для каждого образца были получены рентгенограммы, приведенные на Рис. П13 и Рис. П14 приложения, которые с подтвердили отсутствие примесных фаз. Параметры элементарных ячеек увеличиваются при повышении содержания Bi^{3+} , поскольку происходит замещение на катион большего радиуса (Таблица 50). При замещении катионов Ca^{2+} на Eu^{3+} параметры элементарной ячейки должны уменьшаться, по сравнению с β -ТСР ($a = 10.465(2)$, $c = 37.45(2)$), так как происходит замещение на катион меньшего радиуса $r(\text{Ca}^{2+}) > r(\text{Eu}^{3+})$, что и наблюдается в случае $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$. Параметры элементарных ячеек для серий $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблице 51. Отметим, что параметр a практически не изменяется ввиду близости ионных радиусов, однако, можно видеть некоторое изменение параметра c .

Таблица 50. Значения параметров a , c , и объема V элементарных ячеек для $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_7$.

x , содержание Bi^{3+}	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	10.445(6)	37.410(4)	3540.6(2)
0.2	10.439(5)	37.340(1)	3523.8(2)
0.4	10.425(3)	37.300(3)	3506.5(2)
0.6	10.401(4)	37.240(3)	3482.6(3)
0.8	10.384(5)	37.120(2)	3468.5(1)
1	10.364(2)	37.040(3)	3445.3(1)

Таблица 51. Значения параметров a , c , и объема V элементарных ячеек для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$.

x	$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$			$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$		
	a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	c , Å	V , Å ³
0.00	10.358(1)	37.078(4)	3445.1(4)	10.453(1)	37.377(3)	3536.6(2)
0.25	10.358(5)	37.081(0)	3445.6(2)	10.453(6)	37.384(4)	3537.6(2)
0.50	10.358(8)	37.083(6)	3446.0(9)	10.454(2)	37.391(5)	3538.6(4)
0.75	10.359(2)	37.086(1)	3446.5(7)	10.454(7)	37.398(6)	3539.6(5)
1.00	10.359(5)	37.088(7)	3447.0(4)	10.455(2)	37.405(7)	3540.6(7)

Исследование методом СЭМ использовалось для оценки полученных фосфатов. Для серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$ изображения представлены на Рис. 216. Поверхность частиц становится более острой и частицы не слипаются друг с другом при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Эта тенденция объясняется превращением строения из СЭ (нЦС) в АСЭ (ЦС). В ЦС состоянии частицы не поляризованы и не слипаются между собой. По изображениям

СЭМ (Рис. 216) отчетливо видно, что образцы, начиная от $x \geq 0.6$, изменяют свою морфологию и, по-видимому, относятся к ЦС строению. Также размер частиц увеличивается с ростом содержания ионов Zn^{2+} . Увеличение размера частиц может быть связано с двумя факторами:

- а) введение Zn^{2+} в структуру снимает напряжение в структуре и способствует образованию более крупных частиц и кристаллитов (будет более подробно описано в разделе обсуждения результатов);
- б) наличие сегнетоэлектрического ФП из нецентросимметричного в центросимметричное строение приводит к разрушению агломерированных кристаллитов.

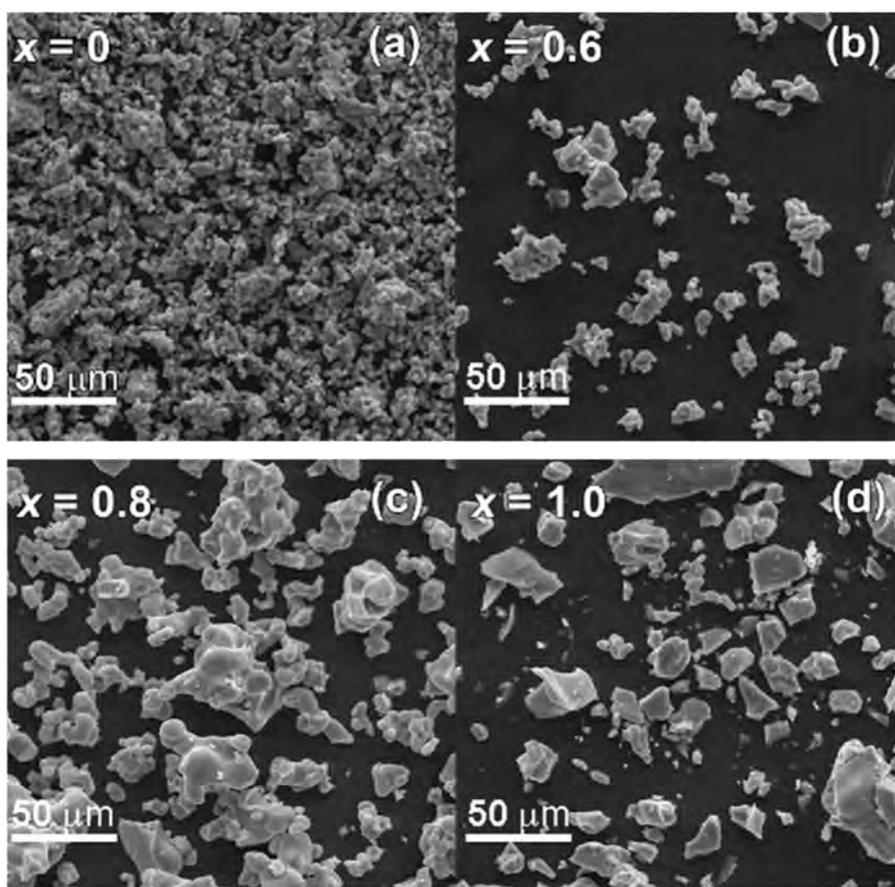


Рис. 216. СЭМ изображения фосфатов $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Er^{3+}$, $x = 0$ (a), 0.6 (b), 0.8 (c), 1.0 (d).

6.3. Фазовые переходы в со-допированных фосфатах

В сериях со-допированных фосфатов были определены температуры ФП с помощью метода ГВГ. Отмечено, что сигнал постепенно снижался по мере увеличения двухвалентного металла, аналогично сериям с изовалентными замещениям, описанным в разделе 4. Никаких аномалий при этом зарегистрировано не было. Типичная зависимость сигнала ГВГ для со-допированного фосфата $Ca_9La(PO_4)_7:Ho^{3+}$ приведена на Рис. 217. Систематизированные данные по значениям сигналов ГВГ приведены в Таблице П30 приложения. Отметим, что при неизменном количестве иона M^{2+} , тогда, когда варьируются

только соотношения РЗЭ, сигналы ГВГ практически неизменны, в то время как при увеличении концентрации M^{2+} наблюдается снижение сигнала ГВГ вплоть до его полного исчезновения (Таблица П30).

Температуры ФП были также измерены методом ДСК (Рис. 218, Рис. 219), и далее, подтверждены температурными измерениями диэлектрической спектроскопии. Было показано, что ФП имеют обратимый характер (Рис. 219) и наблюдаются воспроизводимые эндотермические/экзотермические эффекты на кривых ДСК в циклах нагрева/охлаждения. Гистерезис ΔT лежит в пределах 1-15° и указывает на ФП первого рода. Энтальпия ФП в $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ имеет небольшие значения, и составляет величины $\Delta H = 1.3\text{--}10.6$ кДж/моль (нагрев) и $\Delta H = 3.2\text{--}7.8$ кДж/моль (охлаждение).

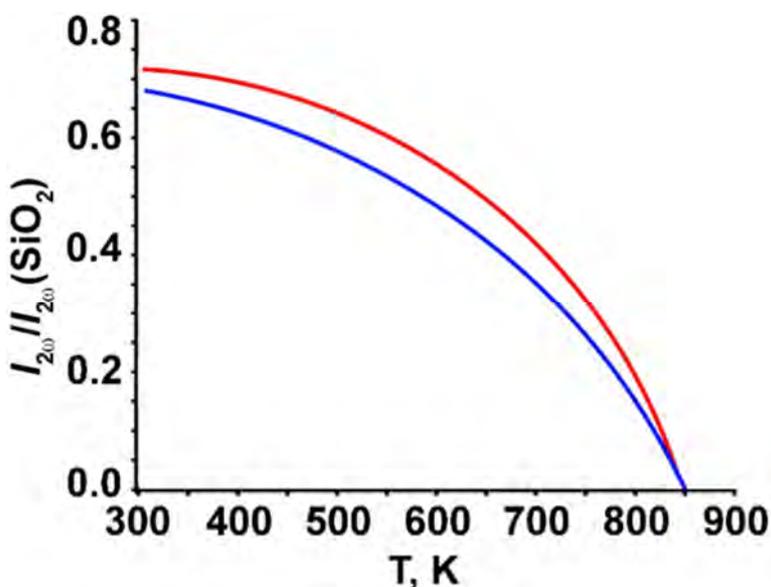


Рис. 217. Зависимость сигнала ГВГ от температуры в фосфате $\text{Ca}_9\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Ho}^{3+}$.

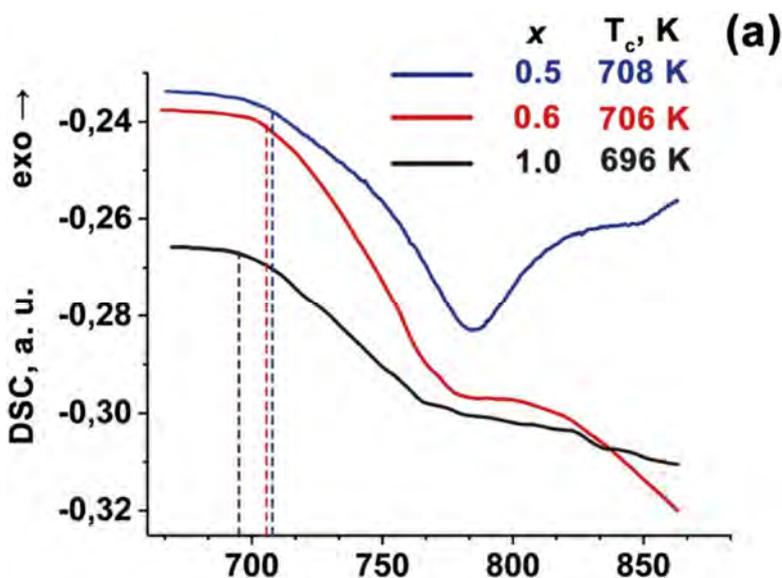


Рис. 218. Кривые ДСК для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$ в цикле нагрева. Скорость нагрева 5 °/мин.

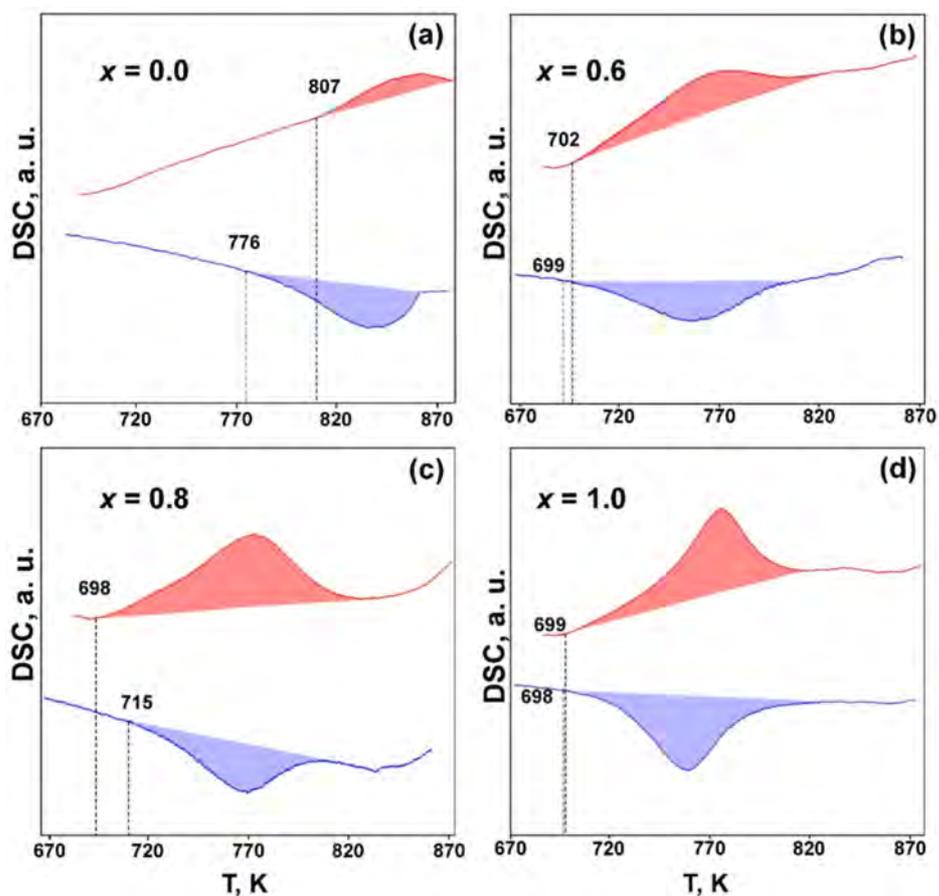


Рис. 219. Кривые ДСК в циклах нагрева/охлаждения для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ при $x = 0.0$ (a); 0.6 (b); 0.8 (c); 1.0 (d).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ приведены на (Рис. 220). При сравнении серий допированных $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7$ и со-допированных фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ можно сделать вывод, что замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ не оказывает существенного влияния на характер изменения диэлектрических свойств. При повышении концентрации Zn^{2+} можно видеть как снижение величины T_c (Рис. 220а,с), что связано с облегчением структурной реориентации при изменении ПГ на центросимметричную, так и некоторую диффузию самого перехода (Рис. 220с). Температурному положению максимума на ϵ (Т) для фосфатов при $x = 0$ и 0.5 предшествуют максимумы на $\tan \delta$ (Т) (Рис. 220b,d), что подтверждает СЭ природу этих превращений. Введение небольшого количества ионов Ho^{3+} фактически не изменяет величину T_c (Рис. 220а и Рис. 221а).

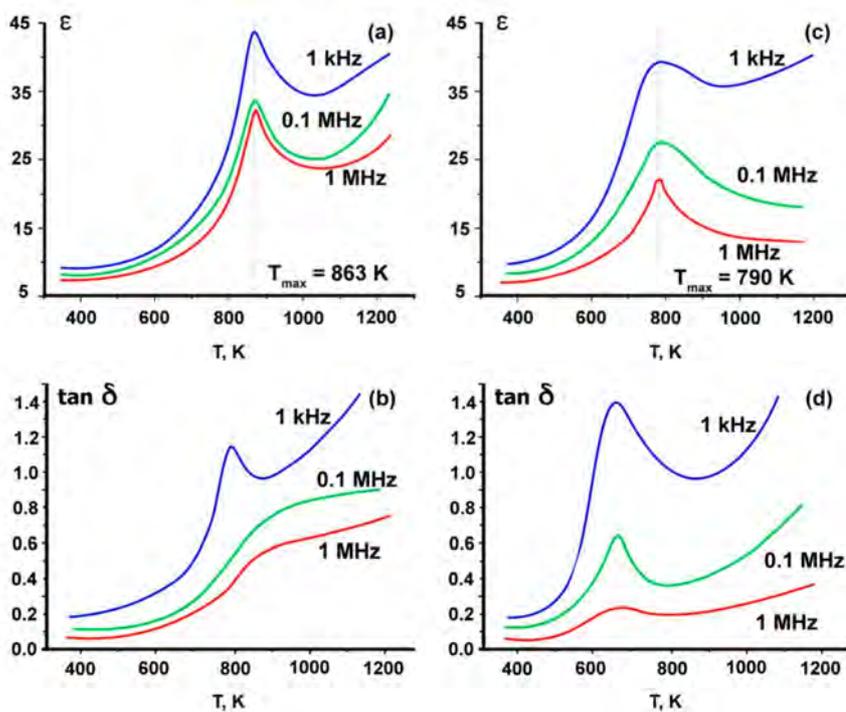


Рис. 220. Температурная зависимости $\epsilon(T)$ и $\tan \delta(T)$ для фосфатов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$ (a, b) и $\text{Ca}_{8.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}(\text{PO}_4)_7$ (c, d).

Наличие максимума на зависимости $\epsilon(T)$ и его отсутствие $\tan \delta(T)$ указывает на ЦС строение фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ ($0.8 < x \leq 1$) (Рис. 221). В целом, температуры ФП, определенные методами ДСК и диэлектрической спектроскопии, соответствуют друг другу.

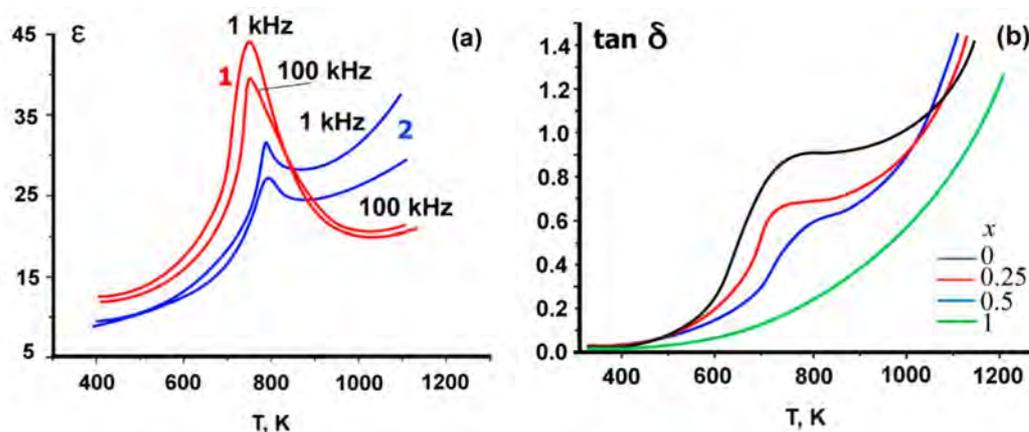


Рис. 221. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для $x = 1$ (1) и $x = 0.5$ (2) при 100 кГц и 1 кГц (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ при 100 кГц для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ (b).

Измерения методом диэлектрической спектроскопии для серий со-допированных фосфатов могут быть найдены в приложении: $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$ (Рис. П15), $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. П16).

6.3. Люминесцентные свойства со-допированных фосфатов

Для серий со-допированных фосфатов рассмотрение люминесцентных свойств будет проводиться в отдельных параграфах по типу вводимых в структуру ионов.

6.3.1. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$

Спектры ВФЛ при $\lambda_{em} = 615$ нм для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ приведены на Рис. 222а. Широкая полоса при 220–300 нм соответствует СТВ, в данном случае, по связям $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ и $\text{Gd}^{3+} - \text{O}^{2-}$. Полосы при 362, 378, 394, и 415 нм отвечают переходам ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,4}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ иона Eu^{3+} . Полоса при 324 нм соответствует переходу ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$ ионов Gd^{3+} . Отметим, что полоса СТВ имеет большую интенсивность по сравнению с основным внутрицентровым переходом ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ в случае серии $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, тогда как для Mg^{2+} -содержащих веществ их интенсивность сопоставима, как наблюдалось нами в соответствующих разделах.

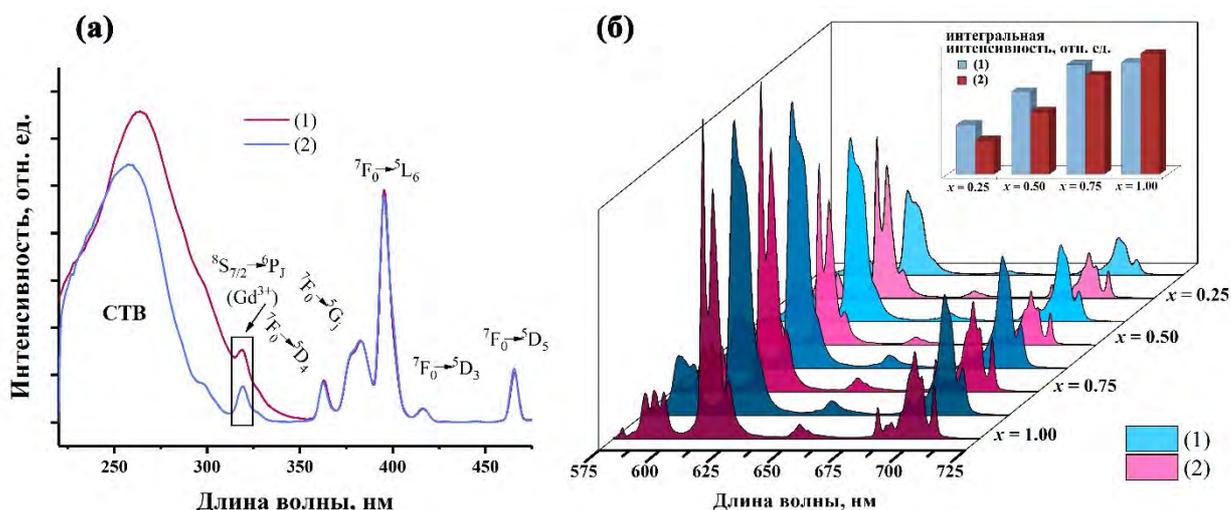


Рис. 222. Спектры ВФЛ (а) ($\lambda_{em} = 615$ нм) и ФЛ (б) $\lambda_{ex} = 395$ нм для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (2).

На спектрах ФЛ (Рис. 222б) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x > 0$) присутствуют характерные полосы 580, 590, 615, 650 и 695 нм, которые отвечают внутрицентровым переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) иона Eu^{3+} . Как и во всех изученных ранее веществах, доминирующий пик расположен при 615 нм для ЭД перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, что отвечает несимметричному окружению центров свечения.

Отметим рост интегральной интенсивности ФЛ для Mg^{2+} -содержащей серии $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, тогда как для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ можно наблюдать выход на максимум при $x = 0.75$, а образец с $x = 1.0$ практически не отличается по интенсивности. Таким образом, в $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ не наблюдается эффективных процессов переноса энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, тогда как в $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ присутствует.

По-видимому, при большей концентрации Eu^{3+} наблюдается процесс концентрационного тушения люминесценции, за счет сокращения расстояний между центрами свечения, вследствие уменьшения размеров элементарной ячейки и повышения концентрации Eu^{3+} . Для серии $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ значения параметра асимметрии R/O значительно выше по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 223а), что говорит о более высоком искажении локального окружения центров свечения Eu^{3+} . Таким образом, со-допирование в ЦС фосфатах не оказывает влияния на структурные особенности фосфатов, а демонстрируют лишь концентрационную зависимость.

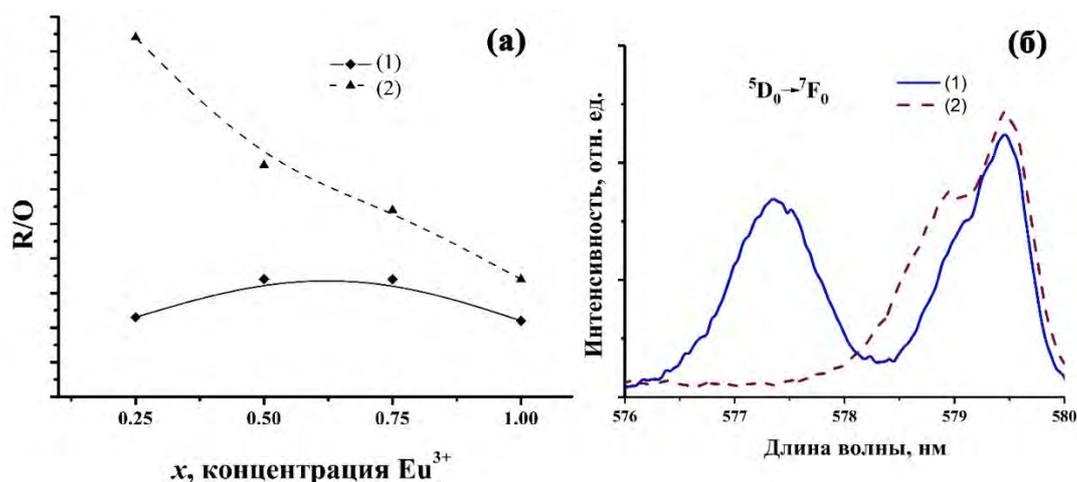


Рис. 223. Коэффициент асимметрии (R/O) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (2) (а); Спектральная область перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ иона Eu^{3+} в $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (2) при $x = 0.75$ (б).

На Рис. 223б приведена область перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Проанализируем различие в строении фосфатов в со-допированных сериях ЦС и нЦС строения при $x = 0.75$ на примере $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$. В случае $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ можно выделить две хорошо разрешенные полосы с барицентрами при 577.5 нм и 579.5 нм. При этом низкоэнергетическая полоса является суперпозицией двух полос. Как отмечалось ранее, энергетическое положение полос зависит от средней длины связи координационного окружения центров свечения. Самая высокоэнергетическая компонента отвечает полиэдру $M3$. Так как в $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ средняя длина связи $M3\text{-O}$ больше [88], нежели в centrosymmetric $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$, то можно наблюдать хорошее разрешение этой компоненты в виде отдельной полосы. При этом расстояния $M1\text{-O}$ различаются незначительно, являются самыми короткими и отвечают за компоненту при 579.5 нм. В случае $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$, при 579 и 579.5 наблюдаются две полосы, отвечающие позициям $M1$ и $M2$. Тогда как в $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ наблюдаются только полосы от ионов европия в позициях $M1$ и $M3$, а полоса позиции $M3$ значительно сдвинута ввиду так

называемого «red shift», т. е. в сторону меньших энергий ввиду большей ковалентности связи (снижения расстояния между $M3-O$) [261].

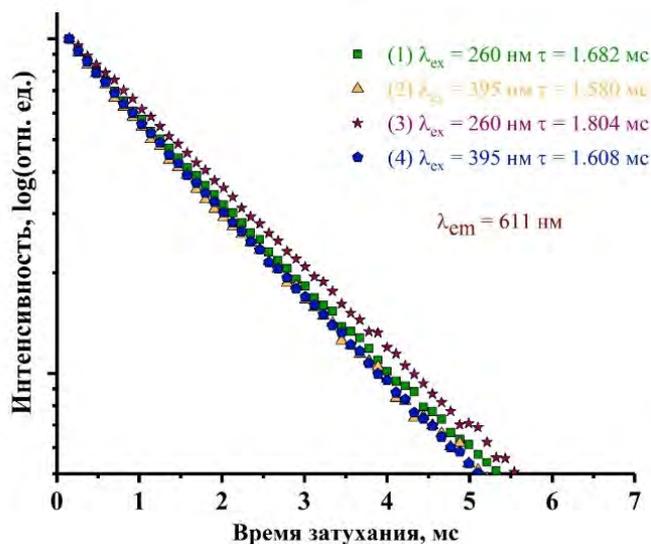


Рис. 224. Кривые затухания ФЛ для $Ca_9Gd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ (1–2) и $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ (3–4) при $\lambda_{ex} = 260$ и 395 нм.

Кривые затухания ФЛ приведены на Рис. 204 в логарифмических координатах, которые были исследованы при возбуждении через СТВ полосу и через внутрицентровой переход. Для фосфата $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ времена жизни при $\lambda_{ex} = 260$ нм и 395 нм составляют $\tau = 1.804$ мкс и $\tau = 1.608$ мкс, соответственно, тогда как для $Ca_9Gd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ данные величины составили значения $\tau = 1.682$ мкс и $\tau = 1.580$ мкс. При возбуждении $\lambda_{ex} = 260$ нм большие времена жизни, по-видимому, связаны с возможностью процессов переноса энергии $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Большие значения τ для Mg-содержащего ЦС фосфата $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ согласуются с наблюдаемыми на Рис. 223б изменениями в положении полос перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$: полоса смещается в сторону более высоких энергий, а время жизни в возбужденном состоянии снижается при увеличении расстояний Eu–O [261], что показано в Таблице 62.

Цветовые координаты приведены в Таблице П28, а измеренные значения квантовых выходов QY для $Ca_9Gd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ и $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ составили 49.5% и 44.8%, соответственно.

6.3.2. Люминесцентные свойства $Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$.

Для возможности наблюдения изменений локального окружения и структурных особенностей без влияния возможных эффектов концентрационного тушения была синтезирована серия фосфатов $Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$ и измерены люминесцентные характеристики при возбуждении ВУФ и охлаждении до 6 К. Спектры ФЛ при 300 К и 6 К приведены на Рис. 225. Спектры состоят из серий узких полос при 305–317 нм и 575–720 нм,

отвечающих 4f-4f переходам ионов Gd^{3+} и Eu^{3+} , соответственно. Анализ перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ можно наблюдать картину, схожую с фосфатами, описанными в разделе выше и на Рис. 223. При снижении температуры не наблюдается четкой сепарации линий и наблюдается суперпозиция линий при условии наличия трех неэквивалентных окружений. Таким образом, в фосфате с допированием $Ca_9Gd_{0.9}(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$ ($x = 0$) позиции M1 и M3 различаются незначительно. Это подтверждается калькуляцией индексов дисторсии DI для $Ca_9Gd(PO_4)_7$ (пренебрежем ионами европия, в данном случае). Кристаллографические данные были взяты из работы [88], и вычисленные DI составили для $M1O_8$ $DI_{M1O} = 0.0486$, $M2O_8$ $DI_{M2O} = 0.0234$ и $M3O_8$ $DI_{M3O} = 0.0500$. Для синтезированного фосфата $Ca_8ZnGd(PO_4)_7$, значения составили $M1O_8$ $DI_{M1O} = 0.0362$, а для $M3O_9$ $DI_{M3O} = 0.0563$.

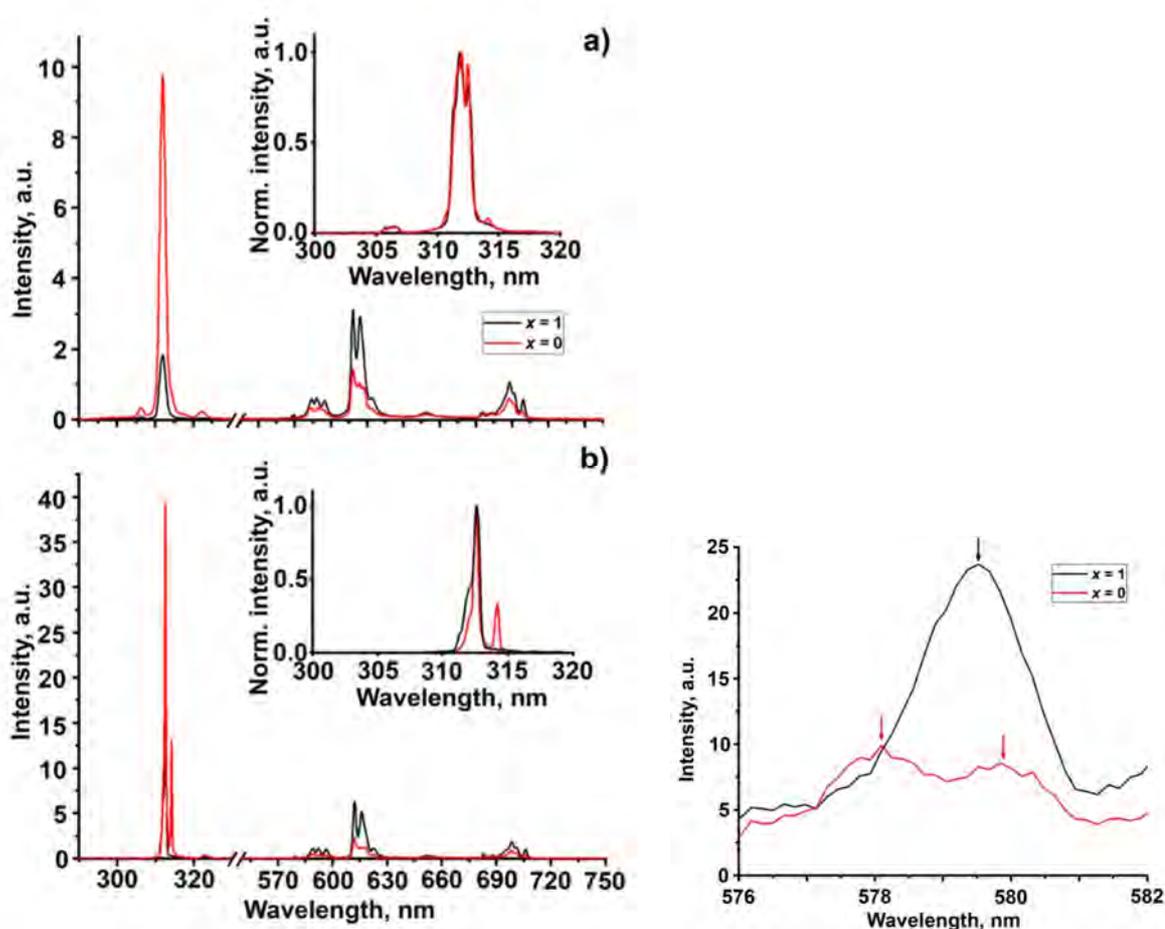


Рис. 225. Спектры ФЛ $Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$ при $x = 0$ (красная линия) и $x = 1$ (черная линия) ($\lambda_{ex} = 163$ нм) при 300 К (а) и 6 К (б). Вставка показывает детализированные ФЛ спектры в области 300–320 нм для указанных температур. Детализированный участок спектра при 576–582 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ переход иона Eu^{3+}) измеренный при 6 К.

Анализ спектров ФЛ при 305–317 нм (Рис. 225) показывает, что количество полос на спектре, относящихся к ионам Gd^{3+} , также зависит от строения. Присутствие дополнительных особенностей, таких как плечо на спектре ФЛ при 310.6 нм и пик при 314 нм, зависят от содержания ионов Zn^{2+} в образце. Эти особенности становятся наиболее

заметны при понижении температуры до 6 К (Рис. 225b): полоса при 314 нм становится более выраженной для образца с $x = 0$.

Относительная интенсивность свечения ионов Gd^{3+} и Eu^{3+} зависят от концентрации ионов Zn^{2+} в образце при ВУФ возбуждении (163 нм). Указанная длины волны, по-видимому, связана с областью фундаментального поглощения, и наблюдаемые модификации связаны с особенностями переноса энергии на конкурирующие центры свечения. В образце $x = 0$, полоса ФЛ ионов Gd^{3+} доминирует, тогда как для $x = 1$, наибольшей интенсивностью обладают переходы Eu^{3+} (Рис. 225). Можно сделать вывод, что в Zn^{2+} -содержащих фосфатах перенос энергии с матрицы на Eu^{3+} более эффективен.

На спектрах ВФЛ (Рис. 226) ионов Eu^{3+} серия узких полос, отвечающих 4f-4f переходам, расположена в районе 320–500 нм, тогда как полоса СТВ находится при 245 нм. Узкая полоса малой интенсивности при 273 нм относится к $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ переходу иона Gd^{3+} , подтверждающей наличие переноса энергии от Gd^{3+} на Eu^{3+} .

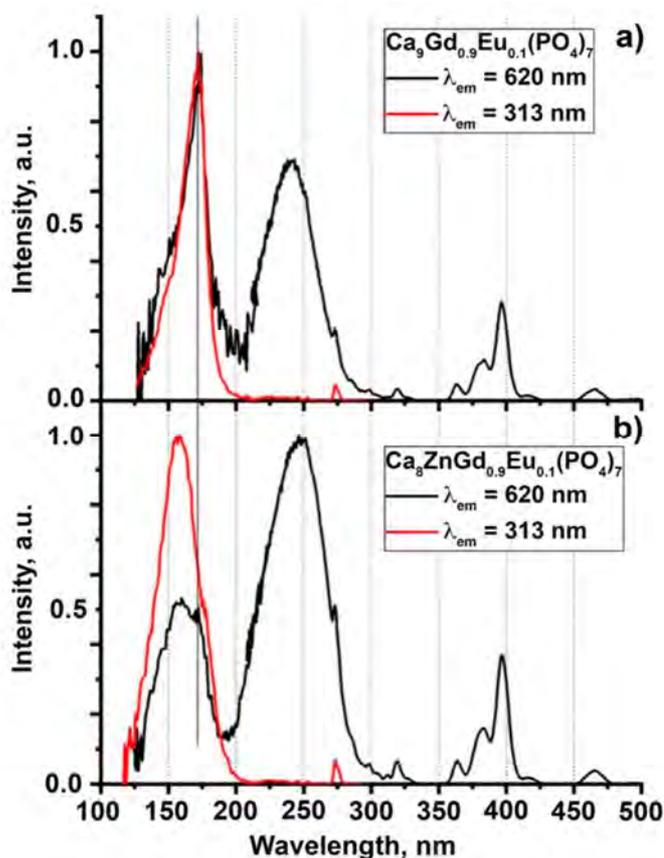


Рис. 226. Спектры ВФЛ ионов Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 620$ нм, черная линия) и Gd^{3+} ($\lambda_{em} = 313$ нм, красная линия) в $Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$, $x = 0$ (a), 1 (b).

Схема расположения энергетических уровней ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} относительно потолка валентной и дна зоны проводимости представлена на Рис. 227. Энергетические позиции уровней Eu^{3+} и Gd^{3+} были найдены нами ранее (раздел 4.4.1.), тогда как энергия 4f возбужденных уровней была использована из диаграммы Дике [360]. На спектре ВФЛ

ионов Gd^{3+} наблюдается набор узких линий при 246, 253 и 273 нм, которые связаны с переходами $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ ионов Gd^{3+} (Рис. 226). В области 210–250 нм можно обнаружить очень слабую широкую полосу (Рис. 226). Положение этой полосы совпадает с положением СТВ полосы в спектрах ВФЛ ионов Eu^{3+} и показывает, что также возможен перенос энергии от Eu^{3+} к Gd^{3+} , тем не менее, его эффективность крайне низкая.

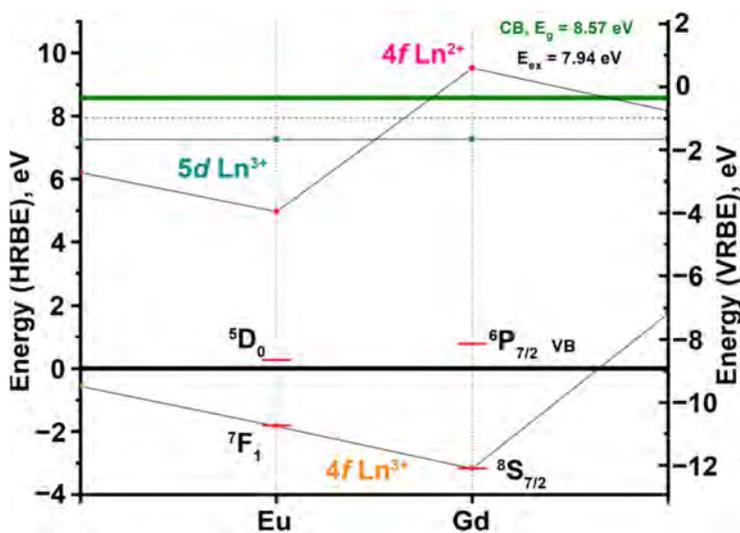


Рис. 227. Энергетические позиции возбужденных и основных уровней $4f Ln^{3+}$ (оранжевые квадраты), $5d Ln^{3+}$ (зеленые квадраты), $4f Ln^{2+}$ (розовые квадраты) для $Ca_{9-x}Zn_xLn(PO_4)_7$ ($Ln^{3+} = Gd, Eu$). Нижняя черная линия обозначает потолок валентной зоны, верхняя зеленая линия – дно зоны проводимости. Пунктирная линия рядом с зоной проводимости отвечает энергии формирования экситона (E_{ex}).

Сходство спектров ВФЛ для фосфатов $Ca_9Gd_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$ и $Ca_8ZnGd_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$ вплоть до области фундаментального поглощения свидетельствует о том, что электронные состояния ионов Zn^{2+} не образуют дополнительных каналов передачи энергии к эмиссионным центрам. В области края фундаментального поглощения, спектры возбуждения исследованных образцов значительно различаются (Рис. 226). В образце с Zn^{2+} наблюдается широкая полоса с максимумом при 157 нм (7.89 эВ). Полученное значение соответствует энергии возникновения экситонов в фосфате $Ca_8ZnLn(PO_4)_7$ (7.94 эВ), найденное в разделе 4.4.1., посвященном $Ca_8ZnLn(PO_4)_7$, и описанное в работе по теме диссертации [361]. Значение 7.89 эВ также относится к энергии возникновения экситонов.

Небольшой скачок на спектре ВФЛ при 172 нм (7.21 эВ) на Рис. 226b наблюдается для фосфата с $x = 1$, тогда как для образца с $x = 0$ эта полоса является доминирующей (Рис. 226a). Ранее, набор узких полос, связанных с переходами $4f-5d$ в Eu^{3+} наблюдались в ВУФ-области спектра в некоторых широкозонных соединениях [362]. Аналогичное происхождение можно предположить и для обнаруженного пика при 172 нм. Однако этот острый пик является интенсивным в спектрах возбуждения ионов Gd^{3+} . Согласно анализу

спектров ВФЛ в УФ-области спектра, такой перенос энергии по каналу $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ неэффективен (СТВ практически не наблюдается в спектрах возбуждения Gd^{3+}), и поэтому отнесение пика при 172 нм к 4f–5d-переходам в Eu^{3+} маловероятно. По-видимому, этот пик можно отнести к экситонам, локализованным вблизи Gd^{3+} , что может быть причиной усиленного переноса энергии от матрицы к Gd^{3+} в этом соединении. В образце с Zn^{2+} локализация экситонов вблизи Gd^{3+} менее эффективна, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} .

6.3.3. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$

Рассмотрим люминесцентные свойства в сериях с со-допированием $\text{Gd}^{3+}\text{--Dy}^{3+}$. При регистрации спектров ВФЛ (Рис. 229) наиболее интенсивный переход наблюдается при 350 нм, что соответствует внутрицентровому переходу ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$ катиона Dy^{3+} . Область от 225 нм до 300 нм соответствует области с переносом заряда СТВ по связям $\text{O}^{2-}\text{--Dy}^{3+}$. Данная полоса обладает малой интенсивностью по сравнению с основными переходами. Такая интенсивность полосы СТВ для Dy^{3+} -фосфатов связана с тем, что ионы Dy^{3+} , по сравнению с Eu^{3+} , не обладают такой тенденцией к достройке 4f орбитали до энергетически выгодной, в данном случае – $4f^{14}$ [172], в отличие от ионов Eu^{3+} , которые стремятся к полузанятой $4f^7$ орбитали.

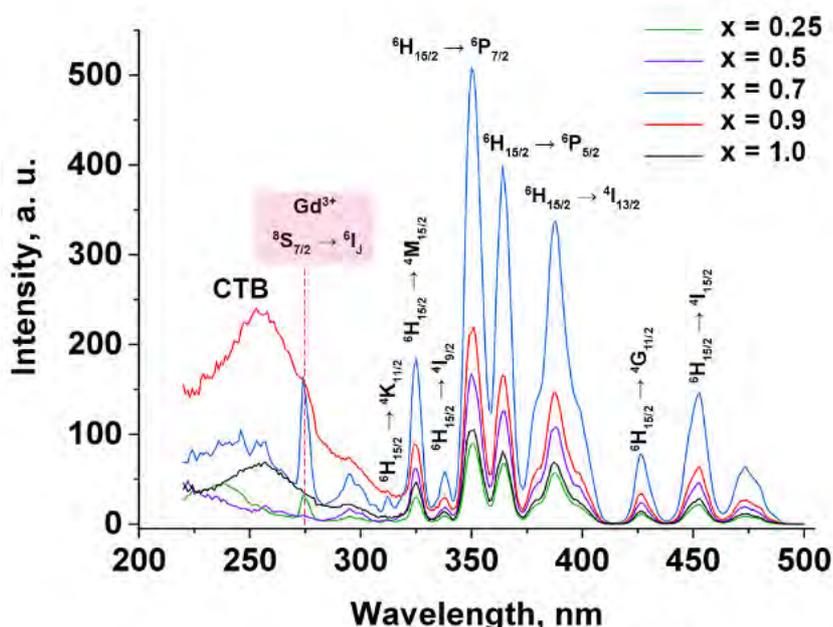


Рис. 228. Спектр ВФЛ $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ при $\lambda_{\text{em}} = 572$ нм.

На спектре ФЛ (Рис. 228) присутствуют линии, отвечающие 4f–4f переходам в электронной оболочке: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (475 нм), наиболее интенсивный ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (575 нм) и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (660 нм). Перераспределения интенсивностей не наблюдается при изменении содержания Dy^{3+} . На спектрах присутствует линия, отвечающая переходу ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ ионов

Gd^{3+} при 275 нм, интенсивность которой падает по мере снижения концентрации Gd^{3+} , соответственно.

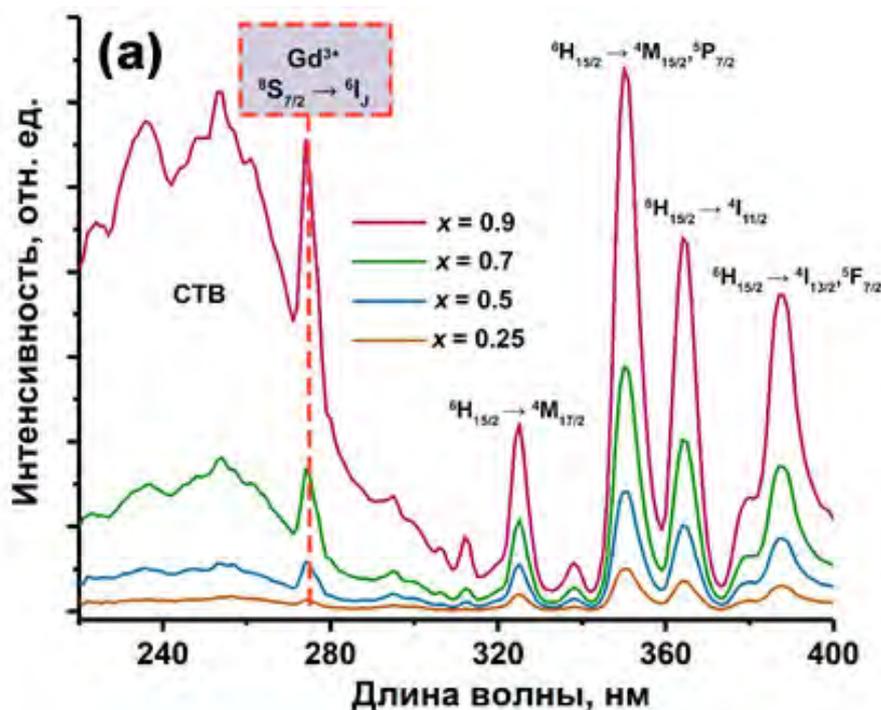


Рис. 229. Спектр ВФЛ $Ca_8ZnGd_{1-x}(PO_4)_7:xDy^{3+}$ ($\lambda_{em} = 572$ нм).

В серии твердых растворов $Ca_8ZnGd_{1-x}(PO_4)_7:xDy^{3+}$ при регистрации спектров ВФЛ ($\lambda_{em} = 572$ нм) (Рис. 229) наиболее интенсивный переход наблюдается при 350 нм, что соответствует внутрицентровому переходу ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}, {}^6P_{7/2}$ катиона Dy^{3+} , как и в случае $Ca_9Gd_{1-x}(PO_4)_7:xDy^{3+}$. Интенсивность полосы СТВ снижается по сравнению с основными переходами по мере замещения Gd^{3+} на Dy^{3+} , что отвечает снижению эффективности передачи энергии от $O\ 2p$ к $Dy\ 4f$ при накачке в области УФ и ее повышению через возбуждение внутрицентровых переходов. Переход иона Gd^{3+} при 274 нм (отмечен пунктирной линией) также снижается с уменьшением концентрации Gd^{3+} .

Положение о сохранении полярного строения во всей серии $Ca_9Gd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ подтверждено Штарковским расщеплением на три компоненты в области гиперчувствительного перехода ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$. Это отчетливо видно при сравнении с серией $Ca_8MgGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ (при $x = 1$, т. е. в фосфате $Ca_8MgDy(PO_4)_7$, см раздел выше), где присутствовало только две компоненты. Так, несмотря на малый, близкий к чувствительности метода сигнал ГВГ, ПГ подтверждена методом люминесцентной спектроскопии. Максимум интенсивности люминесценции соответствовал $x = 0.7$ (Рис. 230).

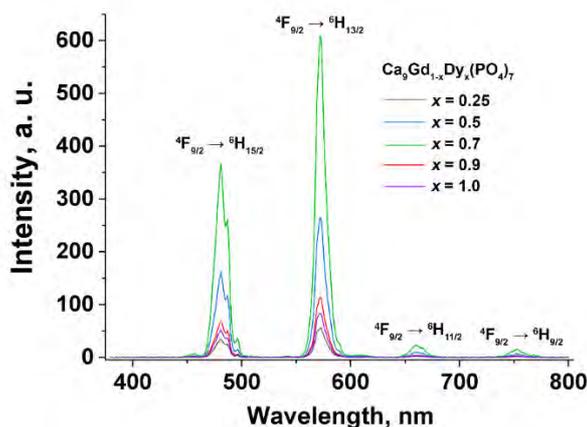


Рис. 230. Спектр ФЛ $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$.

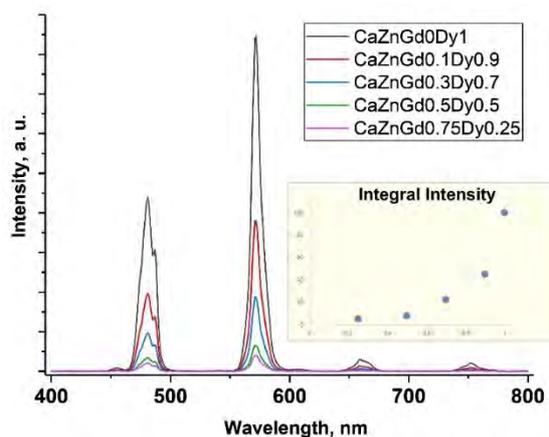


Рис. 231. Спектр ФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$.

На спектрах ФЛ в серии $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) присутствуют характерные линии, отвечающие $4f-4f$ переходам в электронной оболочке: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (475 нм), наиболее интенсивный ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (575 нм) и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (660 нм) (Рис. 231). Перераспределения интенсивностей не наблюдается. Анализ интегральной интенсивности показал скачкообразное возрастание, наиболее интенсивную фотолуминесценцию демонстрировал образец с $x = 1$. Однако, в серии $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ установлено неполярное строение методом ГВГ, что подтверждено анализом гиперчувствительного перехода ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (Рис. 232). Наблюдается Штарковское расщепление на 2 компоненты, что говорит о существовании Dy^{3+} в 2-х неэквивалентных окружениях. Это отчетливо видно при сравнении с $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$, где присутствовало только 2 компоненты.

При сравнении с сериями $\text{Ca}_8\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ (см. раздел выше) компонента малой интенсивности была зарегистрирована в нЦС веществах ($\text{Ca}_8\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$, подтверждено существованием сигнала ГВГ). В то же время, Zn-содержащие фазы демонстрируют более высокие значения интегральной интенсивности фотолуминесценции как в сравнении как с $\text{Ca}_8\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$, так и с Mg-содержащими фазами (Рис. 232). Таким, образом подтверждается положительное влияние введения в структуру катионов Zn^{2+} .

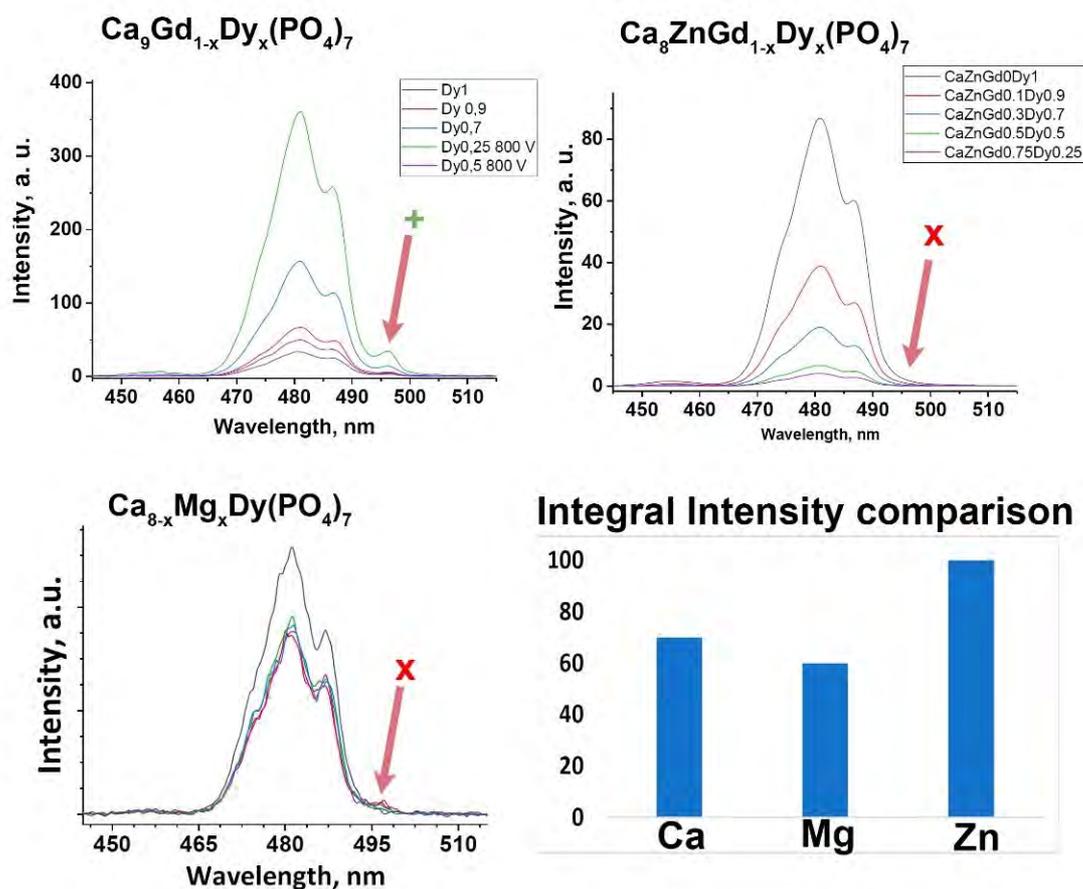


Рис. 232. Анализ перехода ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (475 нм) и сравнение нормированных интегральных интенсивностей ФЛ в $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_7$.

Отметим, что при сравнении данных серий можно также наблюдать эффект концентрационного тушения в случае нЦС фаз $\text{Ca}_8\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$ (при $x = 0.7$), в то время как для ЦС фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Dy}^{3+}$, напротив, он отсутствовал и интенсивность ФЛ резко возрастала при увеличении концентрации Dy^{3+} . При анализе соотношения $Y/B = I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2})/I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})$ (Рис. 233), который является аналогом параметра асимметрии R/O для Eu^{3+} , так же можно видеть, что ЦС Zn^{2+} и Mg^{2+} -замещенные фосфаты обладают большим искажением локального окружения центров свечения. Цветовые характеристики для синтезированных серий приведены в Таблица П29 и графически на Рис. 234. Ввиду суперпозиции полос свечения в желтой и синей областях спектра для твердых растворов наблюдается результирующее белое свечение. Найденное значение цветовой чистоты для всех изученных в данной серии фосфатов составило $\sim 65\%$. Данное значение для Dy-содержащих люминофоров превышает другие фосфаты со структурой $\beta\text{-TCP}$ описанные в литературе, например $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ ($\sim 40\%$) [363], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ ($\sim 50\%$) [364].

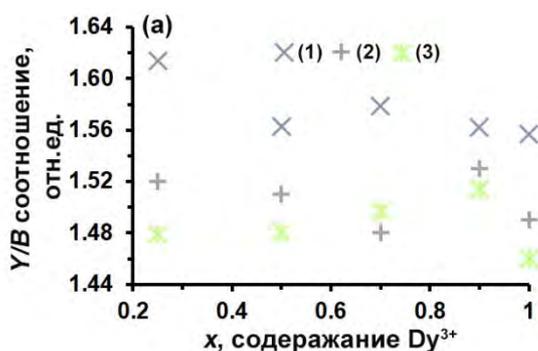


Рис. 233. Коэффициент асимметрии Y/B для $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (2), $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (3).

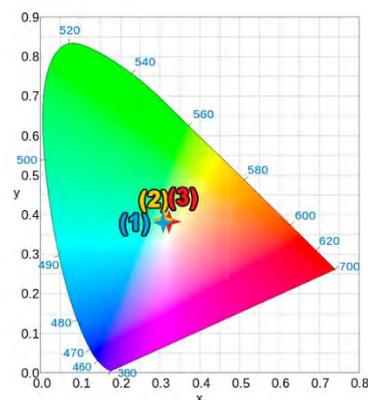


Рис. 234. CIE цветные координаты для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ (2), $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ (3).

6.3.4. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$.

Спектры ВФЛ для Tb-содержащей серии $\text{CaGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x \geq 0.25$) приведены на Рис. 235. Широкие полосы в диапазоне 210–270 нм относятся к типичному $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ переходу ионов Tb^{3+} . Переход с $4f^8$ на $4f^75d^1$ возбужденные уровни включает две подгруппы: спин-разрешенные и интенсивные переходы $^7F_J \rightarrow ^7D_J$ с максимумом ~ 222 нм; спин-запрещенные и относительно слабые с максимумом ~ 264 нм. Также вклад в эту область дает перенос заряда по связям O–Tb и O–Gd. Острые пики в более длинноволновой области 300–500 нм принадлежат f-переходам Tb^{3+} . Серия линий при 303, 319, 341, 351, 369, 378 и 489 нм отвечают электронным переходам из основного состояния 7F_6 на возбужденные уровни $^7F_6 \rightarrow ^5H_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{7,8}$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, $^5L_{10}$ и $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ катиона Tb^{3+} , соответственно. Наибольшую интенсивность имеет переход $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$. В области 220–300 нм можно выделить типичные полосы поглощения катиона Gd^{3+} (с центрами при 273 и 275 нм). Явное присутствие полос поглощения Gd^{3+} при возбуждении эмиссии Tb^{3+} является доказательством существования процесса переноса энергии от Gd^{3+} к Tb^{3+} .

Большая интенсивность данной области по сравнению с ранее изученными фосфатами $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ (см. раздел выше) объясняется переносом заряда от кислорода на уровни $4f$ катионов РЗЭ, в данном случае, как по связям $\text{O}^{2-} - \text{Tb}^{3+}$, так и по связям $\text{O}^{2-} - \text{Gd}^{3+}$, и большим накоплением энергии на уровнях Gd^{3+} .

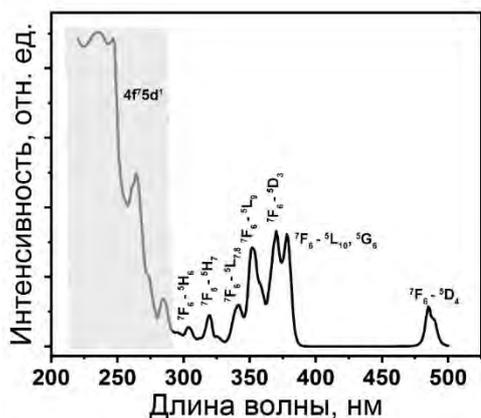


Рис. 235. Спектр ВФЛ серии фосфатов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$, $\lambda_{\text{em}} = 543$ нм.

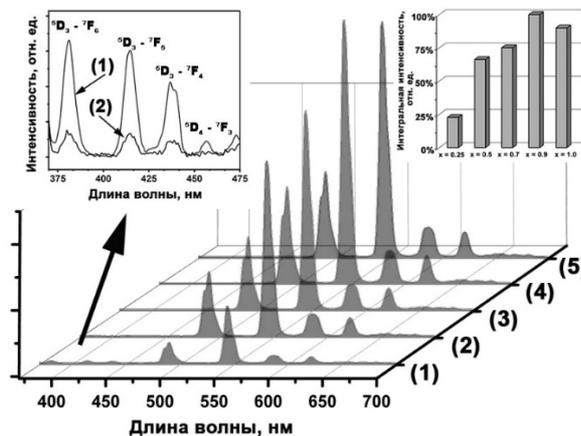


Рис. 236. Спектр ФЛ $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ $\lambda_{\text{ex}} = 369$ нм.

На спектрах ФЛ для $\text{CaGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ для всех образцов из серии наблюдаются характерные линии при 490, 543, 587 и 621 нм, что соответствует f-f переходам катиона Tb^{3+} ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, где $J = 6, 5, 4, 3$, соответственно (Рис. 236). Самая интенсивная полоса наблюдается при 543 нм для ЭД перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$. Для составов $x = 0.25, 0.5$ и 0.7 дополнительно наблюдаются ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) переходы, лежащие в более коротковолновой области видимого спектра при 382, 413, 436 и 456 нм, соответственно. При этом интенсивность ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ переходов значительно ниже, чем ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$. Интенсивность данных высокоэнергетических переходов существенно снижается при увеличении содержания катиона тербия, и при $x = 0.7$ практически равна 0. Такое поведение связано с наличием эффекта кросс-релаксации. Деактивация излучательного уровня ${}^5\text{D}_3$ происходит по каналам кросс-релаксации ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ и ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, или ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$. В концентрационном ряду наблюдается тушение, максимум соответствует $x = 0.9$. Ранее, схожие закономерности свечения Tb^{3+} наблюдались в $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7 : x\text{Tb}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) [230].

Во всей области существования твердого раствора $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 : x\text{Tb}^{3+}$ сигнал ГВГ составлял 0–0.3 ед. кварцевого эталона, что соответствует centrosymmetric строению фаз и ПГ $R\bar{3}c$. На спектрах ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 : x\text{Tb}^{3+}$ (Рис. 237) наблюдается широкая полоса в диапазоне 210–270 нм, которая относится к типичному $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ переходу катиона Tb^{3+} . Переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ возбужденные уровни включает две подгруппы: спин-разрешенные и интенсивные переходы ${}^7\text{F}_J \rightarrow {}^7\text{D}_J$ с максимумом ~ 222 нм; спин-запрещенные и относительно слабые с максимумом ~ 264 нм. Также вклад в эту область дает перенос заряда по связям $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ и $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$. Узкие полосы в области 300–500 нм принадлежат f-переходам Tb^{3+} . Серия линий при 303, 319, 341, 351, 369, 378 и 489 нм отвечает электронным переходам из основного состояния ${}^7\text{F}_6$ на возбужденные уровни ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{7,8}$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, ${}^5\text{L}_{10}$ и ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ катиона Tb^{3+} , соответственно. Наибольшую интенсивность имеет переход ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Также в области 220–300 нм можно выделить типичную полосу поглощения Gd^{3+} (с центром при 273 нм).

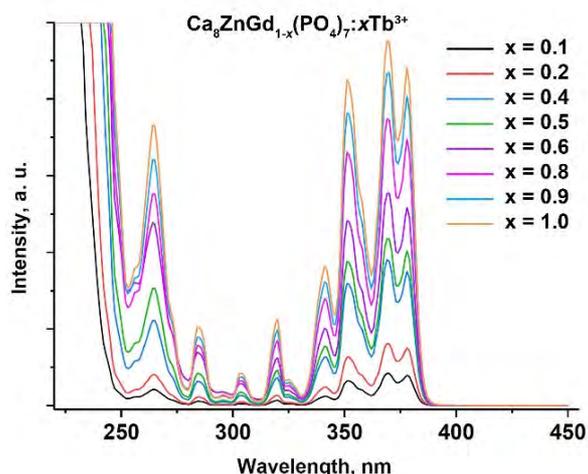


Рис. 237. Спектры ВФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$.

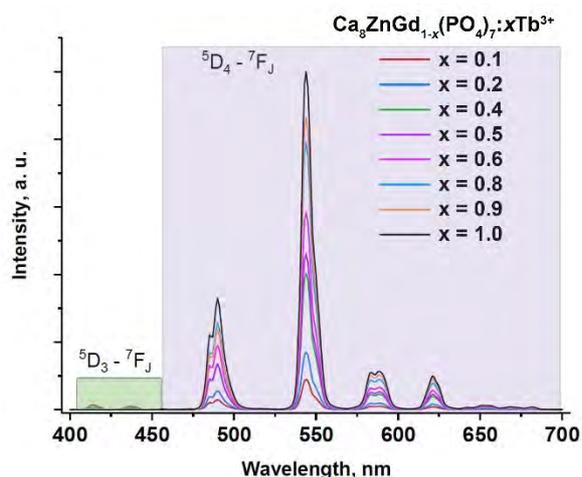


Рис. 238. Спектры ФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$.

Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$ представлены на Рис. 238. Для всех образцов из серии наблюдаются характерные линии в зеленой области видимого спектра на 490, 543, 587 и 621 нм, что соответствует f-f переходам катиона Tb^{3+} $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, где $J = 6, 5, 4, 3$, соответственно, с результирующим излучением в зеленой области видимого спектра. Самый интенсивный пик наблюдается при 543 нм для ЭД перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Для составов $x = 0.1-0.4$ дополнительно наблюдаются $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) переходы, лежащие в синей области видимого спектра при 382, 413, 436 и 456 нм (Рис. 238). При этом интенсивность $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ переходов существенно ниже, чем $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, и данные переходы практически полностью подавляются с увеличением содержания Tb^{3+} , так, для $x = 0.5$, она уже практически равна нулю. к увеличению интенсивности высвечивания люминофоров при излучательной релаксации с $^5\text{D}_4$ уровня приводят два фактора: увеличение скорости процесса переноса энергии через каналы кросс-релаксации (КР) ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$) \rightarrow ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_1$) и увеличение скорости мультифононной релаксации (МР). Процесс КР стимулируется за счет большой концентрации Tb^{3+} .

На графиках интегральной интенсивности наблюдается рост с увеличением содержания катиона Tb^{3+} (Рис. 239). Наибольшее значение демонстрирует образец $x = 1$, процессов концентрационного тушения люминесценции в данной системе не было зарегистрировано. На Рис. 240 представлен сконструированный прототип светодиода на основе $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ и возбуждающего УФ-чипа (360 нм). Люминофор был смешан с эпоксидной смолой и отвердителем и далее нанесен на чип. Источник питания – батарея на 3 В.

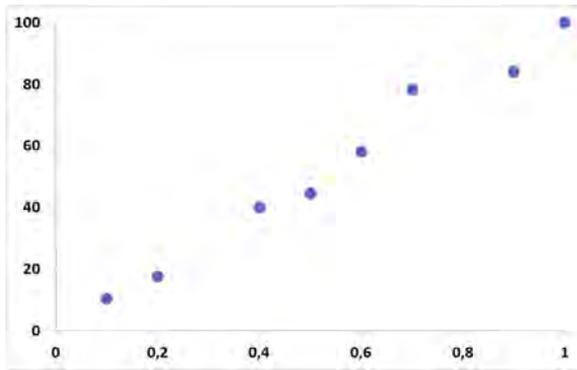


Рис. 239. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$.

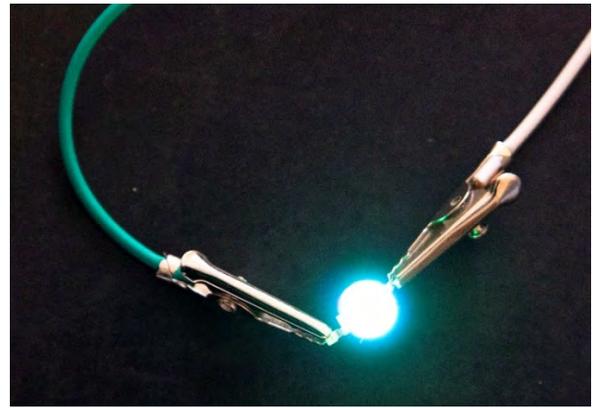


Рис. 240. Прототип светодиода на основе $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$.

Подводя итог по синтезированным сериям со-допированных $\text{Gd}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ твердых растворов, было показано, что наибольшую интенсивность ФЛ демонстрирует образцы, содержащие Zn^{2+} . Так, по-видимому, вклад в проявляемые люминесцентные свойства, помимо вклада более высокой симметрии структуры, вносит и ковалентность связи $M\text{-O}$. При снижении ионной составляющей связи люминесцентные свойства возрастают. При строении с ПГ $R\bar{3}c$ создаются предпосылки для большего числа локальных неоднородностей в структуре. Вещества с ПГ $R\bar{3}c$, в сравнении, показывают наибольшее число неэквивалентных по окружению позиций, снижению расстояний между центрами свечения, что приводит, в итоге, к эффектам тушения. При этом локальное искажение координационных полиэдров, занимаемых катионами R^{3+} становится выше, что подтверждается увеличением среднего разброса расстояний $M\text{-O}$ и индекса дисторсии DI , т. е. понижение локальной симметрии кислородного окружения центров эмиссии.

При рассмотрении положительного вклада ковалентности связи из данной тенденции выбиваются Mg -содержащие фазы, ввиду промежуточного значения электроотрицательности для магния между Ca^{2+} и Zn^{2+} . Поэтому было сделано предположение о различном зарождении и росте частиц в сериях с Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} -замещенных фазах. Методом электронной микроскопии была проведена аттестация веществ на последовательных этапах синтеза. Показано, что Mg -содержащие фазы характеризуются более мелким размером частиц и так же большим количеством неоднородностей на поверхности (Рис. 241, слева), по сравнению с Ca и Zn -содержащими фазами на всех этапах синтеза. При этом самые крупные частицы формировались в Zn -содержащих образцах. Таким образом, введение Zn^{2+} в структуры фосфатов типа витлокит подавляет рост большего числа частиц и скорости зародышеобразования; при этом появившиеся зародыши укрупняются, что, в итоге, ведет к более крупным частицам, меньшему количеству неоднородностей и дефектов на поверхности. В совокупности, такие эффекты ведут к увеличению интенсивности ФЛ ионов РЗЭ-ряда, в то же время, превалирующим эффектом над ковалентностью связи оказывается формирование

поверхности частиц порошков люминофоров. Подробнее анализ будет приведен в разделе обсуждения результатов.

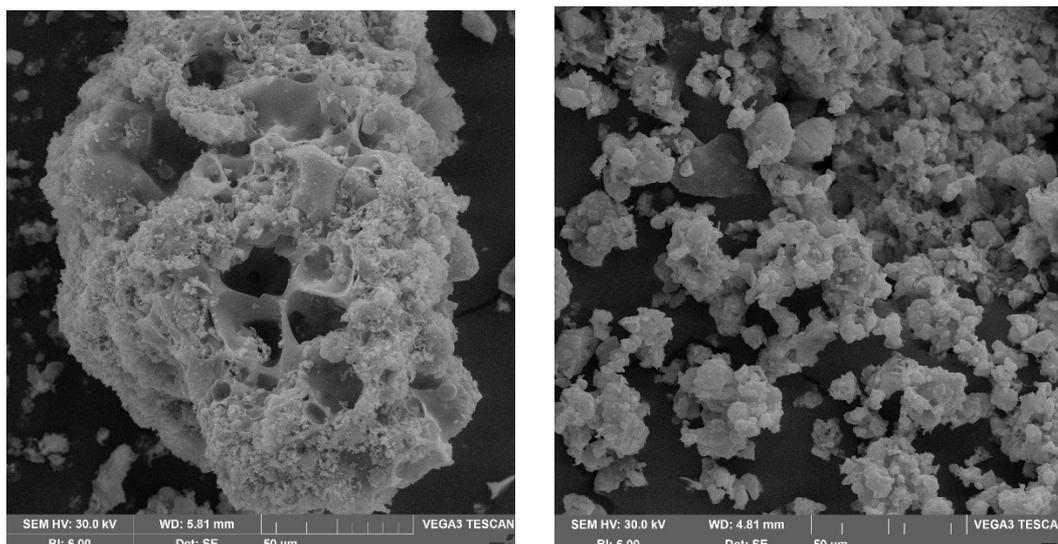


Рис. 241. Сравнение SEM изображений частиц составов $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ (слева) и $\text{Ca}_8\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_7$ после отжига (справа).

6.3.5. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$

Спектры ФЛ для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) приведены на Рис. 242. При возбуждении при длине волны в 377 нм для $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$, как и следовало ожидать, присутствуют только полосы переходов иона Tb^{3+} (Рис. 242а), тогда как для $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ наблюдаются полосы переходов ионов как Tb^{3+} , так и Eu^{3+} . Фосфаты, содержащие Zn^{2+} , продемонстрировали более высокую интенсивность ФЛ по сравнению с двойным фосфатов ($M = \text{Ca}^{2+}$), а также Mg^{2+} -содержащим.

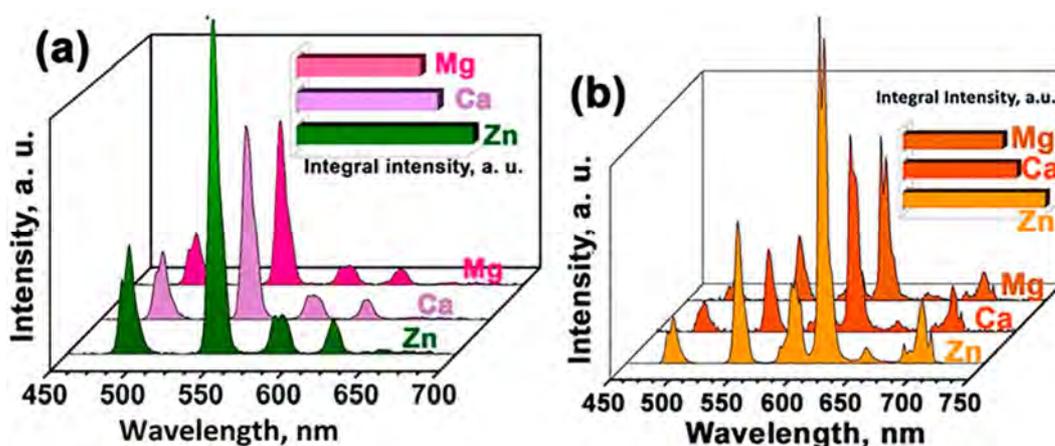


Рис. 242. Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (б), $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм).

Спектры ВФЛ серии $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ показаны на Рис. 243. Несколько полос возбуждения, соответствующих электронным переходам с участием возбужденных состояний Eu^{3+} , были зарегистрированы при длине волны возбуждения 615 нм для фосфатов с $x = 0.5$ и 1.0 (Рис. 243а). Полоса СТВ расположена в области 220-290 нм с центром при 260 нм. Серия полос соответствует 4f-4f переходам Eu^{3+} (Рис. 243а) с основного уровня ${}^7\text{F}_0$ на ${}^5\text{H}_6$ (318 нм), ${}^5\text{H}_3$ (327 нм), ${}^5\text{D}_4$ (362 нм), ${}^5\text{G}_2$ (377 нм), ${}^5\text{G}_3$ (382 нм), ${}^5\text{L}_6$ (395 нм), ${}^5\text{D}_3$ (415 нм) и ${}^5\text{D}_2$ (466 нм). Полосы на спектрах возбуждения при 340 нм (пик А), 351 нм (пик В) и 368 нм (пик С) (Рис. 243а) относятся к возбуждению ионов Tb^{3+} : ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{L}_{10}$, соответственно. Наличие этих полос в спектре возбуждения излучения Eu^{3+} свидетельствует о передаче энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .

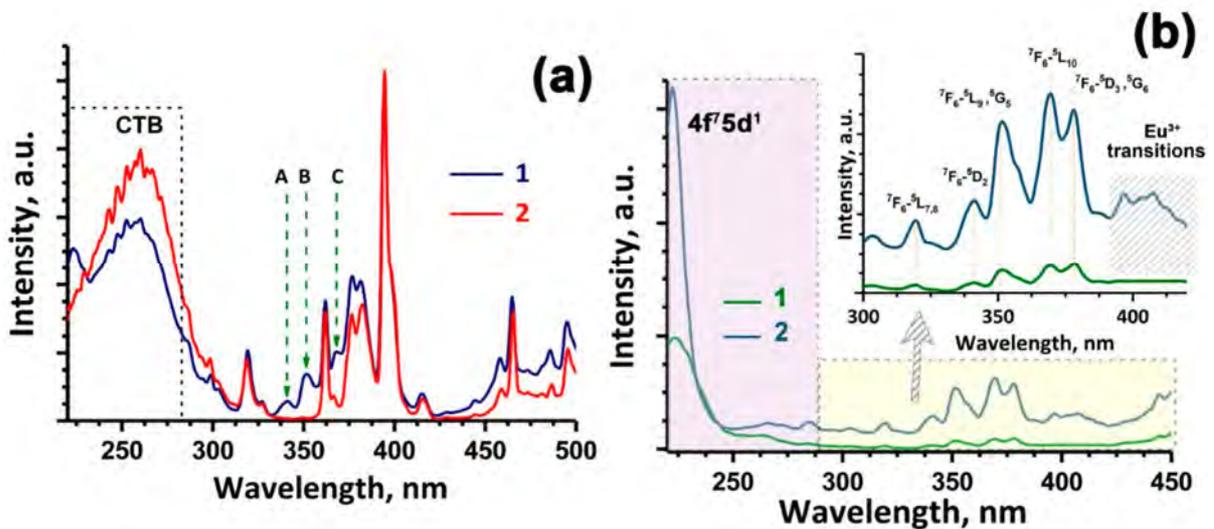


Рис. 243. Спектры ВФЛ фосфатов $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ (2) ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) (а); Спектры ВФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (2) ($\lambda_{\text{em}} = 544$ нм) (б).

Интенсивность спин-запрещенных переходов $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ Tb^{3+} на спектрах ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ выше, чем для $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (Рис. 243б). В области 300–450 нм наблюдаемые полосы соответствуют переходам с уровня ${}^7\text{F}_6$ на уровни ${}^5\text{H}_6$ (306 нм), ${}^5\text{D}_0$ (321 нм), ${}^5\text{D}_1$ (329 нм), ${}^5\text{G}_2$ (343 нм), ${}^5\text{D}_2$ (353 нм), ${}^5\text{G}_5$ (362 нм), ${}^5\text{L}_{10}$ (372 нм), ${}^5\text{G}_6$ (379 нм), ${}^5\text{D}_3$ (382 нм) иона Tb^{3+} . В спектрах возбуждения, при 544 нм, характерной для иона Tb^{3+} наблюдались дополнительные полосы в области 395–420 нм, соответствующие переходам ионов Eu^{3+} .

Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ представлены на Рис. 244а. Ряд полос был зарегистрирован при 577 нм (пик С), 591 нм (пик Е), 611 нм (пик F), 651 нм (пик H) и 700 нм (пик I), которые соответствуют переходам ионов Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$) (Рис. 244б). Также полосы переходов при 493 нм (пик А), 547 нм (пик В), 589 нм (пик D), 643 нм (пик G) относятся к переходам ионов Tb^{3+} ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6, {}^7\text{F}_5, {}^7\text{F}_4, {}^7\text{F}_3$, соответственно (Рис. 244б). Некоторые полосы С-Е и G-H сливаются в одну неразрешенную полосу, что обусловлено близостью электронных уровней ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} . Интенсивность переходов ионов Eu^{3+} в

со-допированных фосфатах выше, чем в $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, что происходит за счет процесса переноса энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .

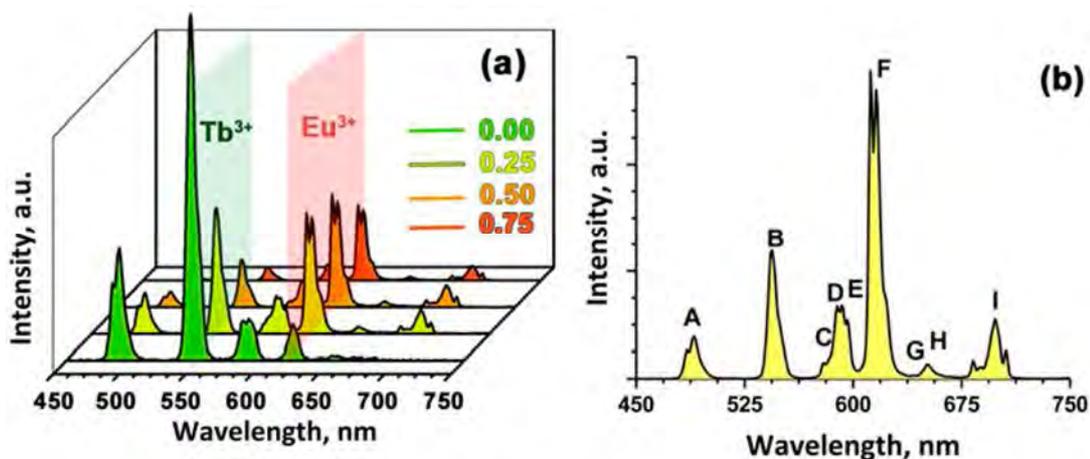


Рис. 244. Спектры ФЛ $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм).

На Рис. 245 показана температурная зависимость ФЛ для со-допированного фосфата $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$. Термическое тушение сопровождается более быстрым затуханием ФЛ из-за увеличения вероятности заселения более высоких возбужденных состояний и далее их безызлучательной релаксации. Интенсивность доминирующего перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ при ~ 615 нм, как и интегральная интенсивность, уменьшаются с ростом температуры и становятся крайне малыми при $T = 500$ К. Аналогичная температурная зависимость наблюдается для со-допированных фосфатов с $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$.

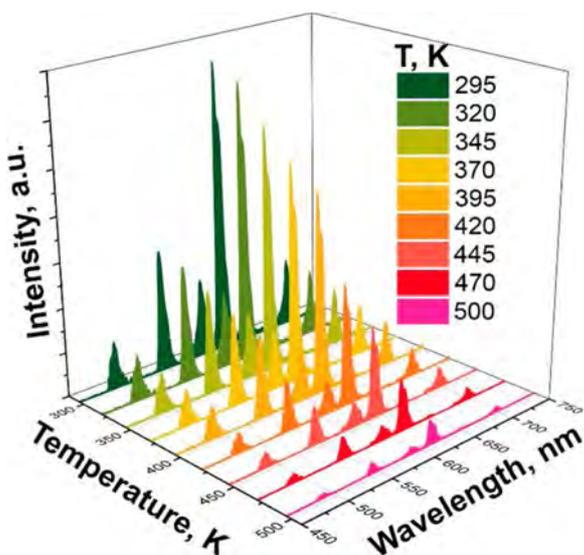


Рис. 245. Температурная зависимость ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм).

Кривые затухания ФЛ при комнатной температуре приведены на Рис. 246. Стоит отметить, что они не могут быть аппроксимированы простой экспоненциальной функцией, а для их описания следует использовать двойную экспоненту:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

где $I(t)$ – интенсивность ФЛ в момент времени t , I_0 – в момент времени $t = 0$, τ_1 и τ_2 – времена жизни, A_1 и A_2 – константы. Средние времена жизни были рассчитаны с помощью формулы [184]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Параметр аппроксимации R^2 выше 99%, что указывает на корректность использования модели. Расчет в данном приближении свидетельствует о присутствии двух типов различных окружений центров эмиссии в фосфатах. Найденные средние времена жизни для иона Tb^{3+} в $Ca_8MTb_{0.5}Eu_{0.5}(PO_4)_7$ при различных M^{2+} составляют 2.06 (Mg^{2+}), 2.04 (Zn^{2+}) и 2.03 мкс (Ca^{2+}) (Рис. 246а), что незначительно отличается при вариации M^{2+} .

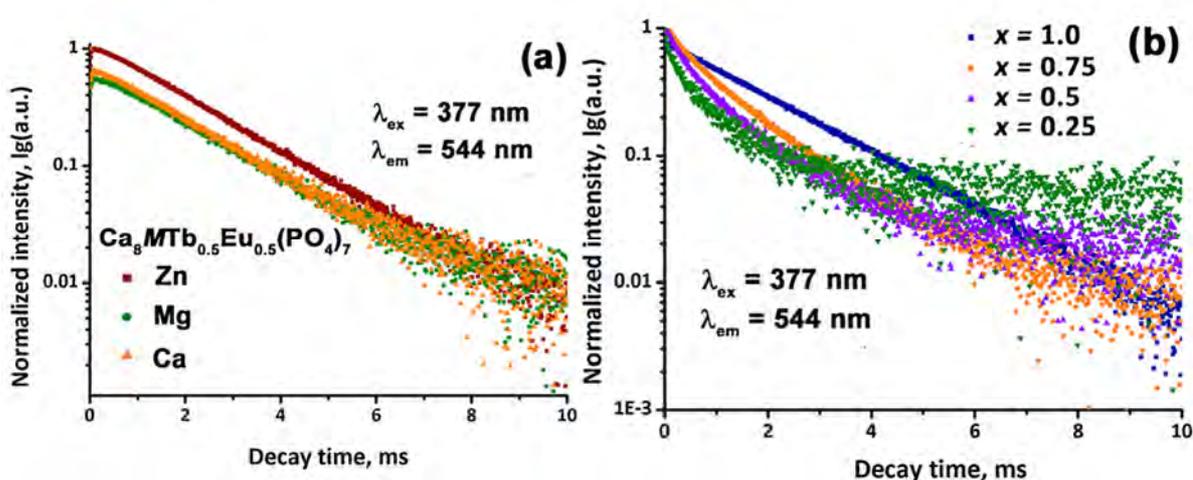


Рис. 246. Кривые затухания для фосфатов $Ca_8MTb_{0.5}Eu_{0.5}(PO_4)_7$ (а) и $Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ (b) при 544 нм после возбуждения при 377 нм.

Более значимые изменения происходят при изменении количества со-допантов в $Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$. Отклонение от экспоненциальной зависимости говорит о процессах переноса энергии [365]. Также, найденные времена жизни для ионов Tb^{3+} сокращаются при изменении соотношения $Tb^{3+}-Eu^{3+}$: 2.65 мс ($x = 0.25$), 2.51 мс ($x = 0.50$) и 2.37 мс ($x = 0.75$) [366], в то время как для ионов Eu^{3+} таковые увеличиваются: 1.89 мс ($x = 0.25$), 1.97 мс ($x = 0.50$), 2.15 мс ($x = 0.75$) и 2.23 мс при $x = 1.0$. Также можно видеть, что при $x = 1.0$, т. е. в фосфате $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ нет заметного отклонения экспериментальной кривой затухания ФЛ от экспоненциального закона, ввиду отсутствия ионов Tb^{3+} , и, соответственно, переноса энергии, а также, по-видимому, отсутствию миграции энергии возбуждения.

Рассчитанные CIE цветовые координаты представлены на Рис. 247 и в Таблице ПЗ1 приложения. Изменение концентрации допирующих ионов, а именно, увеличение ионов Eu^{3+} , сдвигает CIE из зеленой области (в присутствии только ионов Tb^{3+}), через желто-оранжевую, к оранжево-красной области (в присутствии только ионов Eu^{3+}). Такое поведение можно объяснить перераспределением интенсивности эмиссионных линий

ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , что приводит к изменению результирующего спектра излучения, в результате чего, смещаются и цветовые CIE координаты.

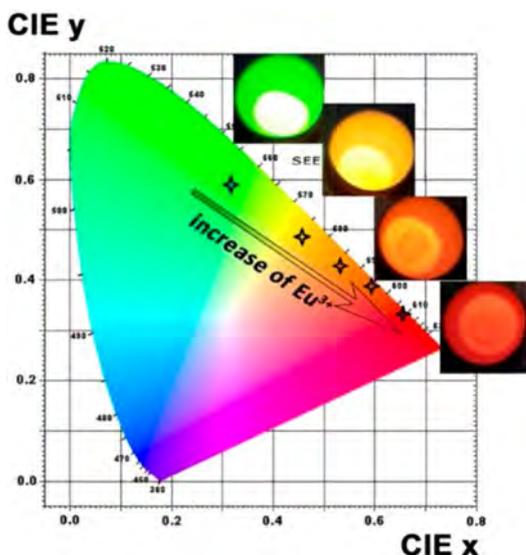


Рис. 247. CIE цветные координаты $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ по мере увеличения ионов Eu^{3+} в образцах и их фотографии на вставках.

6.3.6 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$

Спектр ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ представлен на Рис. 248. На спектре присутствует СТВ полоса в области 230 до 324 нм, которая обладает высокой интенсивностью. Серия полос при 362, 378, 394 и 415 нм соответствует переходам из основного состояния ${}^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,4}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ионов Eu^{3+} . Полосы относительно слабой интенсивности при 365, 406, 448 и 472 нм принадлежат переходам иона Sm^{3+} из основного состояния ${}^6\text{H}_{5/2}$ на уровни ${}^4\text{D}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^5\text{P}_{5/2}$, соответственно. Уширение линий электронные переходов на спектрах возбуждения ФЛ соответствует суперпозиции полос от двух типов ионов РЗЭ (Рис. 248).

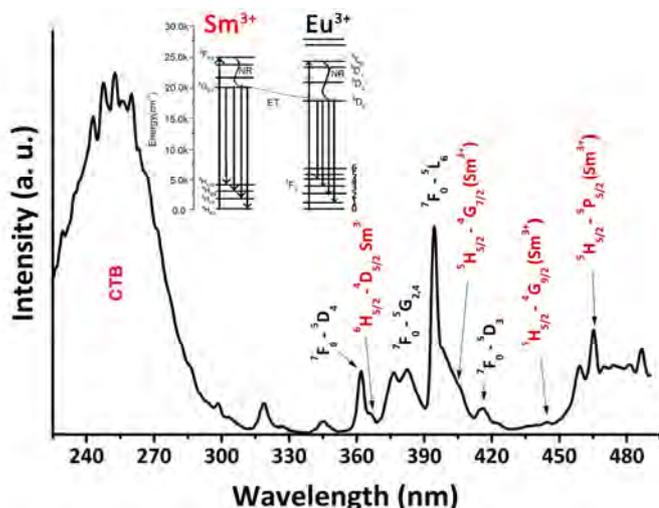


Рис. 248. Спектр ВФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}(\text{PO}_4)_7:0.25\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 611$ нм).

Спектр ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм) состоит из серии узких полос от 550 до 730 нм, которые соответствуют электронным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) иона Eu^{3+} (Рис. 249). Полосы 4f-4f переходов иона Sm^{3+} отвечающие $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (566 нм), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (604 нм) и $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (649 нм), не обнаруживаются ввиду их малой интенсивности по сравнению с интенсивными переходами Eu^{3+} .

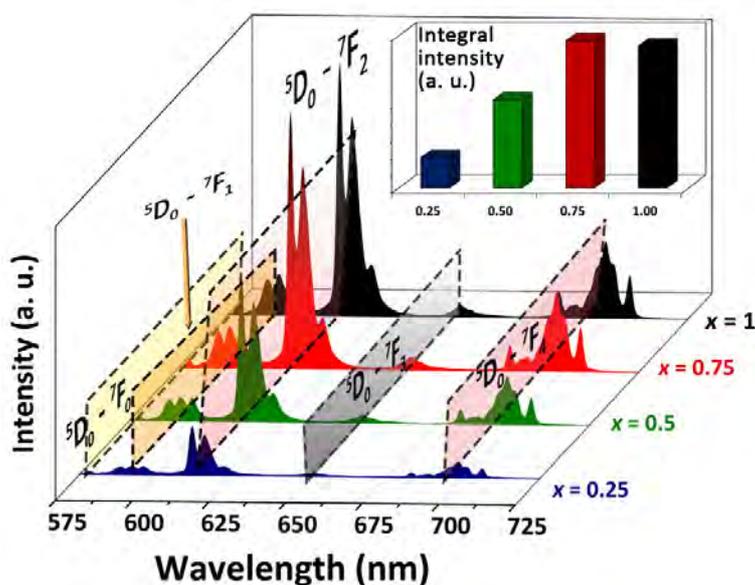


Рис. 249. Спектры ФЛ $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм.

Наиболее интенсивным является гиперчувствительный переход при 616 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) (Рис. 249). Полосы при 591 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 651 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) и 697 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) достаточно слабые. Интегральная интенсивность ФЛ растет при увеличении концентрации Eu^{3+} (Рис. 249 вставка). Однако, максимум интенсивности наблюдается $x = 0.75$, и далее не растет в связи с проявлением эффекта концентрационного тушения. Схожее проявление концентрационного тушения в серии $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ [210], где максимум интенсивности также располагался в области $x = 0.7 - 0.9$, а далее при $x > 0.9$ интенсивность падала. Стоит отметить, что область наступления концентрационного тушения в люминофорах со структурой β -ТСП значительно более высока относительно концентрации Eu^{3+} , по сравнению с другими неорганическими люминофорами, допированными Eu^{3+} , например $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [367], что связано со значительным удалением центров свечения друг от друга за счет возможности заселения различных кристаллографических позиций $M1-M3$ ионами Eu^{3+} . Большее значение x при условии отсутствия концентрационного тушения в $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.9$) [210] в сравнении с $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.75$) связано большим размером элементарной ячейки ввиду отсутствия ионов Mg^{2+} в структуре, и, тем самым, большими расстояниями между центрами свечения.

Локальное окружение центров люминесценции влияет на структуру и распределение интенсивности наблюдаемых линий. В общем случае, МД переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ может

наблюдаться в структурах с центром инверсии, и не зависит от окружения, тогда как ЭД переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ проявляются тогда, когда ионы Eu^{3+} имеют нецентросимметричное окружение. Несмотря на существование порогового значения при $x = 0.75$, коэффициент асимметрии R/O, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ в $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ растет монотонно (Рис. 250). Значения R/O рассчитанные из спектров ФЛ при комнатной температуре варьируются от 3.73 (для $x = 0.25$) до 4.22 (для $x = 1$). Стоит отметить, что большая интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (Рис. 249) также вызвана низкой симметрией кислородного окружения ионов Eu^{3+} [339].

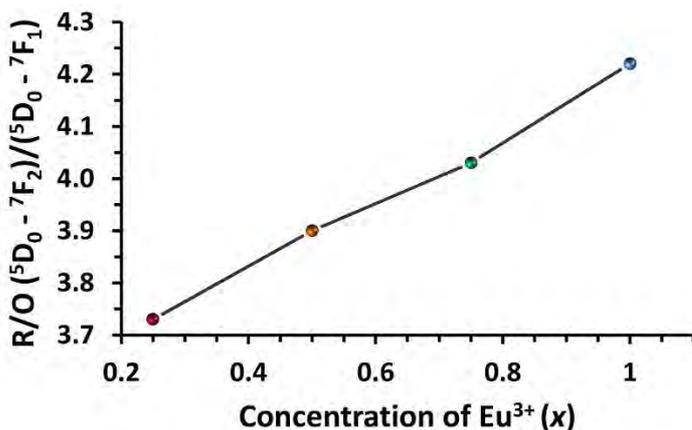


Рис. 250. Зависимость коэффициента асимметрии R/O $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ от x , концентрации Eu^{3+} .

Сравнение величин коэффициентов асимметрии R/O приведен в Таблице 52, и составляет более высокое значение в сравнении с некоторыми другими Eu^{3+} -содержащими люминофорами.

Таблица 52. Сравнение коэффициентов асимметрии R/O в некоторых Eu^{3+} -допированных люминофорах со структурой β -ТСП и в стандартных Eu^{3+} -содержащих люминофорах.

Образец	R/O	Ссылка
$\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:x\text{Eu}^{3+}$ ($0 < x \leq 0.08$)	7.0	[322]
$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$	5.45–5.47	Данная дис. работа
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	4.24–4.27	Данная дис. работа
$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	4.34	[36]
$\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	4.19	[36]
$\text{Ca}_8\text{PbEu}(\text{PO}_4)_7$	4.29	[36]
$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{PO}_4)_7$	3.73	Данная дис. работа
$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$	3.90	Данная дис. работа
$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$	4.03	Данная дис. работа
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)$	4.22	Данная дис. работа
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ($0.20 \leq x \leq 1.0$)	4.28–4.43	[210]
$\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$	0.978	[277]
$\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$	0.715	[277]
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	3.8	[368]

На Рис. 251 приведены кривые затухания ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ при комнатной температуре. Эффективное время затухания излучения можно рассчитать, используя следующее уравнение:

$$\tau = \frac{\int_0^{t_{\max}} tI(t)dt}{\int_0^{t_{\max}} I(t)},$$

где $I(t)$ представляет интенсивность люминесценции в момент времени t с поправкой на фон, а интегралы оцениваются в диапазоне $0 < t < t_{\max}$, где $t_{\max} \gg \tau$. Согласно расчетам, значения времени жизни излучающего уровня $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} в $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ($0.25 \leq x \leq 1.00$) составляют 1.297, 1.404, 1.541 и 1.643 мс, соответственно. Очевидно, что значения времени жизни ФЛ монотонно возрастают с ростом концентрации Eu^{3+} , что можно объяснить миграцией энергии между ионами Eu^{3+} . Этот результат указывает на то, что между ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} происходит перенос энергии. В целом, основным механизмом, доминирующим в передаче энергии, является обменное взаимодействие и электрическое мультипольное взаимодействие между люминесцентными центрами в матрице.

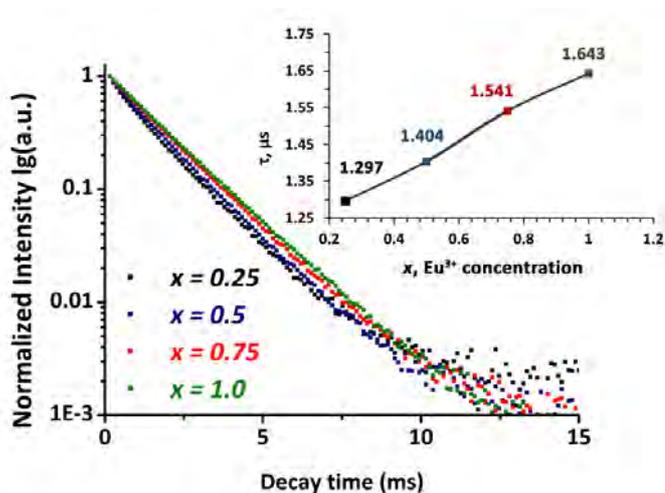


Рис. 251. Кривые затухания ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ($0.25 \leq x \leq 1.00$) $\lambda_{\text{em}} = 616$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ нм. Вставка: времена жизни в возбужденном состоянии иона Eu^{3+} в зависимости от концентрации.

6.3.7 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$

На Рис. 252 приведен спектр ФЛ для серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$. Наблюдается перераспределение интенсивности некоторых полос электронного перехода $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, которое, по-видимому, связано с изменениями в строении образцов и, тем самым, с изменением окружения ионов Er^{3+} и различным влиянием кристаллического поля на Штарковские подуровни. Также стоит отметить увеличение общей интенсивности ФЛ

при повышении концентрации ионов Zn^{2+} в серии, и максимум наблюдается при $x = 1.00$, т. е. в ЦС фосфате $Ca_8ZnLa_{0.9}(PO_4)_7 \cdot 0.1Er^{3+}$.

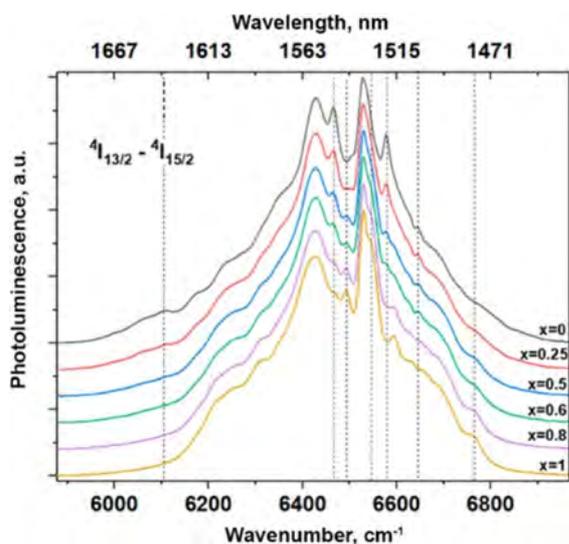


Рис. 252. Спектры ФЛ высокого разрешения в ИК-диапазоне для $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Er^{3+}$ ($\lambda_{ex} = 405$ нм) при комнатной температуре.

Спектры поглощения высокого разрешения для $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Er^{3+}$ при $x = 0, 1$ приведены на Рис. 253. На спектрах наблюдается большое количество переходов из основного состояния $^4I_{15/2}$ на уровни $^4I_{13/2}$ (~1500 нм), $^4I_{11/2}$ (~980 нм), $^4I_{9/2}$ (~800 нм), $^4F_{9/2}$ (~650 нм), $^4S_{3/2}$ (~530 нм), $^2H_{11/2}$ (~520 нм), $^4F_{7/2}$ (~490 нм), $^4F_{5/2,3/2}$ (~450 нм). Максимум соответствует переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$. Тем не менее, возбуждение люминесценции в $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Er^{3+}$ может быть осуществлено различными коммерчески доступными лазерами, что открывает дополнительные возможности для их биомедицинских применений.

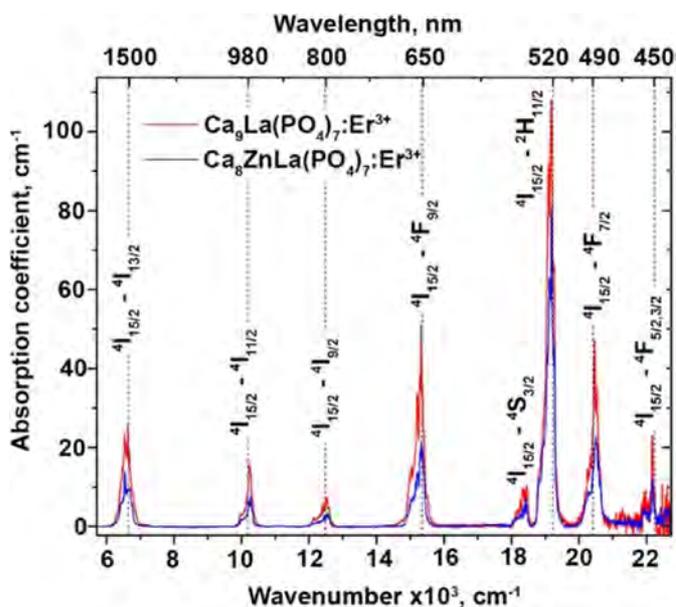


Рис. 253. Спектр поглощения $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Er^{3+}$ при $x = 0$ и 1 ($T = 300$ К).

6.3.8 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tb}^{3+}$

Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tb}^{3+}$ приведены на Рис. 254. Наблюдаемые полосы на спектрах могут быть отнесены к переходам из основного состояния $^7\text{F}_6$ на возбужденные уровни $^5\text{L}_{10}$, $^5\text{G}_6$ (~378 нм), $^5\text{D}_3$ (~369 нм), $^5\text{G}_5$ (~357 нм), $^5\text{L}_9$ (~351 нм), $^5\text{L}_{7,8}$ (~341 нм), $^5\text{D}_1$ (~326 нм), $^5\text{H}_7$ (~319 нм), и $^5\text{H}_6$ (~303 нм). Переходы, расположенные в более высокоэнергетической области (ниже 300 нм), отнесены к уровням $4\text{f}^75\text{d}^1$ иона Tb^{3+} (Рис. 254). В данном разделе будет проведено некоторое сравнение с серией $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ для возможности проследить изменение свойств.

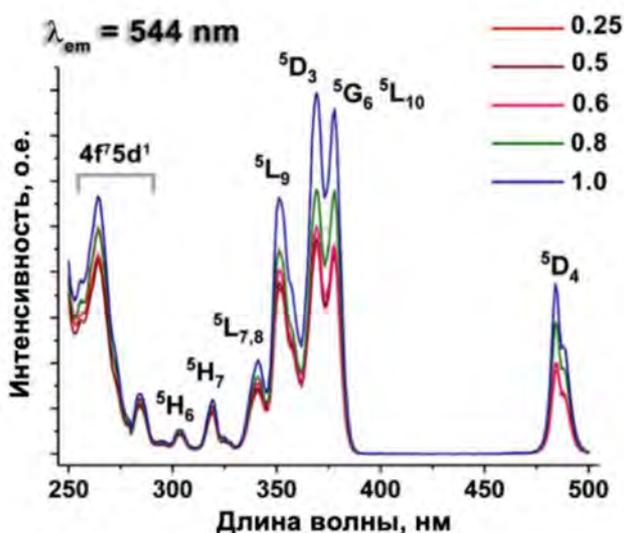


Рис. 254. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 544$ нм).

На Рис. 255 представлены спектры ВФЛ исследуемых соединений в области f-d переходов (200÷250 нм). Наиболее интенсивной компонентной f-d полосы возбуждения является $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{S}_3\text{G}_{d1}$ [369] данный переход является разрешенным по спину. Для состава $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [369] в качестве наиболее интенсивной была указана полоса A_1 (224.3 нм), соответствующая указанному переходу. В нашем случае пик, отвечающий наибольшей интенсивности поглощения, наблюдается на длине волны 222 нм. Несмотря на то, что переходы на уровень $^9\text{S}_4$ являются спин-запрещенными на спектрах ВФЛ (Рис. 255) можно видеть интенсивную полосу в области 200÷210 нм с пиком 204 нм, которая может быть отнесена к переходу $^7\text{F}_6 \rightarrow ^9\text{S}_4\text{G}_{d3}$. Интенсивность поглощения фотонов в области f-f переходов (250÷500 нм) значительно уступает аналогичной для f-d переходов, для исследуемых образцов (Рис. 256). На спектрах можно выделить 10 линий, соответствующих переходам с уровня $^7\text{F}_6$ на: близко расположенные мультиплеты $^5\text{I}_J$ ($J = 4, 5, 6$ пик 264 нм), уровни $^5\text{I}_7$ (плечо 271 нм), $^5\text{I}_8$ (пик 284 нм), $^5\text{H}_6$ (пик 305 нм), $^5\text{H}_7$ (пик 320 нм), $^5\text{L}_7$ (пик 342 нм), $^5\text{G}_4$ (пик 351 нм), $^5\text{L}_{10}$ (самый интенсивный пик 370 нм), близко расположенные термы $^5\text{D}_3 + ^5\text{G}_6$ (второй по интенсивности пик 378 нм), уровень $^5\text{D}_4$ (пик 485 нм).

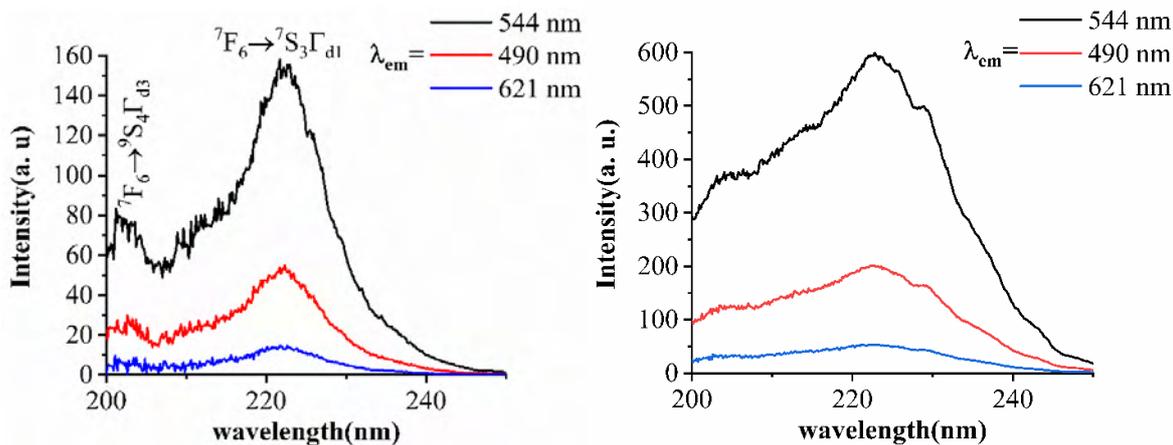


Рис. 255. Спектры ВФЛ: (а) $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$, (б) $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$.

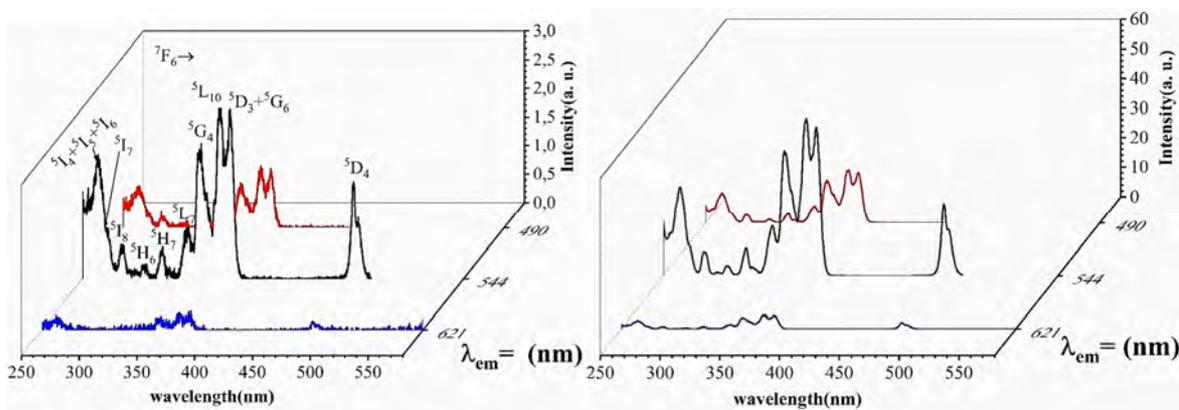


Рис. 256. Спектры ВФЛ: (а) $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$, (б) $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ при различных λ_{em} .

Соотношение I_{f-d}/I_{f-f} – интегральных интенсивностей возбуждения в области f-d полос поглощения к интенсивностям возбуждения в области f-f линий представлены в Таблице 53. Из анализа представленных данных следует, что f-d полоса для образца $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ сильнее расщеплена, а заселенность возбужденных состояний 4f-уровня ниже чем для образца $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 53. Соотношение I_{f-d}/I_{f-f} для исследуемых образцов.

Образец	Длина волны люминесценции λ_{em} , нм	I_{f-d}/I_{f-f}
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$	490	8.425
	544	8.504
	621	7.807
$\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$	490	27.030
	544	23.996
	621	50.366

Спектры ФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 369$ нм) содержат переходы с уровней $^5\text{D}_3$ и $^5\text{D}_4$: $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 3-6$) (Рис. 257). Положения переходов на спектрах ФЛ приведены в Таблице П33. Доминирующим в обоих случаях является переход

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 544 нм. Переходы $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ наблюдаются за счет низкой концентрации ионов Tb^{3+} и, как следствие, отсутствию взаимодействия между центрами $Tb^{3+}-Tb^{3+}$.

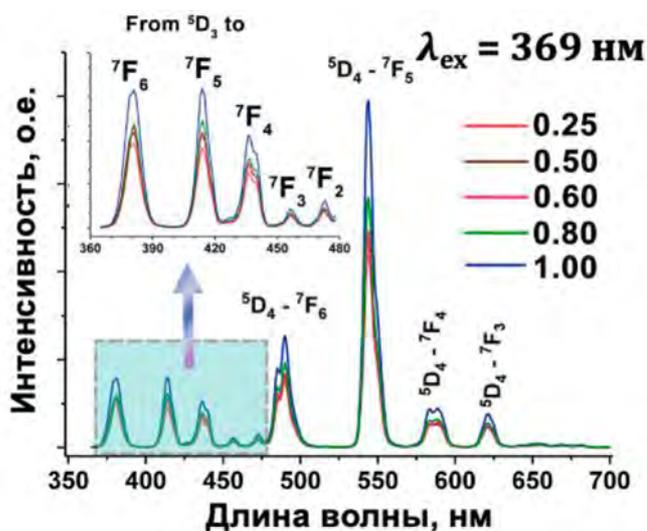


Рис. 257. Спектры ФЛ для $Ca_{9-x}Zn_xLa_{0.99}(PO_4)_7:0.01Tb^{3+}$ ($\lambda_{ex} = 369$ нм).

Одним из объяснений более низкой интенсивности свечения образца $Ca_8ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO_4)_7$ по сравнению с $Ca_8ZnTb(PO_4)_7$ является не только концентрационный эффект, но и низкая скорость безызлучательного процесса $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ вследствие чего на спектрах Рис. 258 видны интенсивные линии, относящиеся к переходам с 5D_3 уровня. На спектрах ФЛ (Рис. 258), записанных в непрерывном режиме сканирования для двух длин волн возбуждения – 240 и 370 нм, разрешено большее количество переходов с 5D_3 уровня. Спектры, представленные на Рис. 258, приведены в сравнении с коммерческим образцом люминофора $Y_2O_2S(Tb)$. Используемый эталон имеет высокий квантовый выход люминесценции (74%) на длине волны возбуждения 240 нм (Таблица 54), но для него также, как и для образца $Ca_8ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO_4)_7$, характерно наличие интенсивных линий свечения в УФ, фиолетовой и синей областях, вследствие чего его цвет смещен в голубую область (Рис. 259). Наибольший квантовый выход люминесценции при $\lambda_{ex} = 370$ нм (в качестве источника могут быть использованы коммерческие УФ светодиоды или UVA чипы) имеет образец $Ca_8ZnTb(PO_4)_7$ – 31%. Кроме того, для него же характерна наибольшая стабильность зеленого свечения.

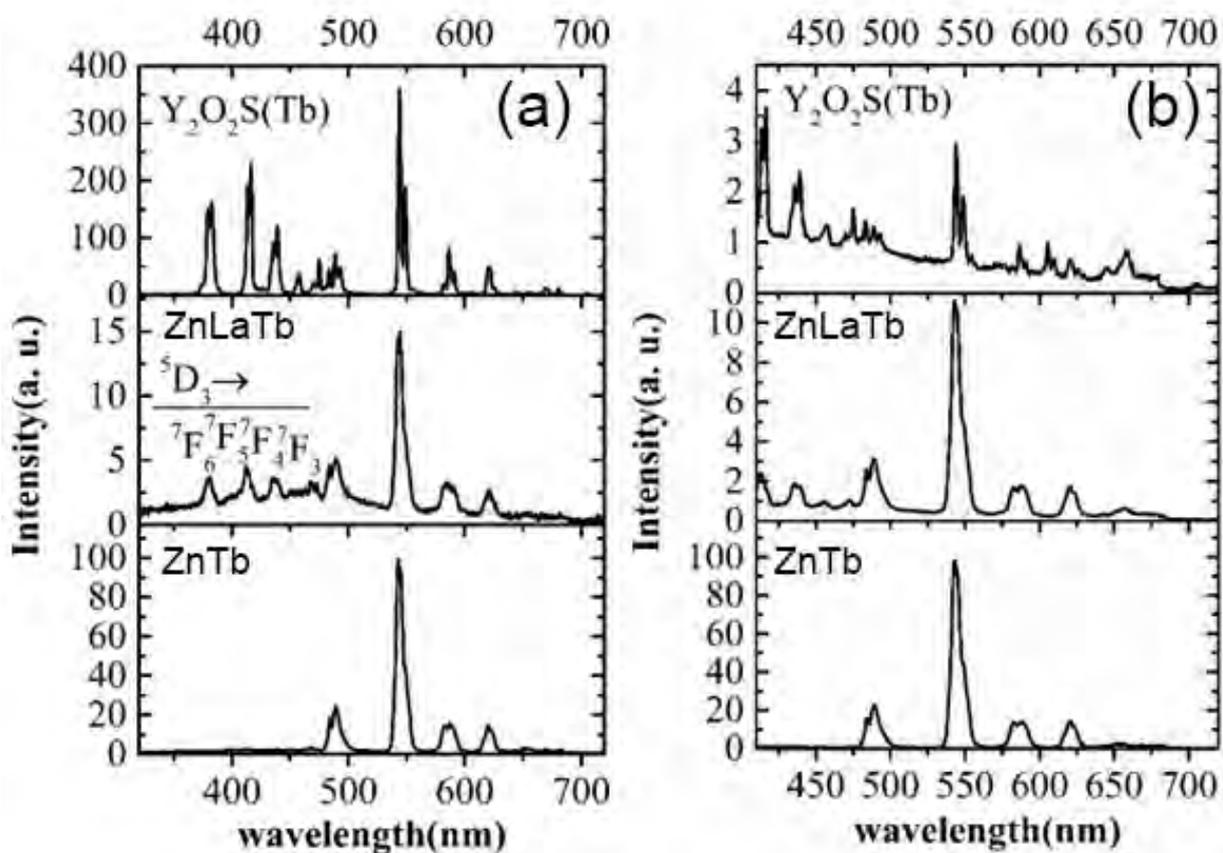


Рис. 258. Спектры ФЛ $Ca_8ZnTb(PO_4)_7$, $Ca_8ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO_4)_7$ и эталона $Y_2O_2S(Tb)$, $\lambda_{exc}=240$ нм (а), 370 нм (б).

Таблица 54. Цветовые координаты CIE и квантовые выходы (QY%) исследуемых образцов и эталона $Y_2O_2S(Tb)$.

Образец	λ_{exc} , нм	Цветовые координаты		QY%
		x	y	
$Ca_8ZnTb(PO_4)_7$	240	0.31040	0.51859	24
$Ca_8ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO_4)_7$		0.25647	0.33476	8
$Y_2O_2S(Tb)$		0.25405	0.30778	74
$Ca_8ZnTb(PO_4)_7$	370	0.32230	0.56418	31
$Ca_8ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO_4)_7$		0.26973	0.38941	3
$Y_2O_2S(Tb)$		0.23669	0.24035	4

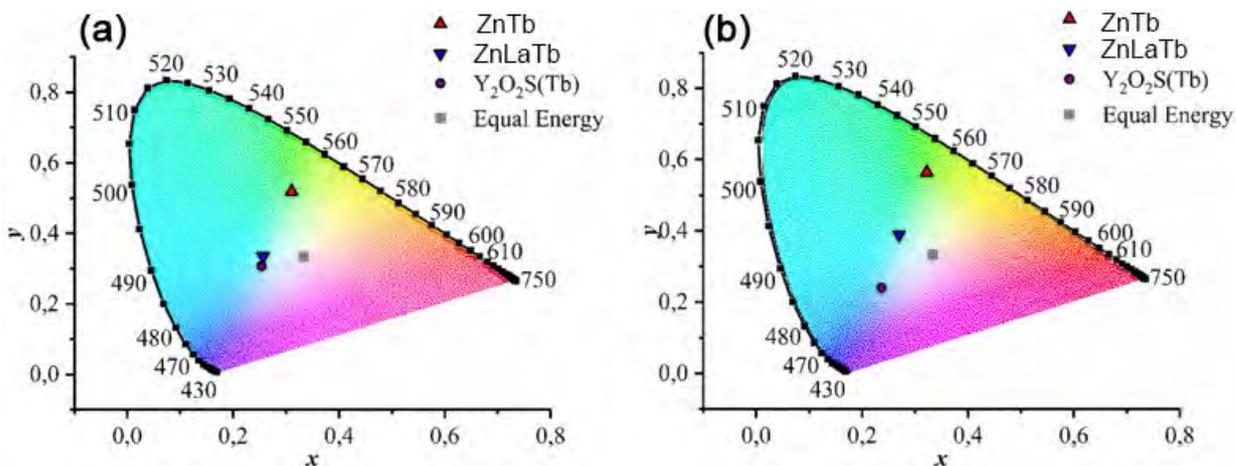


Рис. 259. СТЕ координаты образцов $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$ и эталона $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Tb})$ при $\lambda_{\text{ex}} = 240$ нм (а) и 370 нм (б).

К увеличению интенсивности высвечивания люминофоров при излучательной релаксации с $^5\text{D}_4$ уровня приводят два фактора: увеличение скорости процесса переноса энергии через каналы кросс-релаксации (КР) ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$) \rightarrow ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_1$) [370–372] и увеличение скорости мультифононной релаксации (МР). Процесс КР стимулируется за счет роста концентрации Tb^{3+} [371,373,374], т. е. для образца $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ характерна большая скорость КР чем для образца $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$. На увеличение скорости МР влияет рост фононной энергии материала [370]. Кроме того, скорость процесса КР увеличивается при уменьшении радиуса модифицирующего иона, тогда как скорость МР, наоборот, растет при увеличении радиуса модифицирующего иона (ионный радиус $\text{La}^{3+} = 1.30 \text{ \AA}$ (КЧ=8), ионный радиус $\text{Tb}^{3+} = 1.189 \text{ \AA}$ (КЧ=8)).

Для оценки фононной энергии обоих образцов было проведено исследование методом рамановской конфокальной микроскопии (Рис. 260). Представленные спектры можно разделить на две части: $370\text{--}1170 \text{ cm}^{-1}$ в данной области можно наблюдать колебания связей Р–О в тетраэдрах $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $1120\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$, в которой присутствуют колебания связей С–О в анионных группировках CO_3^{2-} и HCO_3^- (подробное соотнесение представлено в Таблице 55). В области $370\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ находится расщепленная на две компоненты линию, которая может быть отнесена к симметричным деформационным колебаниям ν_2 связи Р–О, наиболее интенсивная линия для фосфатных групп расположена в области $890\text{--}1020 \text{ cm}^{-1}$ и может быть отнесена к симметричным валентным колебаниям $\nu_1\text{PO}_4$. Так как для тетраэдрических групп PO_4 занимающих позиции с локальной симметрией C_1 разрешены все четыре колебательных моды, то также можно видеть зарегистрированные расщепленные пики, соответствующие ассиметричным колебаниям в областях $530\text{--}670 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_4\text{PO}_4$) и $1020\text{--}1130 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3\text{PO}_4$).

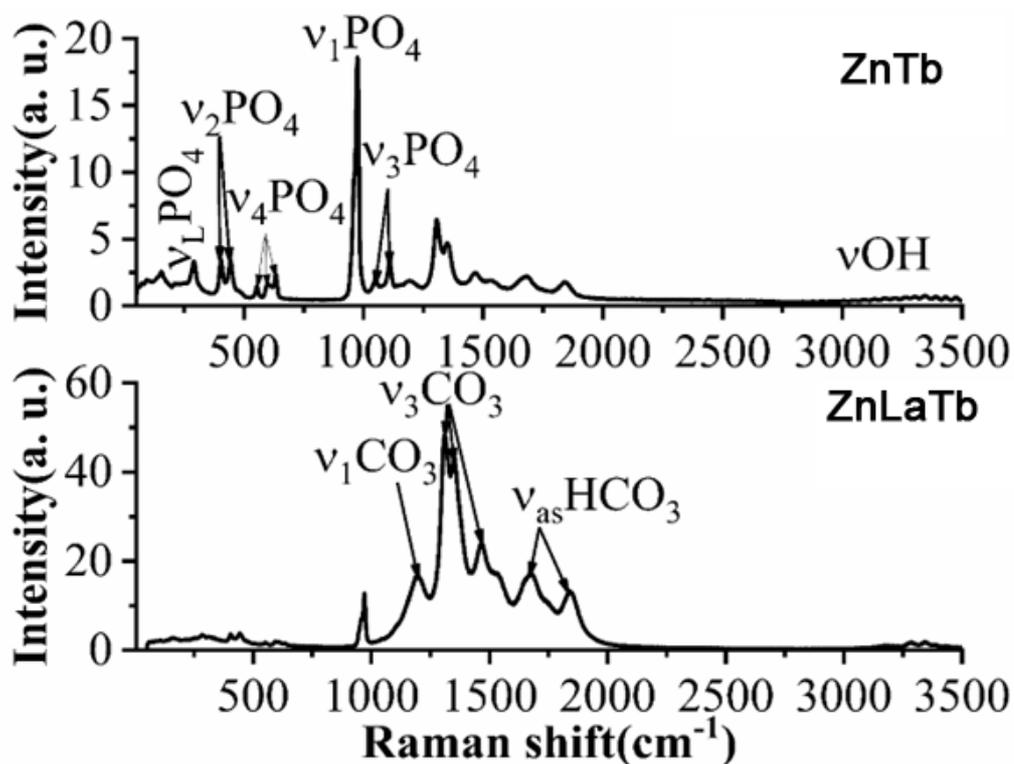


Рис. 260. Рамановские спектры образцов $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 55. Соотнесение сдвиговых частот с частотами колебаний фононных колебаний $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$.

Сдвиговые частоты, cm^{-1}		Колебание
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$	
67	60	ν_L и ν_T Ca, Zn и Ln (Ln=Tb, La)
155	158	
210		
291	285	ν_L (PO_4) [375]
404	405	ν_2 (PO_4) [375]
444	444	
554	552	ν_4 (PO_4) [375]
598	602	
633		
974	970	ν_1 (PO_4) [375]
1048	1114 (s^*)	ν_3 (PO_4) [375]
1109		
1195	1192	ν_1 (CO_3) [376]
1305	1310	ν_3 (CO_3) [376]
1353	1354	
1466	1469	
1531	1534 (s^*)	
1679	1674	
1843	1844	ν_{as} HCO_3 [376]
3311	3284	ν OH [375]
3344	3332	
3485	3510	

* s – плечо.

Частоты, соответствующие колебаниям карбонатных и гидроксокарбонатных групп, появляются, предположительно, вследствие наличия на поверхности кристаллитов ионов Ca, Zn и La, связывающихся с CO₂ и H₂O из воздуха. Для рассматриваемых образцов можно выделить ряд частот такие как симметричное валентное колебание ν_1 (CO₃) (1120-1250 см⁻¹), частично перекрывающее линию от трехкратно вырожденной моды колебания ν_3 (PO₄). Четыре компонента асимметричного валентного колебания ν_3 (CO₃). В работе [376] для данного колебания был приведен дуплет 1501 и 1543 см⁻¹ в работе [377] для данного колебания приведены частоты 1381 и 1426 см⁻¹, а также набор 1402 и 1436 см⁻¹. Ввиду того, что набор линий в области 1250-1600 см⁻¹ может рассматриваться в суперпозиции различных по химическому составу и структуре карбонатов все четыре линии следует отнести к колебаниям ν_3 (CO₃). Кроме того, в области 1600–2100 см⁻¹ лежат две моды, которые могут быть отнесены к асимметричным валентным колебаниям связи C–O в HCO₃⁻. Указанные частоты карбонатных групп лежат на широкой полосе с центром 1470 см⁻¹, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям OH-групп. К валентным колебаниям гидроксогрупп может быть отнесена серия частот в области 3000-3500 см⁻¹. Интенсивность линий карбонатных частот (Рис. 260), лежащих в области более высоких энергий, выше, чем фосфатные для образца Ca₈ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO₄)₇, чем для Ca₈ZnTb(PO₄)₇. Таким образом фонная энергия матрицы для La содержащего образца выше. С учетом модификации структуры ионом большего радиуса, можно сделать вывод, что скорость МР для образца Ca₈ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO₄)₇ должна быть выше, а скорость КР должна быть выше для Ca₈ZnTb(PO₄)₇. Так как интенсивность высвечивания с уровня ⁵D₄ выше для образца Ca₈ZnTb(PO₄)₇, а с уровня ⁵D₃– для образца Ca₈ZnLa_{0.99}Tb_{0.01}(PO₄)₇ можно сделать вывод, что перенос энергии при КР является преобладающим процессом обеспечивающим безызлучательный переход ⁵D₄ → ⁵D₃.

Также карбонатные и гидроксокарбонатные примеси, расположенные на поверхности зерен, могут выступать в качестве центров тушения люминесценции, что может объяснить низкие значения квантового выхода для образца. То, что снижение квантового выхода для образца с La может быть обусловлено не особенностями структуры, влияющими на вероятность излучательных переходов с уровней ⁵D₄ и ⁵D₃ подтверждается незначительной разницей во времени жизни в возбужденном состоянии (Рис. 261, Таблица 56) ⁵D₄ для обоих исследуемых образцов.

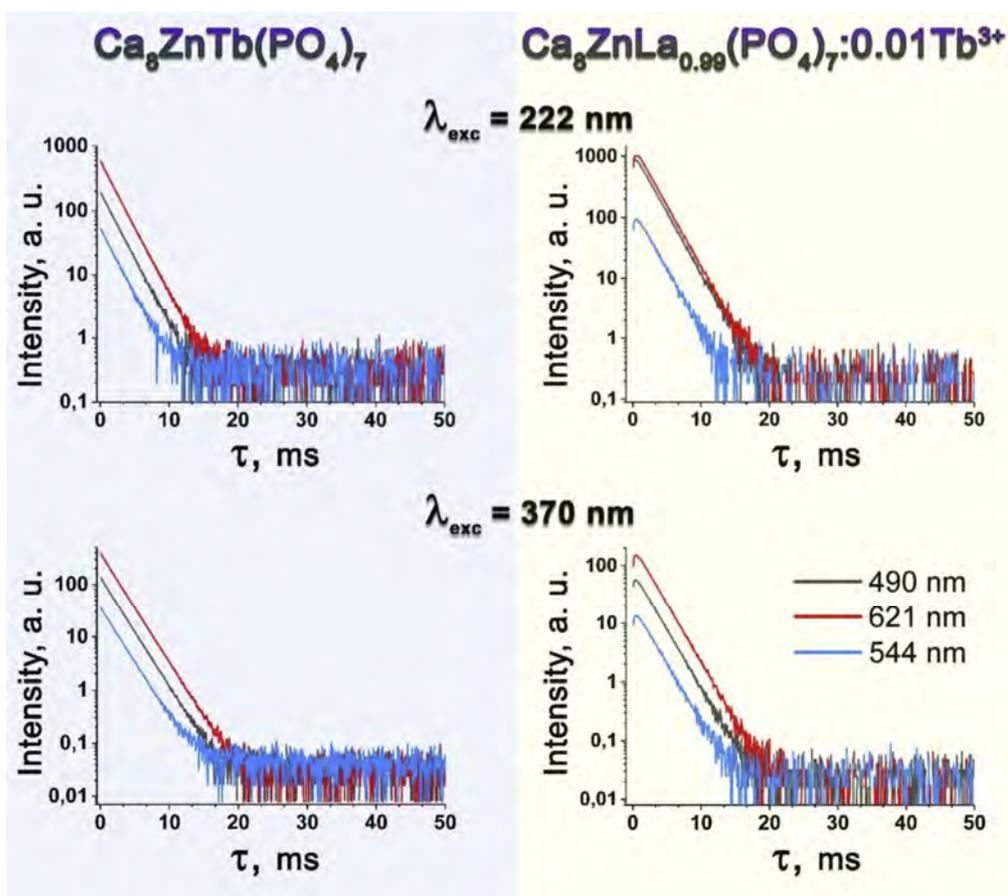


Рис. 261. Кривые затухания ФЛ для образцов при различных длинах волн $\lambda_{\text{эм}}$.

Таблица 56. Время жизни компонент переходов с уровня 5D_4 для исследуемых образцов.

Образец	λ_{exc} , нм	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	Время жизни, мкс	R^2
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$	222	490	2.0798	0.99982
		544	2.0688	0.99996
		621	2.0596	0.99816
$\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$	222	490	2.5619	0.98688
		544	2.7304	0.9777
		621	2.7326	0.97679
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$	370	490	2.0606	0.99996
		544	2.0583	0.99997
		621	2.0672	0.99992
$\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$	370	490	2.5560	0.9869
		544	2.6805	0.97817
		621	2.6951	0.97849

Из данных следует, что время жизни в состоянии 5D_4 для образца $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$ даже выше, чем для образца $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$. С учетом того, что вероятность излучательного перехода из возбужденного состояния прямо пропорциональна времени жизни в этом состоянии, то можно сделать вывод, что интенсивность свечения и

квантовый выход при допировании матрицы $\text{Ca}_8\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7$ ионами Tb^{3+} должны быть выше, чем для матрицы $\text{Ca}_8\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_7$, но малая концентрация активатора и высокое содержание тушащих примесей на поверхности поликристаллов приводят к тому, что квантовый выход люминофора $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_4)_7$ на порядок меньше чем у $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$.

Квантовый выход $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ при длине волны возбуждения 240 нм равен 24%, что на значительно больше чем у $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (8%), но в три раза меньше чем у эталона $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Tb})$ (74%). При возбуждении источником с длиной волны 370 нм квантовый выход люминофора $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$, равный 31%, на порядок превышает значения для люминофора $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (3%) и для эталона (4%). Кроме того, для состава $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ характерно чистое зеленое свечение при различных длинах волн возбуждения в отличие от свечения образца $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ и эталона, чей цвет сдвинут в голубую область. Причины падения интенсивности свечения и, как следствие, квантового выхода для образца $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ – низкая скорость безызлучательного перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$ и большое количество карбонат- и гидроксокарбонат-ионов на поверхности кристаллов, обусловленное замещением ионов Zn^{2+} на La^{3+} . Преобладающий механизм, влияющий на скорость перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{D}_3$ – перенос энергии через каналы кросс-релаксации ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$) \rightarrow ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_1$), скорость которого зависит от концентрации Tb^{3+} .

6.3.9 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$

Спектр ВФЛ для фосфата из серии $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$ при $x = 0.5$ приведен на Рис. 262. Ввиду того, что расположение энергетических уровней ионов Tm^{3+} сильно отклоняются от связывания Рассела-Саундерса, то спин-орбитальное взаимодействие электронов в Tm^{3+} уже существенно, поэтому релаксация из возбужденных состояний в основное состояние $^3\text{H}_6$ может проходить с помощью большого числа путей и приводить к УФ, видимому синему или ИК излучению. На спектре ВФЛ присутствует только один пик, относящийся к f-f переходу из основного состояния $^3\text{H}_6$ на самый высоко лежащий возбужденный уровень $^1\text{D}_2$ (~ 358 нм), что характерно для ионов Tm^{3+} [225].

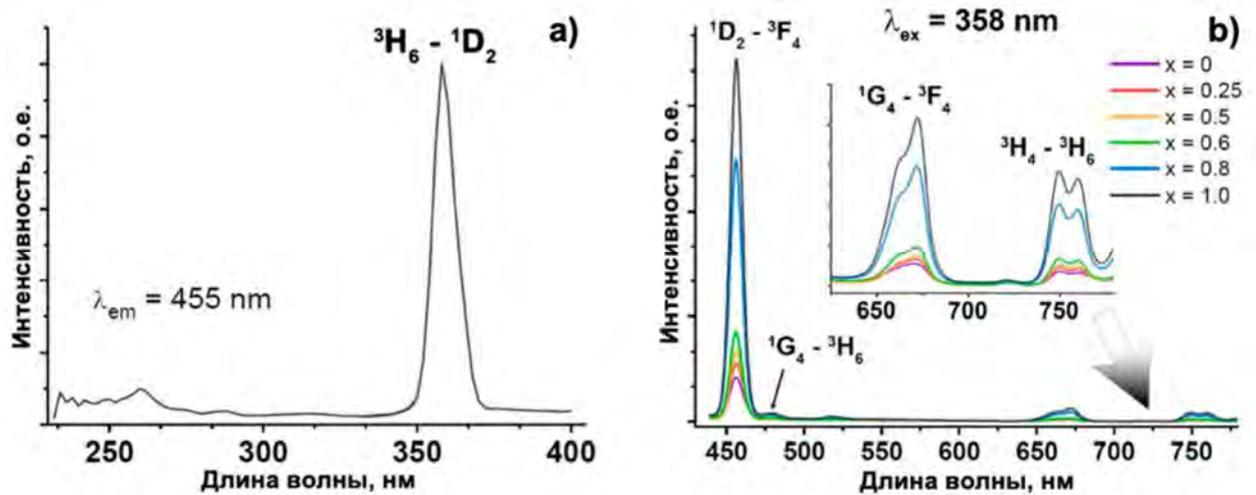


Рис. 262. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_{8.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 451 \text{ nm}$) (a) и ФЛ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 358 \text{ nm}$) (b).

На спектре ФЛ (Рис. 262b) наблюдаются четыре разрешенные полосы переходов: наиболее интенсивный $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (~450 нм), слабой интенсивности $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (~480 нм), а также переходы $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (~650 нм) и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (~800 нм). Доминирующий переход $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ обуславливает излучение в синей области видимого спектра, имеет высокую интенсивность при узкой ширине на полувысоте, что обеспечивает превосходную чистоту цвета. Преобладание интенсивности перехода $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ над $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ нетипично, однако наблюдалось в литературе и ранее для некоторых фосфатов [225]. Переход $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ имеет низкую интенсивность и не вносит существенного вклада в результирующее излучение. Переходы $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, зачастую, отсутствуют на спектрах ФЛ (или имеют крайне малую интенсивность) и могут быть обнаружены в со-допированных ионами Yb^{3+} или Gd^{3+} фосфатах за счет ап-конверсии [378]. Для всех соединений концентрационного тушения не наблюдали вплоть до максимальной концентрации ионов $\text{Zn}^{2+} - x = 1.00$ (Рис. 262b).

Полученные из спектров результирующие значения CIE цветовых координат приведены в Таблице П32 приложения. Можно отметить возрастание параметра цветовой чистоты по мере увеличения концентрации ионов Zn^{2+} , что связано с более однородной релаксацией возбуждения за счет снижения количества различных окружений ионов Tm^{3+} . Так, например, в $\text{Ca}_9\text{Tm}(\text{PO}_4)_7$, согласно [88], имеется три позиции, доступных для заселения ионами $\text{Tm}^{3+} - M1, M2$ и $M5$, в $\text{Ca}_8\text{ZnTm}(\text{PO}_4)_7$ – имеется возможность размещения только в позиции M1, и, соответственно, ширина полосы снижается при росте ее интенсивности, что, в итоге, ведет к увеличению значения цветовой чистоты.

6.3.10 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$

На Рис. 263 приведены спектры ФЛ высокого разрешения для серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ в ИК области при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 462 \text{ nm}$. При неизменной концентрации люминесцентно-активного иона, в данном случае, Ho^{3+} , можно видеть

увеличение общей интенсивности люминесценции вплоть до $x = 1.0$. Схожее поведение наблюдалось как в со-допированных фосфатах $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$, так и в других сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, что связано с более однородной релаксацией возбуждения при переходе в ПГ $R\bar{3}c$.

На спектрах ФЛ (Рис. 263) в области от 0.91 мкм до 2.23 мкм наблюдаются две полосы переходов на основной уровень $^5\text{I}_8$: $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (~2 мкм) и $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (~1.156 мкм), при этом доминирующим является переход $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$, в соответствии с литературными данными [379]. При изменении концентрации ионов Zn^{2+} в серии профиль полос переходов практически не изменяется, что можно наблюдать на детализированном участке спектров (Рис. 263b), перераспределения интенсивности не наблюдалось. Тем не менее, увеличивается число компонент в области $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ перехода при повышении концентрации Zn^{2+} , что говорит об изменении окружения центров свечения Ho^{3+} в серии в связи со штарковской природой термов $^5\text{I}_7$ и $^5\text{I}_8$.

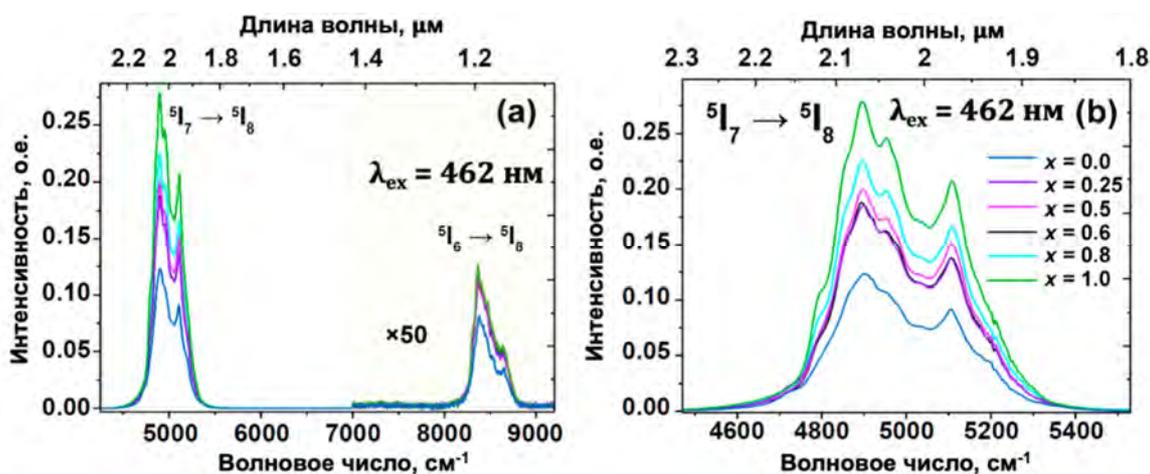


Рис. 263. Спектры ФЛ высокого разрешения в ИК-диапазоне для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$ при комнатной температуре (а), детализированный участок спектра для полосы перехода $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (b), $\lambda_{\text{ex}} = 462$ нм.

Штарковская структура определяется симметрией окружения люминесцентного центра Ho^{3+} . Таким образом, изменения полосы перехода могут быть вызваны следующими процессами:

1. Изменение силы кристаллического поля с ростом концентрации Zn^{2+} за счет уменьшения объема ячейки (3559.7 \AA^3 для $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$ [88] и 3481.7 \AA^3 для $\text{Ca}_8\text{ZnLa}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Ho}^{3+}$, что приводит к изменению интенсивности и расщепления полос переходов.
2. Изменение в координационном окружении люминесцентного центра, что ведет к изменению структуры полос излучения.
3. Снижение числа различных окружений, что ведет к общему росту интенсивности, так и к проявлению более разрешенных линий.

На Рис. 264 приведена зависимость интегральной интенсивности ФЛ от концентрации Zn^{2+} в $Ca_{9-x}Zn_xLa_{0.9}(PO_4)_7:0.1Ho^{3+}$, которая имеет сложный вид, с характерным изломом, отвечающим перестройке кристаллической структуры.

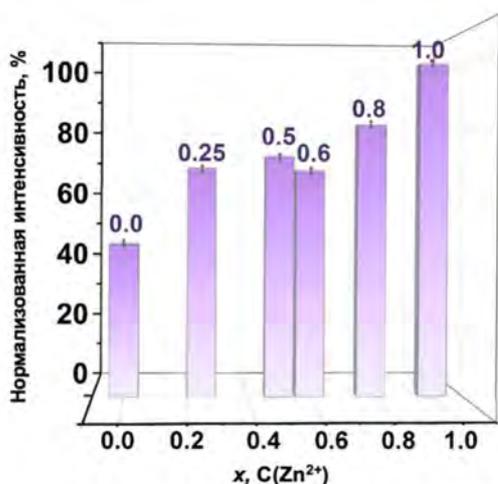


Рис. 264. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ от концентрации Zn^{2+} в $Ca_{9-x}Zn_xLa_{0.9}(PO_4)_7:0.1Ho^{3+}$.

6.3.11 Люминесцентные свойства $Ca_9[GdTmSm](PO_4)_7$

Спектр ФЛ для фосфата $Ca_9Gd_{0.8}Tm_{0.1}Sm_{0.1}(PO_4)_7$ приведен на Рис. 265. На спектрах присутствуют полосы переходов ионов Tm^{3+} и Sm^{3+} . Можно утверждать о присутствии переноса энергии с Tm^{3+} на Sm^{3+} и об отсутствии обратного переноса с Sm^{3+} на Tm^{3+} , так как отсутствуют полосы перехода ионов Tm^{3+} при возбуждении при $\lambda_{ex} = 404$ нм (то есть селективном возбуждении ионов Sm^{3+}).

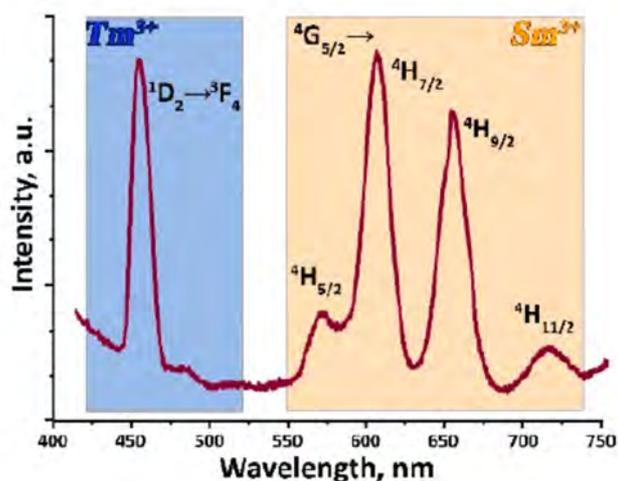


Рис. 265. Спектр ФЛ для $Ca_9Gd_{0.8}Tm_{0.1}Sm_{0.1}(PO_4)_7$, $\lambda_{ex} = 356$ нм.

Данные по интенсивности ФЛ ионов Tm^{3+} и Sm^{3+} в приведены на Рис. 266. Интенсивность свечения Sm^{3+} в $Ca_9Gd_{0.9-x}Tm_{0.1}Sm_x(PO_4)_7$ растет при увеличении концентрации x – ионов Sm^{3+} . В то же время, падает интенсивность свечения Tm^{3+} (Рис. 266b). Стоит отметить, что интенсивность свечения ионов Sm^{3+} не равна нулю при возбуждении $\lambda_{ex} = 356$ нм (селективное возбуждение ионов Tm^{3+}), т. е. при отсутствии ионов Tm^{3+} , ввиду того, что Sm^{3+} также могут возбуждаться при 356 нм. Тем не менее, при дальнейшем повышении концентрации ионов Tm^{3+} интенсивность ФЛ ионов Sm^{3+} падает (Рис. 266).

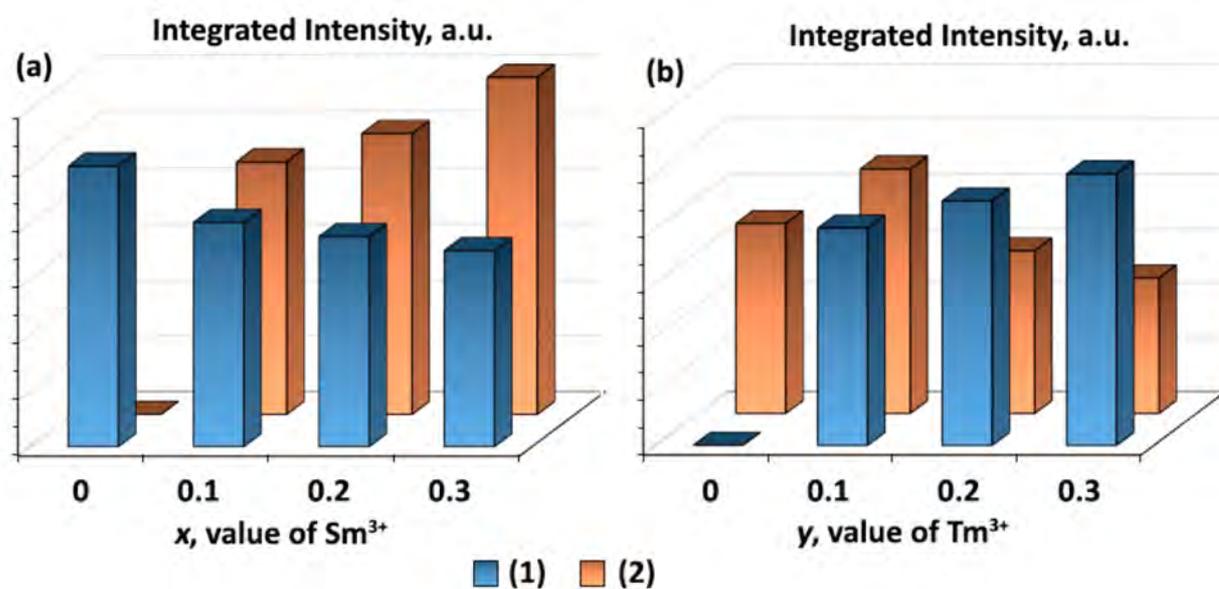


Рис. 266. Интегральные интенсивности эмиссии ионов Tm^{3+} (1) и Sm^{3+} (2) для $Ca_9Gd_{0.9-x}Tm_{0.1}Sm_x(PO_4)_7$ (a) и $Ca_9Gd_{0.9-y}Tm_ySm_{0.1}(PO_4)_7$ (b) при $\lambda_{ex} = 356$ нм.

Цветовые CIE координаты синтезированных фосфатов приведены на Рис. 267. Для $Ca_9Gd_{0.9}Tm_{0.1}(PO_4)_7$ цветовые координаты составляют значения (0.17; 0.07) и относятся к синей цветовой области, тогда как значения (0.53; 0.37), соответствующие $Ca_9Gd_{0.9}Sm_{0.1}(PO_4)_7$, относятся к оранжевой области. Варьирование концентрации ионов Sm^{3+} смещает CIE координаты от синей области через белую к оранжевой. Такое изменение связано с перераспределением интенсивности полос свечения Sm^{3+} и Tm^{3+} при возбуждении $\lambda_{ex} = 356$ нм.

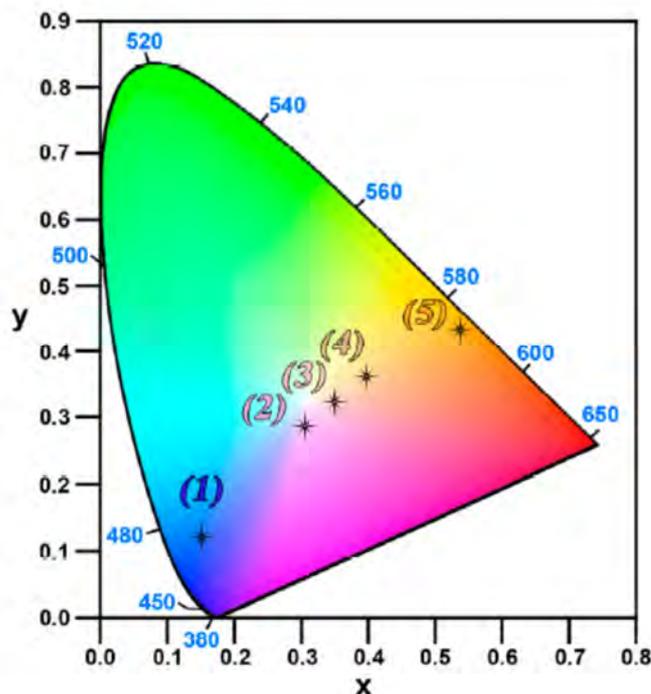


Рис. 267. CIE цветные координаты для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-x}\text{Tm}_{0.1}\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_7$ $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4) и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (5).

6.3.12. Люминесцентные свойства $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_7$

На спектрах ВФЛ наблюдается снижение интенсивности широкой полосы СТВ (Рис. 268), и она практически полностью исчезает при увеличении количества Bi в образце, в то время как интенсивность основного перехода ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ остается практически неизменной. Изменение интенсивности СТВ соответствует изменению дипольного момента в возбужденном состоянии. СТВ переходы являются разрешенными по спину и правилу Лапорта, в то время как основные d-d переходы всегда спин-разрешенные, но запрещены по правилу Лапорта. Выделенные в спектре несколько компонент в зоне СТВ соответствуют переносу заряда как по связям $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, так и по связям $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$. Однако энергетическое положение полосы СТВ изменяется, и смещается в сторону больших энергий (коротких длин волн) при введении Bi^{3+} (Рис. 268). Отчетливо это можно наблюдать при сравнении фосфатов с $x = 0$ и $x = 0.2$. Такое смещение связано с изменением ковалентности связи: так как электроотрицательность висмута ($\chi = 1.9$) значительно выше по сравнению с кальцием, то это проявляется в изменении положения СТВ полосы.

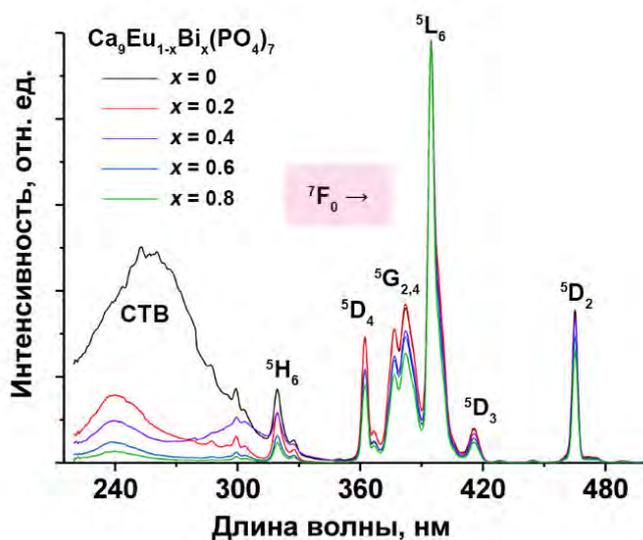


Рис. 268. Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Vi}_x(\text{PO}_4)_7$.

На спектрах ФЛ для образцов наблюдаются основные переходы катиона Eu^{3+} (Рис. 269). В данной серии параметр асимметрии R/O составляет порядка 3.9, и незначительно увеличивается при повышении содержания Vi , что говорит об увеличении искажения координационного окружения Eu^{3+} . Действительно, согласно структурным данным Eu^{3+} , совместно с Ca и Vi заселяют три кристаллографические позиции. Дополнительное введение крупного катиона Vi^{3+} увеличивает средний разброс расстояний $M\text{-O}$, в соответствии с данными расчетов параметров элементарных ячеек.

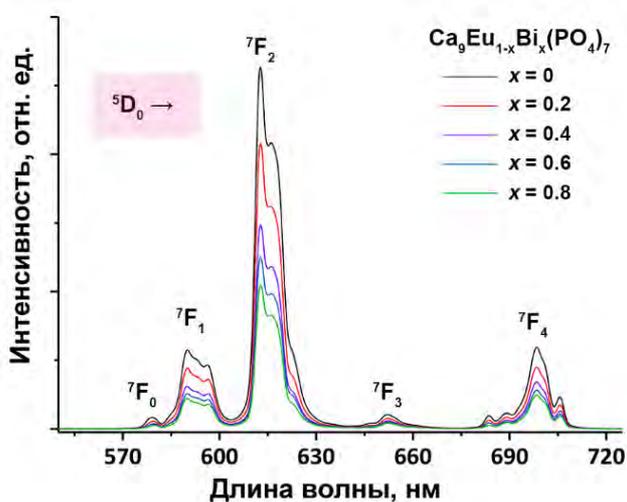


Рис. 269. Спектры излучения фотолюминесценции $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{Vi}_x(\text{PO}_4)_7$.

Возбуждению Eu^{3+} сопровождаются излучательными переходами между состояниями $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. С увеличением концентрации Eu^{3+} интенсивность люминесценции данных переходов растет и достигает максимума при максимальном содержании европия $x = 1$. Концентрационного тушения в серии не было обнаружено, что, по-видимому, связано с увеличенными параметрами элементарной ячейки.

Глава 7. Анионные замещения в структуре β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

7.1. Объекты

Анионные тетраэдрические замещения представляют интерес ввиду их малой изученности, а также возможности существенного влияния на люминесцентные свойства соединений со структурой β -ТСП. Сохранение структурного типа определяется сходством размеров (в частности, расстояний связей), координационным окружением и геометрией, а также стереоактивностью $[\text{PO}_4]^{3-}$ -тетраэдрического фосфат-аниона и замещенного $[\text{XO}_4]^{n-}$ -тетраэдра. Например, несмотря на разные отрицательные заряды, ковалентный характер связей в тетраэдрическом анионе $[\text{PO}_4]^{3-}$ аналогичен таковым в алюминат- $[\text{AlO}_4]^{5-}$, силикат- $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сульфат- $[\text{SO}_4]^{2-}$, перхлорат- $[\text{ClO}_4]^-$ и некоторых др. анионах [98]. Поэтому возможно образование ряда изоструктурных соединений при синтезе анионно-смешанных соединений. Основным требованием, в этом случае, является электронейтральность кристаллической структуры, а гетеровалентные тетраэдрические замещения должны проводиться со связанной компенсацией в катионной части. Такие замещения широко распространены в природе и известны, в частности, для минералов витлокита [380,381], ардеалита - [382], эвлитина- [383], апатита- [99], алуниита [384] и др.

7.2. Замещение на сульфат-анион $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$

Сульфат-анион $[\text{SO}_4]^{2-}$ интересно для разработки неорганических люминофоров, поскольку гетеровалентное замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ было предложено как путь для увеличения интенсивности люминесцентных свойств [385,386]. Для неорганических люминофоров со структурой апатита характерно большое разнообразие замещений как в катионной, так и в анионной частях. Известны незамещенные сульфаты [387–389], сульфиды [390], а также смешанные фосфато-сульфаты [391,392]. Также существует множество природных сульфат-содержащих минералов со структурой апатита, которые относятся к группе элестадита с общей формулой $A_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{X}_2$, где $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $X = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$. Влияние анионных замещений в синтетических люминофорах со структурой апатита сказывается на люминесцентных свойствах за счет искажения координационного окружения эмиссионных центров.

Основываясь на наличии природных образцов со структурой апатита, характеризующейся смешанной заселенностью тетраэдрических позиций как фосфат, так и сульфат анионами, можно ожидать аналогичного поведения в родственных веществах со структурой β -ТСП. В фосфатах со структурой β -ТСП анионное замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ было впервые изучено в серии $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ ($0 < x < 1$) [110] с обнаружением предельного состава $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$ при $x = 1$.

Гетеровалентное замещение аниона $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ по типу элестадиита в β -ТСП (Рис. 270а) требует связанной компенсации заряда с образованием вакансии в кристаллической структуре, которую можно описать следующей схемой (Рис. 270б):

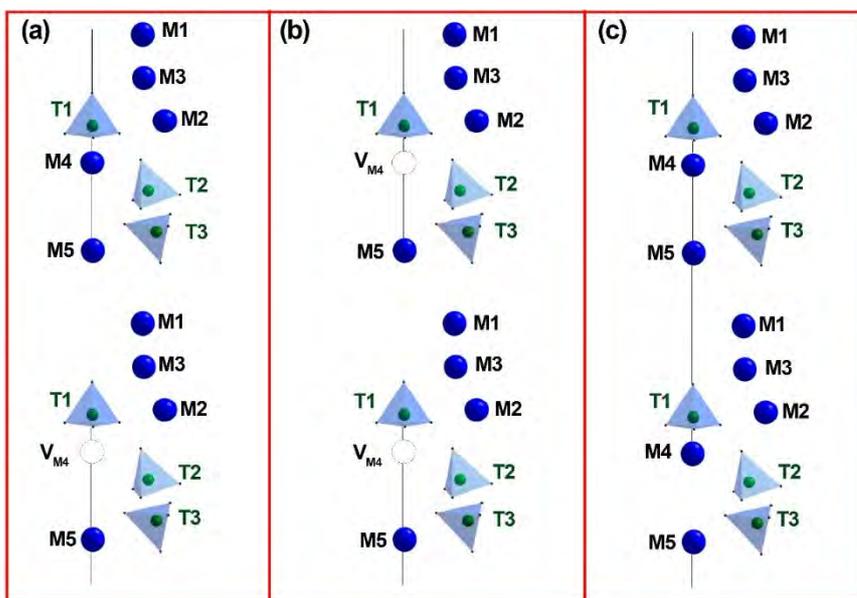
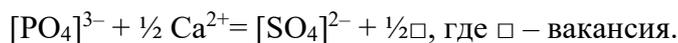
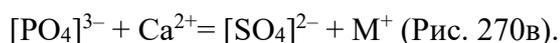


Рис. 270. Схема анионного замещения $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Исходя из кристаллохимии соединений со структурой β -ТСП, вакансии должна располагаться в позиции $M4$ на оси третьего порядка, которая, как неоднократно указывалось, характеризуется переменной заселенностью a_i ($0 \leq a_i[\text{M4}] \leq 1$). Катионные позиции $M1$ – $M3$ и $M5$ полностью заселены, и в данных позициях не могут образовываться вакансии. Вакансия может и отсутствовать, однако в этом случае требуется компенсация заряда за счет введения дополнительных одновалентных ионов (например, Li^+ [46]), и схему изоморфного замещения можно записать в виде:



7.2.1. Синтез сульфато-фосфатов со структурой β -ТСП

В системе сульфато-фосфатов $\text{Ca}_{8-0.5x}\text{ZnR}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ было установлено, что синтез, проводимый по золь-гель методике, ведет к одновременному образованию смеси фосфата кальция и сульфата кальция. При этом ни дополнительный отжиг, ни увеличение продолжительности синтеза не приводили к положительному результату (Рис. 271).

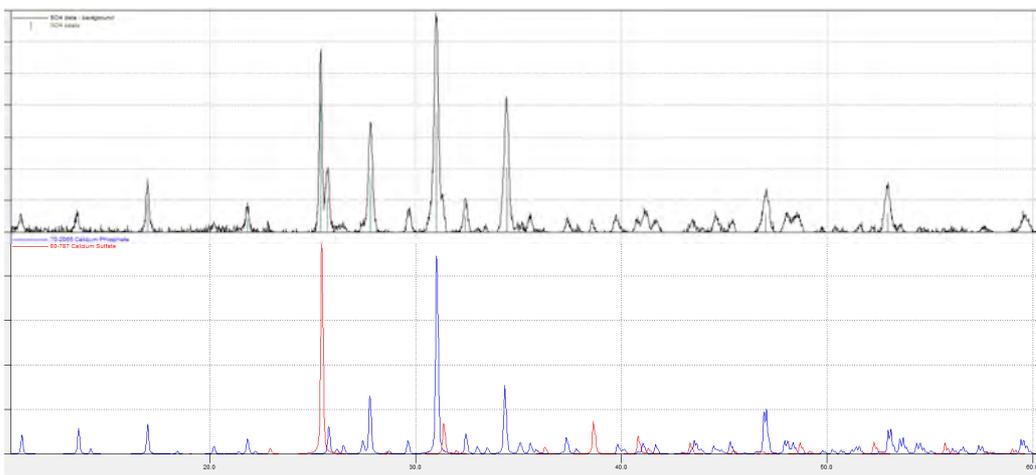


Рис. 271. Сравнение экспериментальной дифрактограммы для $\text{Ca}_{8-0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ ($x = 0.5$) (сверху, черная линия) и дифрактограммы из базы данных PDF-2 для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (снизу, синяя линия) и CaSO_4 (снизу, красная линия).

В связи с вышеизложенным, было решено провести синтез из стехиометрических навесок исходных реагентов методом твердофазного синтеза. Для сокращения варьируемых параметров химического состава были синтезированы фосфаты $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$. Компенсация зарядов производилась по катионам кальция, с уменьшением их количества. Образующаяся вакансия располагается в позиции M4. Так, в фосфате с малым содержанием серы $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$, было получено однофазное вещество, примеси CaSO_4 не было зарегистрировано (Рис. 272). Изучение методом EDX показало присутствие серы в образце, стехиометрия отвечала заложенной при синтезе.

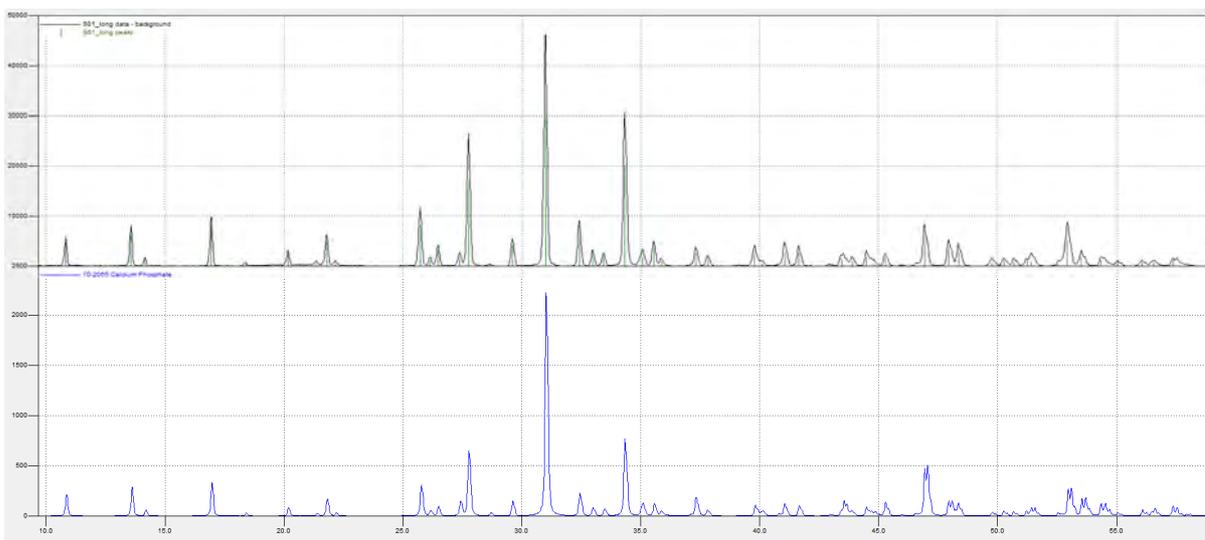


Рис. 272. Сравнение экспериментальной дифрактограммы для $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (сверху, черная линия) и дифрактограммы из базы данных PDF-2 для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (синяя линия, снизу).

Тем не менее, фосфат с номинальным составом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ не удалось синтезировать ввиду сохранения наличия примеси сульфата кальция (Рис. 273).

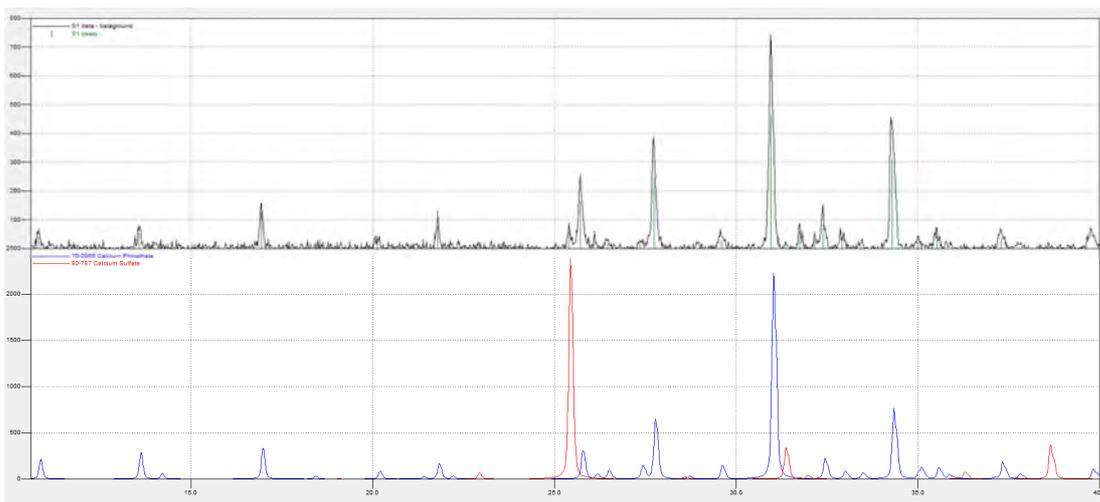


Рис. 273. Сравнение экспериментальной дифрактограммы для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (сверху, черная линия) и расчетные дифрактограммы из базы данных PDF-2 для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (синяя линия, снизу) и CaPO_4 (красная линия, снизу).

Было сделано предположение, что ввиду меньшего ионного радиуса серы $r_{\text{IV}}(\text{S}^{6+}) = 0.12 \text{ \AA}$ по сравнению с фосфором $r_{\text{IV}}(\text{P}^{5+}) = 0.17 \text{ \AA}$, введение в катионную часть ионов с зарядом +2 с меньшим, по сравнению с кальцием, размером позволит успешно провести анионное замещение. Такими ионами могут служить Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} . Был проведен успешный синтез фосфатов $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ и $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$, результаты изучения методом РФА будут представлены в разделе ниже.

Далее, ведем сокращенные обозначения синтезированных фосфатов $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (CaMgS0.1), $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (CaMgS1), $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (CaS0.1). Для сравнения свойств и выявления закономерностей влияния анионной подрешетки были дополнительно синтезированы РЗЭ-допированные фосфаты $\text{Ca}_9\text{Me}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9.5}\text{Me}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Синтез проводился из стехиометрических навесок оксидов и карбонатов CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgO , ZnO , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 . Навески нагревали до 1273 К и выдерживали в течение 18 ч с одной промежуточной гомогенизацией. После завершения синтеза вещества медленно охлаждались до комнатной температуры в печи. Для предотвращения образования CaSO_4 , MgSO_4 , или SO_2 в процессе синтеза нагревание проводилось медленно, в течение 12 ч. Дифрактограммы были проверены с использованием базы данных JCPDS PDF-4 на присутствие примесей или исходных реагентов.

7.2.2. Рентгенофазовый анализ и ГВГ исследование

Как указывалось ранее, для стабилизации кристаллической структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, необходимо введение ионов с малым ионным радиусом, например Zn^{2+} или Mg^{2+} . В отсутствие такого замещения наблюдается примесь фазы сульфата кальция (Рис. 274).

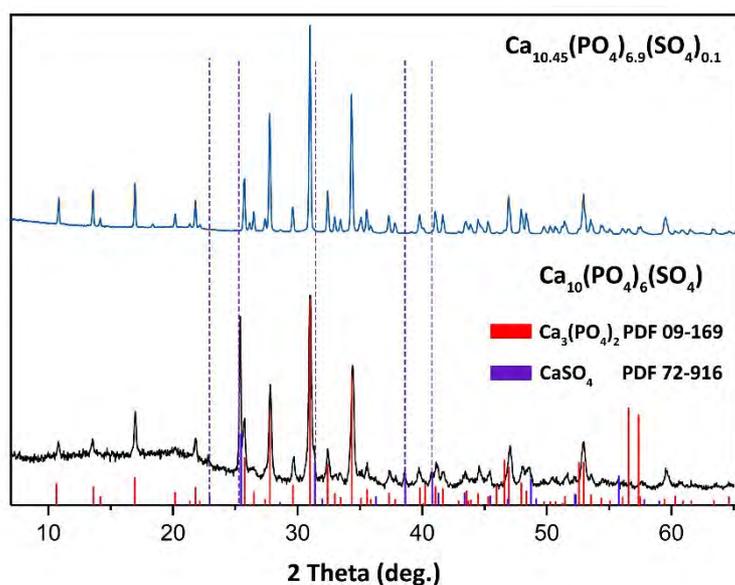


Рис. 274. Дифрактограмма $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ и положения Брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 № 09-169) и CaSO_4 (PDF-2 № 72-916). Пунктирные линии показывают присутствие примесной фазы CaSO_4 в $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$.

Введение ионов Mg^{2+} в структуру $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с получением $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ ($x = 0.1$ и 1) ведет к образованию фазово-чистых веществ без примесей CaSO_4 или MgSO_4 (Рис. 275). Параметры a , c , и объем V элементарных ячеек приведены в Таблице 57.

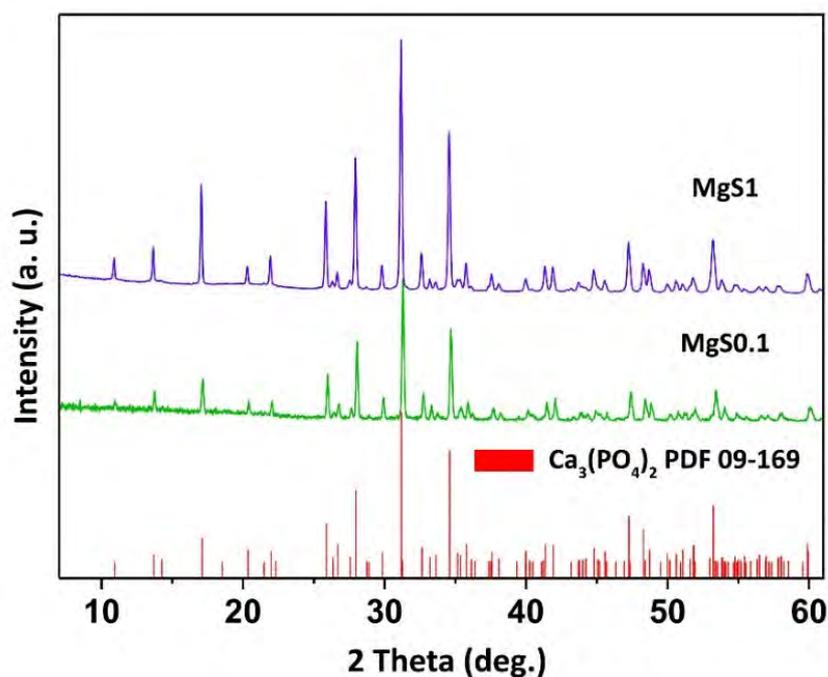


Рис. 275. Дифрактограммы $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ ($x = 0.1$ и 1) и положения Брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF-2 № 09-169).

Таблица 57. Параметры элементарных ячеек и значения сигнала ГВГ для фосфатов $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ и $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$.

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	сигнал ГВГ
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10.4324(1)	37.4029(1)	3525.4(1)	2.0
$\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$	10.4284(1)	37.3889(1)	3521.36(9)	1.3
$\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$	10.3432(1)	37.1207(2)	3439.19(9)	0.7
$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$	10.3618(2)	37.2361(2)	3462.32(2)	0.3

Большее значение параметров элементарной ячейки для $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ могут быть объяснены различием в количестве введенного Mg^{2+} , уточненного с помощью метода EDX.

Измерения методом ГВГ важны при определении наличия/отсутствия центра симметрии в синтезированных фосфатах. Как указывалось ранее, введение группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ в элементарную ячейку с компенсацией заряда требует образования вакансии в позиции $M4$. Незначительное замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ в $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ приводит к наполовину занятой позиции $M4$ ($a_i[M4] = 0.445$) (будет показано в разделе уточнения кристаллических структур). Это значение слегка отличается от чистого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, что и является причиной небольшого отличия сигнала ГВГ CaS0.1 ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) \sim 1.3$) (Таблица 57) по сравнению с чистым $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) \sim 2$). В $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ заполнение позиции $M4$ уменьшается ($a_i[M4] = 0.127$), а сигнал ГВГ падает (Таблица 57), однако его наличие подтверждает целесообразность уточнения структуры в ПГ $R3c$ для всех полученных образцов.

7.2.3. Исследования методом EDX

Подтверждение химического состава было осуществлено методом энергодисперсионного анализа для $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ и $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ ($x = 0.1$ и 1). Измерения проведены в 8 точках для каждого образца. Соотношения Ca:P:S и Ca:Mg:P:S были найдены, и показано, что химический состав соответствует заложенной при синтезе стехиометрии. Уточненные химические составы определены как $\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$ (CaMgS1), $\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (CaMgS0.1), и $\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$ (CaS0.1). Изображения сканирующей электронной микроскопии приведены на Рис. 276.

Образцы с малым содержанием $[\text{SO}_4]^{2-}$ групп (CaS0.1 и CaMgS0.1) демонстрируют тенденцию к агрегации (Рис. 276а,б), в то время как в CaMgS1 показано, что частицы имеют четкие границы (Рис. 276с,д). Слипание частиц происходит за счет сохранения сегнетоэлектрических свойств сульфато-фосфатов. Распределение элементов в образце приведено на (Рис. 276е), исходя из данных которого, следует равномерное распределение по образцу.

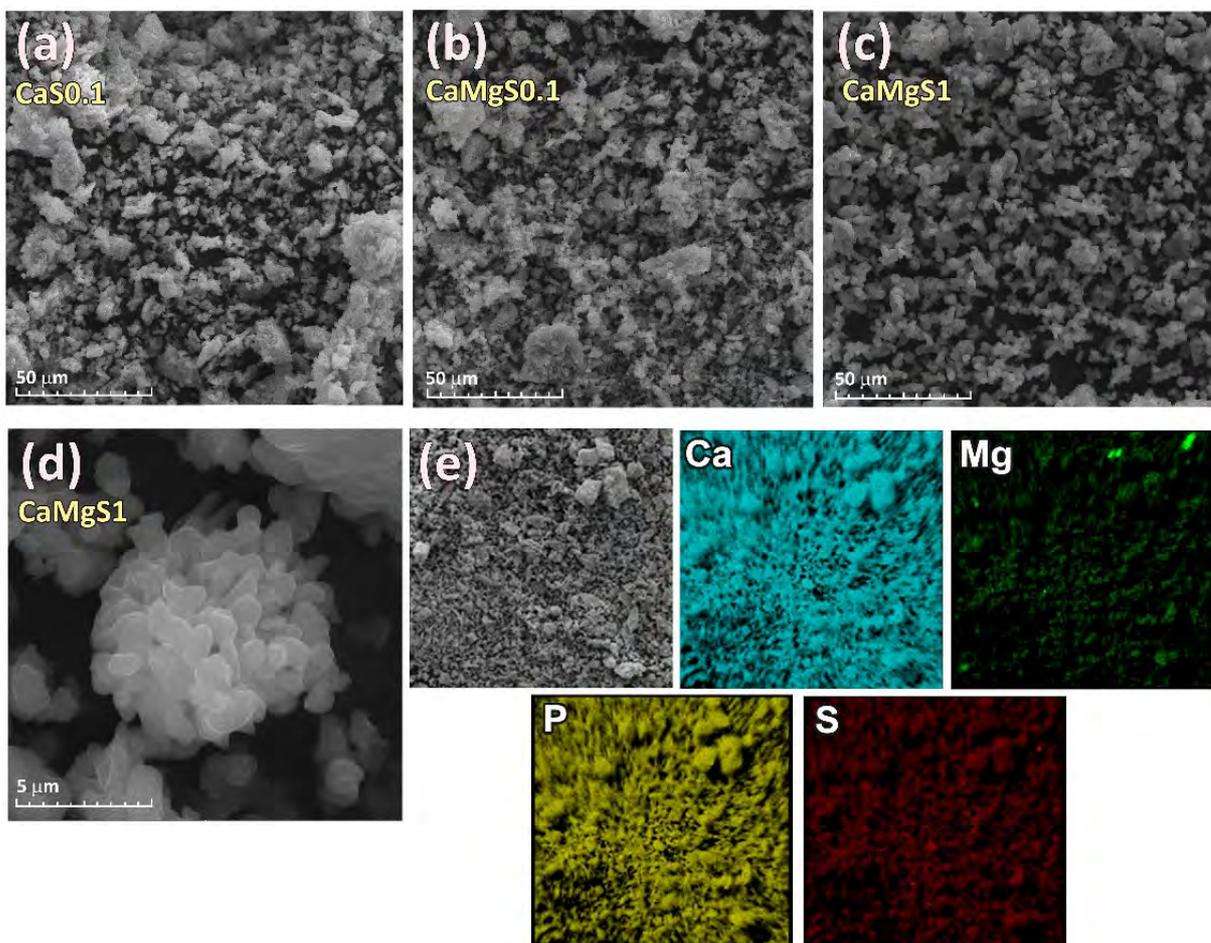


Рис. 276. Изображения СЭМ для $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (а), $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (б) и $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (с). Изображение СЭМ при разрешении 5 мкм (д) и элементное картирование $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (е).

7.2.4. Исследование методом ИК спектроскопии

Исследования методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием были выполнены для подтверждения вхождения $[\text{SO}_4]^{2-}$ групп в структуру сульфато-фосфатов. ИК-Фурье-спектры синтезированных соединений представлены на Рис. 277. Небольшое различие между атомными массами серы и фосфора, а также расстояниями P-O и S-O в тетраэдрической координации определяют трудности с разделением колебаний P-O и S-O [393–395]. Однако разница в заряде S^{6+} по сравнению с P^{5+} вызывает небольшой сдвиг внутренних колебаний SO_4 в сторону более высоких волновых чисел. Основные частоты внутренних колебаний группы SO_4 ($\nu_1 - 983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 - 450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 - 1105 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 - 611 \text{ cm}^{-1}$) несколько выше, чем колебания PO_4 ($\nu_1 - 938 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 - 420 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 - 1017 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 - 567 \text{ cm}^{-1}$) [396].

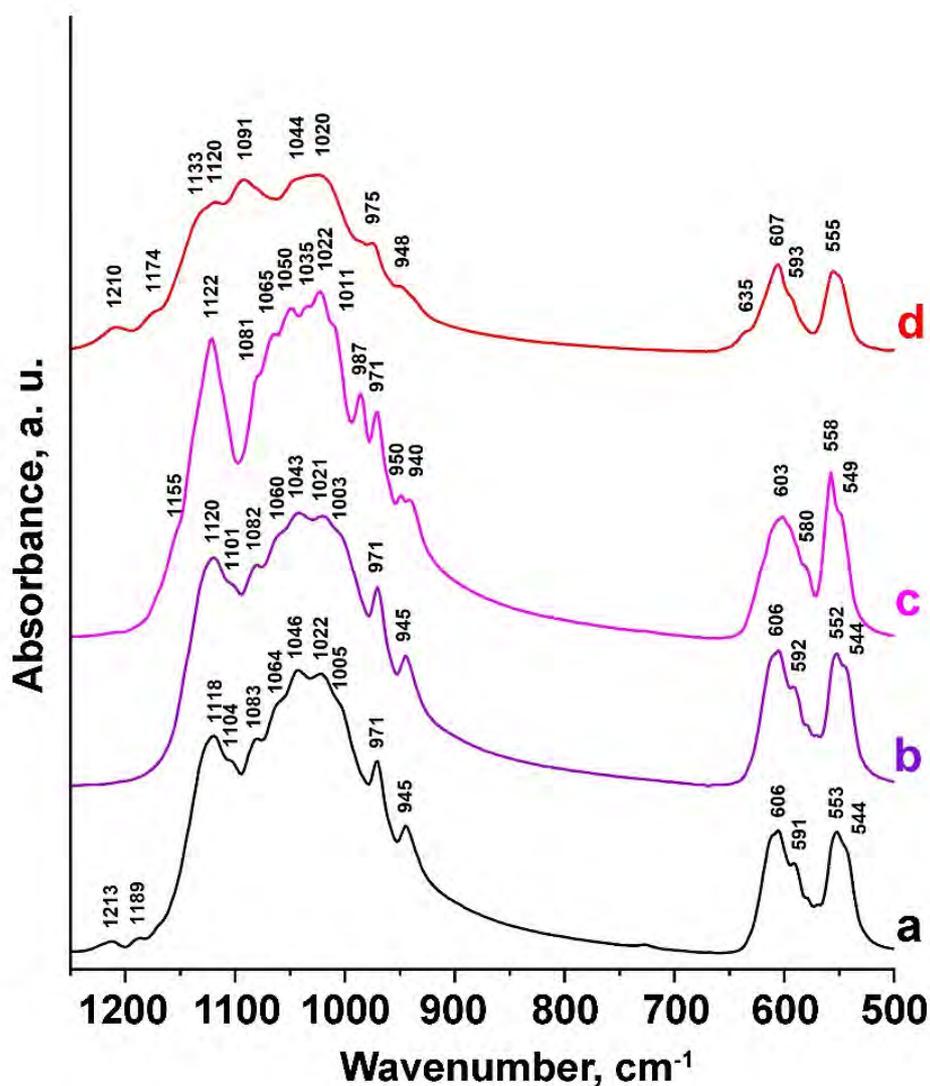


Рис. 277 ИК спектры для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (a), $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (b), $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (c), $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (d).

Полосы поглощения в области $1250\text{--}500\text{ см}^{-1}$ обусловлены внутренними колебаниями фосфатных и сульфатных тетраэдров. Был проведен теоретический групповой анализ аналогичных соединений $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7$ с той же ПГ $R3c$ [397]. В спектре чистого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Рис. 277a) полосы поглощения при $1220\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ отнесены к антисимметричным валентным колебаниям ν_3 и симметричным валентным колебаниям ν_1 , которые проявляются в виде двух полос при 971 и 945 см^{-1} . Полосы антисимметричных деформационных колебаний ν_4 наблюдаются при $650\text{--}500\text{ см}^{-1}$ как типичный дублет полос при 606 и 553 см^{-1} с несколькими плечами. Спектр $\text{Ca}_{10.45}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (Рис. 277б) практически идентичен спектру чистого фосфата (Рис. 277a). Изменения, которые можно проследить на спектре, принадлежащего $\text{Ca}_{9.45}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (Рис. 277в), обусловлены искажением анионных тетраэдрических групп (PO_4 , SO_4) за счет изоморфного замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$ в $M5$ позиции. Значительное изменение спектральной картины за счет замещения в анионной части кристаллической структуры можно наблюдать на спектре

$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ (Рис. 277d). Широкая полоса поглощения при 1091 см^{-1} , характерная для антисимметричных валентных колебаний тетраэдрического иона SO_4^{2-} [398–400], появляется в $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4)$ по сравнению со спектром чистого фосфата. В области деформационных колебаний появление новой малоинтенсивной полосы при 635 см^{-1} также свидетельствует о наличии группы SO_4 . Размытый и неразборчивый характер соответствующего спектра указывает на статистически неупорядоченные изоморфные замещения в анионных тетраэдрах. Отсутствие полос поглощения в области $4000 - 1300\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии связей $\text{O} - \text{H}$ в кристаллической структуре.

7.2.5. Уточнение кристаллических структур

Согласно данным ГВГ, уточнение структур проводили в ПГ $R3c$ для образцов CaS0.1 , CaMgS0.1 и CaMgS1 . Для уточнение кристаллических структур твердых растворов в качестве стартовой модели была использована структура $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$ [322]. Свободное уточнение заселенности позиций кальция показало частичную заселенность позиций M4 (~ 0.44 , 0.48 и 0.22 для CaS0.1 , MgS0.1 и MgS1 , соответственно). Затем, заселенности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в позиции M5 были уточнены с ограничением общей заселенности до единицы. Определены заселенности позиции M5 магнием ~ 0.87 , 0.73 для образцов MgS0.1 и MgS1 , соответственно. Таким образом, уточнение заселенностей хорошо согласуется с данными EDX, и формулы, согласно данным PCA, могут быть составлены как:



$$x = 0,1, y = 0,86 (\text{MgS0.1})$$

$$x = 0,11, y = 0 (\text{CaS0.1}),$$

$$x = 0,987, y = 0,771 (\text{MgS1}).$$

Определена заселенность позиции Ca4 как $y-x$, тогда как заселенности атомов магния и кальция в позиции M5 были приняты как y и $1-y$, соответственно. Атомы серы и фосфора разупорядочены по тетраэдрическим позициям T2, и их заселенности приняты за $x/3$ и $1-x/3$, соответственно. Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в Таблице 58. Таблица П34, Таблица П35, Таблица П36 приложения содержат атомные координаты, изотропные параметры атомного смещения и заселенности позиций, а Таблица П37 и Таблица П38 включают избранные расстояния и углы, соответственно.

Структурные данные были депонированы в базу данных Cambridge Crystallographic Data Centre под номерами CCDC 2142920, 2142921, 2142922. Окончательные результаты уточнения представлены на Рис. 278.

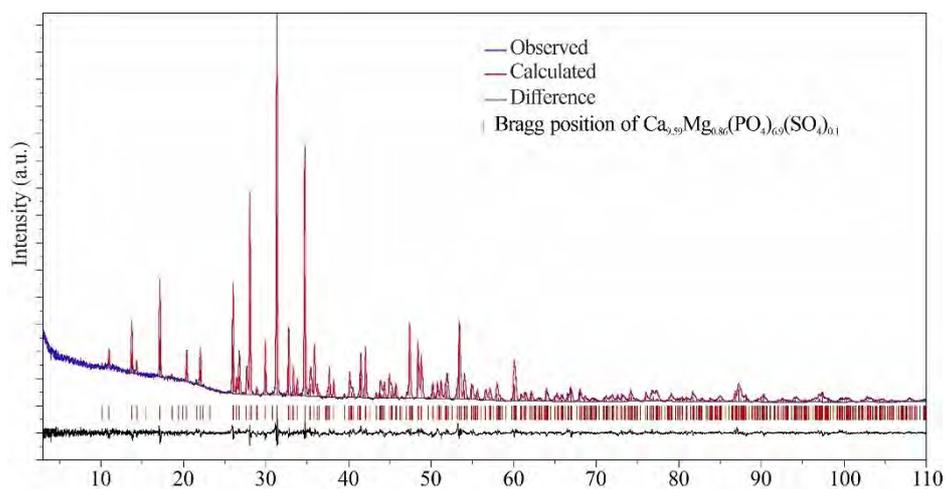
Таблица 58. Основные кристаллографические и экспериментальные данные для $\text{Ca}_{10.5-0.5x-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$, $x = 0.1$, $y = 0.86$; $x = 0.11$, $y = 0$; $x = 0.987$, $y = 0.771$.

Phase	$\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$	$\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$	$\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$
Шифр	CaMgS0.1	CaS0.1	CaMgS1
M_r	1070.17	1083.52	1059.3
Сингония, ПГ	Тригональная, $R3c$		
a, c (Å)	10.3432(1), 37.1207(2)	10.4284(1), 37.3889(1)	10.3618(2), 37.2361(2)
V (Å ³)	3439.19(9)	3521.36(9)	3462.32(2)
Z	6		
D_x (Mg M^{-3})	3.1002	3.0657	3.0484
Radiation type	Cu $K\alpha$		
Дифрактометр	Rigaku SmartLab SE		
θ -Range	3–110, step size (°) 0.02		
R_{wp}	0.055	0.048	0.059
R_p	0.058	0.031	0.060
R_{Bragg}	0.045	0.033	0.048
S	1.39	2.04	2.51
No. parameters	of 83	80	82

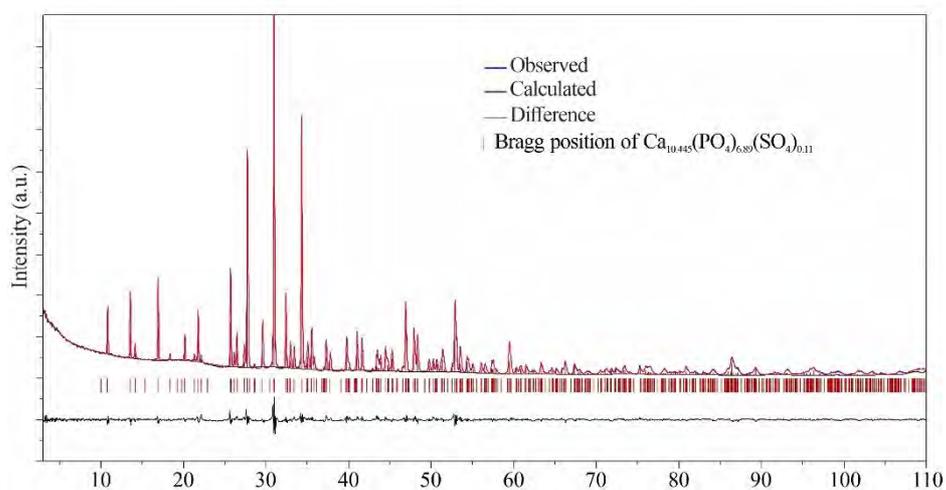
7.2.6. Люминесцентные свойства

Фотолюминесцентные свойства изучали для смешанных сульфато-фосфатов $\text{Ca}_9M(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и фосфатов $\text{Ca}_{9.5}M(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ в качестве эталона, где $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} . Спектры ВФЛ представлены на Рис. 279 и состоят из набора узких линий в диапазоне 290–470 нм, происходящих от внутрицентровых $4f-4f$ -переходов в ионах Eu^{3+} , и широкой полосы СТВ, наблюдаемой в области 200–290 нм, которая возникает из-за переходов с переносом заряда из состояний $2pO$ на состояния $4fEu$. Профили спектров схожи для образцов, содержащих катионы Mg^{2+} и Zn^{2+} , однако введение групп $[\text{SO}_4]^{2-}$ приводит к небольшому сдвигу максимума СТВ с 244 до 247 нм (Рис. 279, пунктир) и уширению СТВ, так как энергия переходов с переносом заряда зависит от длины связи $\text{Eu}-\text{O}$, которая меняется при введении в состав образца групп $[\text{SO}_4]^{2-}$.

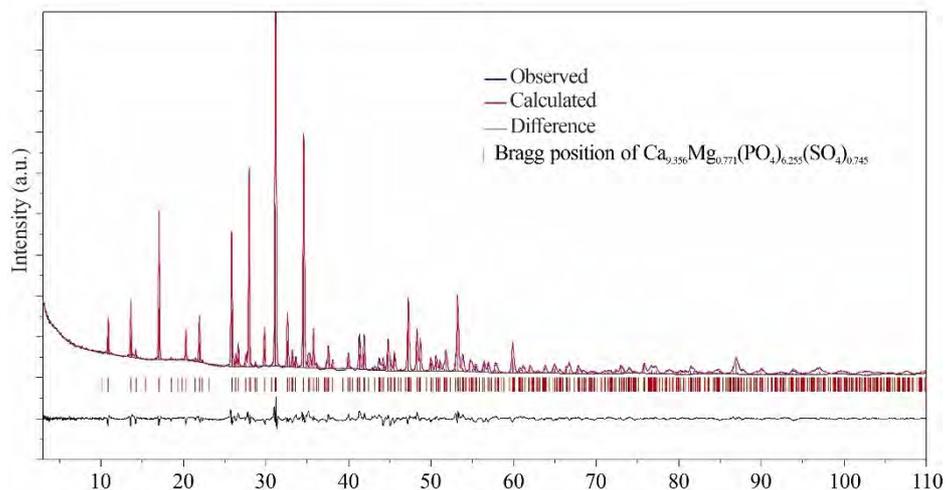
Спектры ФЛ представлены на Рис. 280 и состоят из группы интенсивных линий в области 580 – 720 нм, возникающих за счет переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$), т. е. с нижнего возбужденного терма, и группы менее интенсивных линий в области 520–570 нм, которые возникают за счет переходов с более высоко лежащего возбужденного терма 5D_1 на $^7F_{1,2}$ термы катиона Eu^{3+} (Рис. 280, вставка (а)).



(a)



(b)



(c)

Рис. 278. Профили уточнения методом Ритвельда для $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)_{10.5-0.5x}(\text{PO}_4)_{7-y}(\text{SO}_4)_y$ с (a) $x = 0.082$, $y = 0.100$; (b) $x = 0.000$, $y = 0.110$; (c) $x = 0.076$, $y = 0.745$. Наблюдаемые и вычисленные дифрактограммы приведены синим и красным цветом, соответственно. Разностная дифрактограмма приведена под экспериментальной. Вертикальные линии показывают положение Брегговских рефлексов.

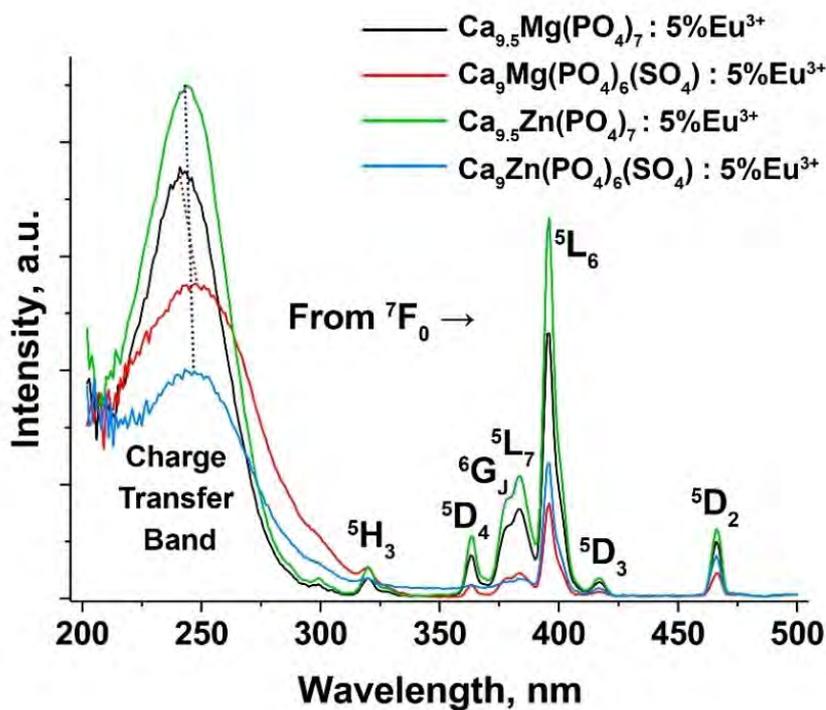


Рис. 279 Спектры ВФЛ для $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9.5}\text{M}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм, $T = 300$ К.

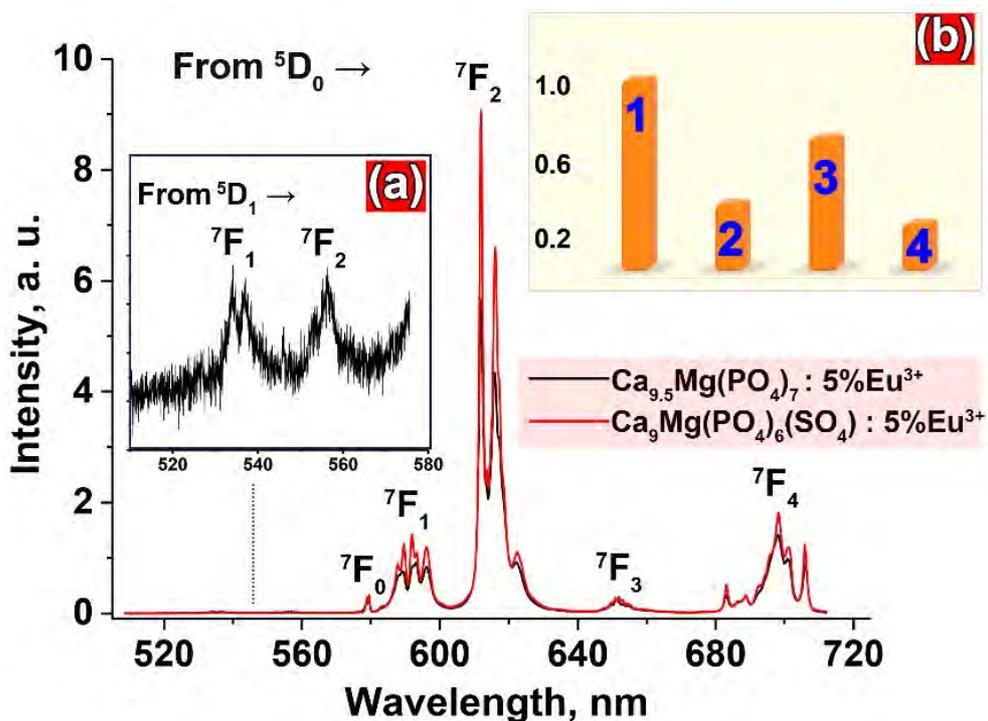


Рис. 280 Спектры ФЛ $\text{Ca}_{9.5-0.5x}\text{Mg}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0$ и 1) при $\lambda_{\text{exc}} = 396$ нм, $T = 300$ К. Вставка (а) показывает увеличенные переходы с уровня $^5\text{D}_1$. Вставка (b) показывает нормированную интенсивность фотолюминесценции фосфатов $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (1), $\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ (2), $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (3), $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ (4) при интегрировании интенсивности в области 520–710 нм.

Интегральные интенсивности свечения ионов Eu^{3+} представлены на Рис. 280, вставка (б). Как следует из рисунка, введение $[\text{SO}_4]^{2-}$ групп привело к снижению интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} на 65% для обеих серий образцов с ионами Mg^{2+} и Zn^{2+} . Наиболее интенсивное излучение наблюдалось для образца $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$. Положительное влияние модификации структуры на люминесцентные свойства ионами Zn^{2+} по сравнению с другими ионами нами наблюдалось и ранее для других люминофоров на основе β -ТСР [357,397]. Основные причины такого улучшения обсуждаются в Главе 8.

Для оценки вклада аниона SO_4^{2-} в люминесцентные свойства для синтезированных образцов, наряду с нелегированными соединениями, был рассчитан индекс дисторсии полиэдров (DI) для каждого из полиэдров $M1$ – $M3$, которые могут быть заселены ионами Eu^{3+} . Данные приведены в Таблице 59 и на Рис. 281.

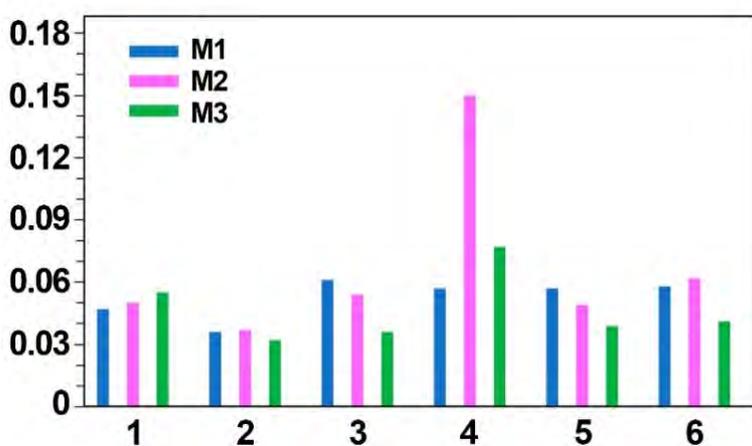


Рис. 281 Вычисленные индексы дисторсии DI для полиэдров $M1$ – $M3$ в $\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$ (1), $\text{Ca}_{2.71}\text{Mg}_{0.29}(\text{PO}_4)_2$ (2), $\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (3), $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$ (4), β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (5), $\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$ (6).

Для фосфата $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$ (ICDD № 04-020-2028) наблюдается наибольшее искажение полиэдров, в то время как симметрия усредненного кристаллического поля лигандов наименьшая (Рис. 281). Эти данные объясняют более высокую интенсивность люминесценции для Zn^{2+} содержащих $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ образцов. В результате образцы с замещением $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ ($\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$) проявляют меньшую интенсивность фотолюминесценции, чем незамещенные фосфаты ($\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$). Однако сигналы ГВГ для исследованных соединений практически неизменны (Таблица 60).

Таблица 59. Средние длины связей и индексы дисторсии DI для сульфато-фосфатов.

	$\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$	$\text{Ca}_{2.71}\text{Mg}_{0.29}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$
M1–O	2.546	2.483	2.528
DI	0.047	0.036	0.061
M2–O	2.475	2.471	2.482
DI	0.050	0.037	0.054
M3–O	2.512	2.510	2.505
DI	0.055	0.032	0.036
M5–O	2.193	2.078	2.134
	$\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$
M1–O	2.498	2.515	2.512
DI	0.057	0.057	0.058
M2–O	2.577	2.481	2.522
DI	0.150	0.049	0.062
M3–O	2.558	2.543	2.529
DI	0.077	0.039	0.041
M5–O	2.227	2.261	2.265

Незначительное замещение $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в сульфато-фосфате $\text{CaSO}_{0.1}$ мало влияет на DI по сравнению с чистым $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Возможно, причина положительного эффекта замещения SO_4^{2-} в $\text{Ca}_{3-x}\text{Li}_x(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{SO}_4)_x:2\%\text{Dy}^{3+}$, описанном в литературе [46], связана с наличием ионов Li^+ в структуре и дополнительными изменениями в структуре, обсуждение которых выходит за пределы данной диссертационной работы.

Таблица 60. Сигналы ГВГ и времена жизни $\text{Ca}_9M(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9.5}M(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$).

	Сигнал ГВГ	τ , мс
$\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	2.1	1.834
$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$	0.3	1.876
$\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	2.0	1.843
$\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$	0.3	1.877

Детализированные спектры ФЛ в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ представлены на Рис. 282. Для фосфата $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ наблюдались два ярко выраженных пика, однако для надежной аппроксимации спектров излучения необходимы три гауссовские компоненты, что свидетельствует о том, что ионы Eu^{3+} занимают три неэквивалентных позиции в структуре. Введение групп $[\text{SO}_4]^{2-}$ приводит к небольшому смещению пиков в область высоких энергий (Рис. 282). Положение полос ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ зависит от длины связи Eu-O из-за нефелауксетического эффекта и смещается в сторону более высоких энергий при увеличении расстояния между Eu и O . Кроме того, уширяется профиль пика ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, а также уширяются гауссовы компоненты. Уширение связано с частичным структурным беспорядком и перераспределением значений средних расстояний (Таблица 59) в полиэдрах M1–M3, которые возникают за счет замещения тетраэдров PO_4 тетраэдрами SO_4 .

Измеренные времена жизни приведены в Таблице 60. При общем снижении эффективности люминесценции в серосодержащих образцах времена жизни имеют тенденцию к увеличению. Более высокое локальное искажение окружения Eu^{3+} в фосфатах приводит к более коротким временам жизни люминесценции по сравнению с серозамещенными образцами за счет большей вероятности излучательных переходов.

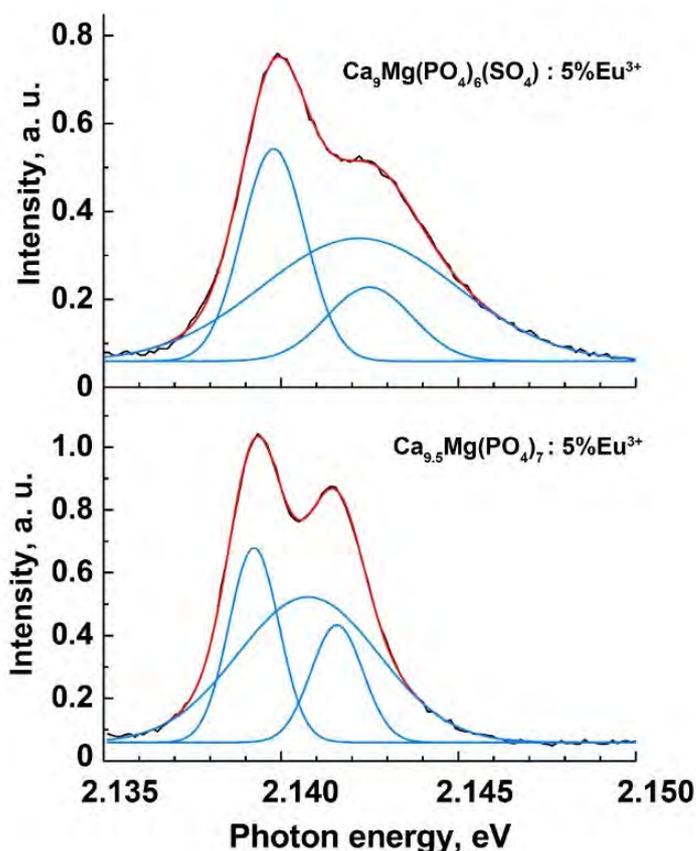


Рис. 282. Спектры ФЛ в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{SO}_4):5\%\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9.5}\text{Mg}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ и его разложение на гауссовские компоненты.

7.3. Замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$

Замещение $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ было описано в работе Wenjin Xu [103,401], и результаты уточнения структуры фосфата с номинальной формулой $\text{Ca}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.75}(\text{PO}_4)_6$ (CLGP), при сообщенных параметрах элементарной ячейки $a = 10.4077605(2) \text{ \AA}$; $c = 37.4714968(1) \text{ \AA}$ [401]; ПГ $R3c$, были достаточно высокими $R_{\text{wp}} = 11.18 \%$. Более того, для изучаемого в данной работе фосфата CLGP, были показаны нереалистичные межатомные расстояния (так, расстояния составили [401] $\text{Ca3-P2} = 2.534 \text{ \AA}$, $\text{P2-O6} = 0.941 \text{ \AA}$, $\text{O2-O10} = 0.964 \text{ \AA}$ [103]), что свидетельствует о серьезных проблемах при уточнении структуры. Авторы работы [103] использовали распределенные случайным образом кислородные

вакансии для компенсации заряда, что весьма сомнительно, поскольку такие вакансии в соединениях со структурой β -ТСП до сих пор обнаружены не были.

Позже было показано [402] что при замещении $[\text{VO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ в веществах с общей формулой $\text{Ca}_{9+0.5x}\text{Yb}(\text{GeO}_4)_x(\text{VO}_4)_{7-x}$ необходима компенсация именно за счет переменной заселенности позиции $M4$, согласно схеме:



Целями изучения данной серии замещенных фосфатов были:

- (i) синтез и определение области существования твердого раствора $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$;
- (ii) корректное уточнение кристаллической структуры Ge-содержащих фаз;
- (iii) анализ люминесцентных свойств Eu^{3+} и их связи со структурными особенностями.

7.3.1. Синтез германато-фосфатов

Серия замещенных германато-фосфатов $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ при $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4$ была синтезирована твердофазным методом из стехиометрических навесок CaCO_3 (99.9%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.9%), ZnO (99.9%), Eu_2O_3 (99.9%), GeO_2 (99.9%) при медленном нагреве и выдержке при 1373 К в течение 50 ч с промежуточными гомогенизациями.

7.3.2. Рентгенофазовый анализ, ГВГ, микроскопия германато-фосфатов

В германато-фосфатах для проведения успешного замещения необходима компенсация заряда, что достигается путем введения дополнительных атомов кальция $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$. Область существования твердого раствора была установлена при $x = 0.8$ (Рис. 283). При дальнейшем повышении концентрации германия было установлено появление дополнительных пиков на дифрактограммах, отвечающих примесям фаз со структурой граната $\text{Ca}_3\text{Eu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [1.91%] ($Ia\bar{3}d$, PDF-2 No 77-1885) и германату цинка Zn_2GeO_4 [7.07%] ($R3$, PDF-2 No 11-687). Рассчитанные параметры и объем элементарных ячеек методом ЛеБейля демонстрировали монотонный рост при повышении концентрации Ge^{4+} (Рис. П17), что отвечает большему ионному радиусу германия по сравнению с фосфором [$r(^{41}\text{Ge}^{4+}) = 0.39 \text{ \AA}$, $r(^{41}\text{P}^{5+}) = 0.17 \text{ \AA}$] (Таблица 61).

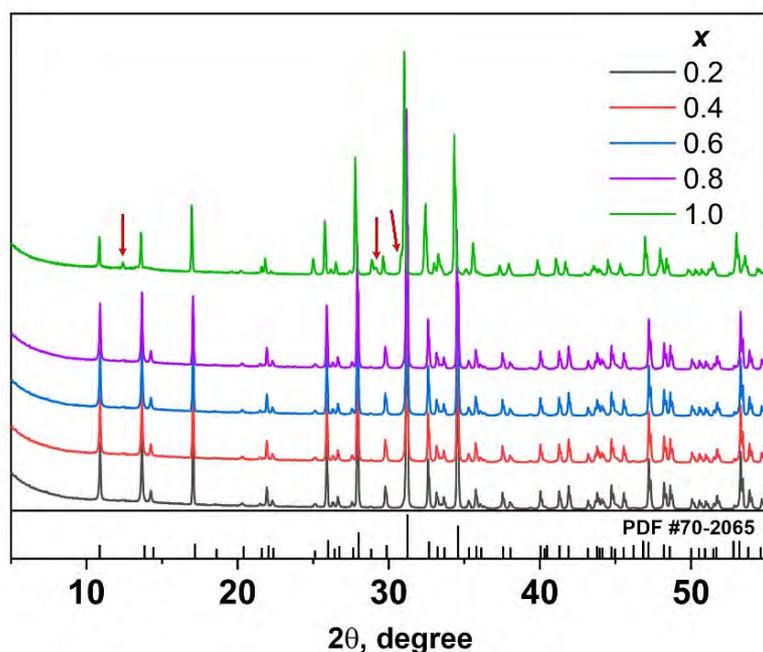


Рис. 283. Дифрактограммы серии $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$; снизу указано положение брегговских рефлексов для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS, PDF-2, №70-2065). Красные стрелки показывают положения примесных пиков.

Таблица 61. Параметры элементарных ячеек, данные EDX, сигнал ГВГ и расстояния между центрами свечения (R) в $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$.

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Соотношение Ca:Zn:Eu:P:Ge	ГВГ	$R, \text{Å}$
0	10.365(9)	37.116(3)	3453.8(2)	$8.07 \pm 0.91 : 0.96 \pm 0.08 : 0.92 \pm 0.07 : 7.01 \pm 0.85 : 0$	0.05	9.37
0.2	10.375(1)	37.153(2)	3463.32(1)	$8.17 \pm 0.85 : 0.93 \pm 0.07 : 0.97 \pm 0.09 : 6.76 : 0.23$	0.3	9.38
0.4	10.388(3)	37.224(3)	3478.95(2)	$8.25 \pm 0.92 : 0.98 \pm 0.08 : 1.04 \pm 0.08 : 6.57 : 0.42$	0.4	9.39
0.6	10.429(4)	37.343(6)	3517.32(1)	$8.31 \pm 0.96 : 1.03 \pm 0.10 : 0.982 \pm 0.09 : 6.381 : 0.57$	0.6	9.41
0.8	10.432(3)	37.351(5)	3521.5(8)	$8.41 \pm 0.99 : 0.99 \pm 0.08 : 0.979 \pm 0.06 : 6.17 : 0.82$	0.5	9.42

Аналогичная область существования вплоть до $x \leq 0.8$ была найдена в серии $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$. В системах с другими люминесцентно-активными катионами область существования твердых растворов оказалась более ограничена. Так, в $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ и $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ при $x > 0.4$ уже наблюдались примесные пики (Рис. 284). Таким образом, граница твердого раствора для них была определена при $x = 0.4$. Такое значение предела существования твердого раствора, по-видимому, обусловлено снижением ионного радиуса РЗЭ за счет лантаноидного сжатия.

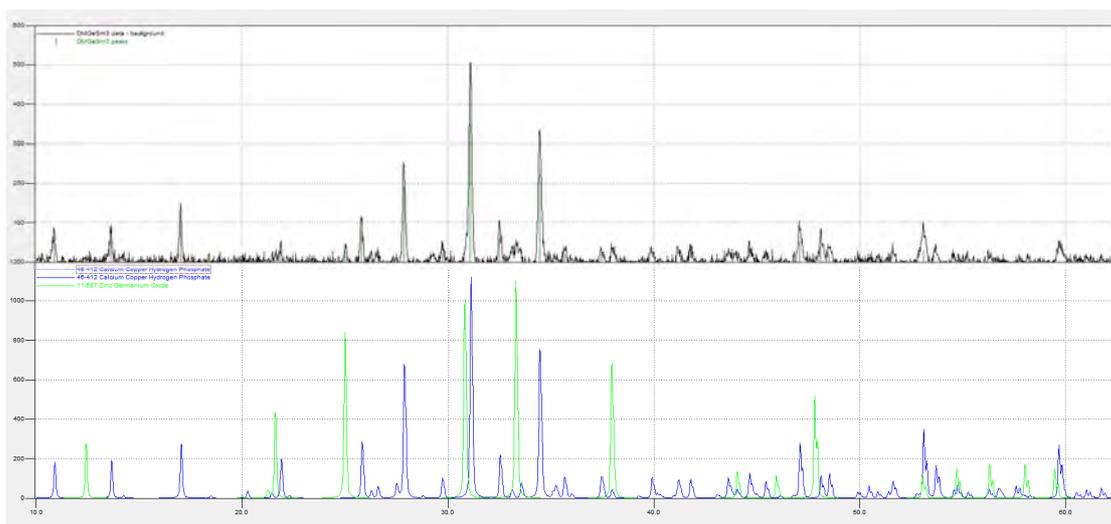


Рис. 284. Экспериментальная дифрактограмма для $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ при $x = 0.6$ (сверху, черная линия) и дифрактограммы для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (синяя линия, снизу) и Zn_2GeO_4 (зеленая линия, снизу) из базы данных PDF-2.

Химический состав был подтвержден методом электронной микроскопии. Согласно данным EDX (Таблица 61), стехиометрия составов согласуется с заложенной при синтезе, локальный химический состав в образцах измерялся 8 точках. Изображения СЕМ для $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ приведены на Рис. П18.

Полученные смешанные фосфаты были изучены методом ГВГ для установления полярного либо centrosимметричного строения. В сериях германато-фосфатов наблюдался незначительный сигнал ГВГ (Таблица 61), однако его наличие свидетельствует о нецентросимметричном строении.

7.3.3. Уточнение кристаллических структур

Исследование методом рентгеноструктурного анализа было проведено на порошках с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE при комнатной температуре в интервале углов 2θ : $2.5\text{--}40^\circ$, с шагом 0.02° . Было показано, что схема замещения соответствует



при которой не возможна генерация вакансий в тетраэдре $[\text{TO}_4]$, а компенсация заряда происходит за счет увеличения количества катионов кальция в кристаллографической позиции М4, которая имеет переменную заселенность. В родоначальной структуре $\beta\text{-ТСР}$ заселенность М4 составляет 0.5, а в замещенной структуре $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ заселенность составляет 0, что отвечает отсутствию сигнала ГВГ.

На первом этапе определялось количество электронов, связанных с атомами в позиции (e_{calc}), а на втором этапе для каждого значения e_{calc} определялось наиболее подходящее соотношение между атомами с ближайшим окончательным уточненным

числом электронов (e_{ref}) было выбраны, и уточнены координаты атомов и изотропные параметры атомного смещения. Окончательные результаты представлены в Таблице П39, Таблице П40, Таблице П41 приложения и на Рис. 285.

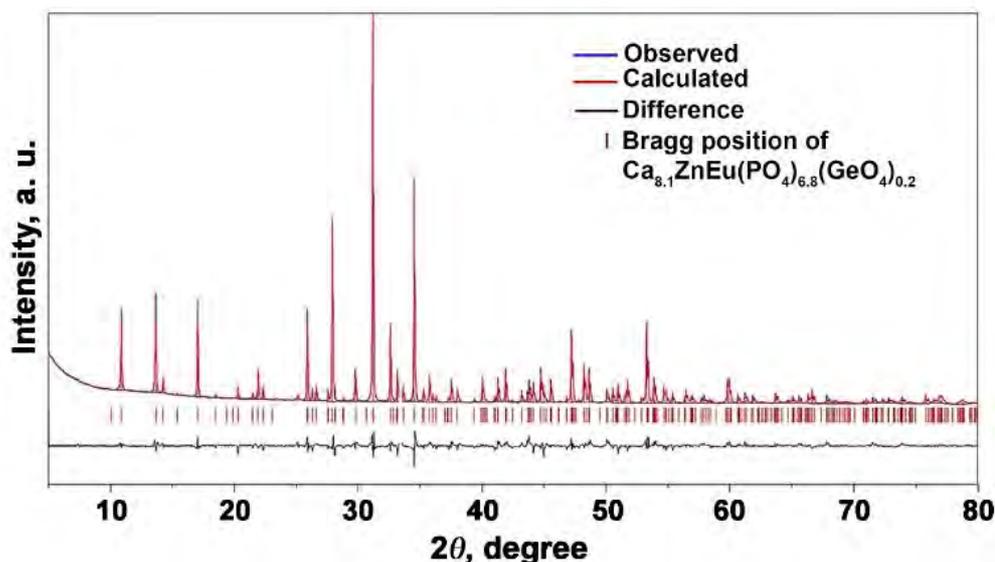


Рис. 285. Профиль уточнения для $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$. Наблюдаемая и рассчитанная профили представлены синими и красными линиями соответственно. Разностный профиль изображен внизу. Вертикальные полосы указывают положение брегговских рефлексов.

В исследованных составах из серии твердого раствора заселенность позиции M4 $a_i = 0.1$ при $x = 0.2$, $a_i = 0.2$ при $x = 0.4$, $a_i = 0.3$ при $x = 0.6$. При этом ионы германия заселяют только позицию в тетраэдре T3, постепенно увеличивая заселенность от $a_i(\text{Ge3}) = 0.067$ до $a_i(\text{Ge3}) = 0.200$ (Рис. 286), в то время как позиции T1 и T2 заняты только фосфором. Такое распределение атомов германия в структуре соответствует, по данным уточнения, увеличению межатомных расстояний T3–O в сравнении с T1–O и T2–O (Таблица П40, приложение). Уточнение структур методом Ритвельда находится в соответствии с данными ГВГ и наличием слабого сигнала в сравнении с кварцевым эталоном. В отличие от уточнения структуры предложенной в работе [103], нами не было обнаружено кислородных вакансий, образованных при замещении $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ в $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$. Это объясняется отсутствием (i) дополнительных позиций анионных лигандов, которые могут быть частично вакантными, и (ii) катионов с возможным восстановленным координационным окружением (подобно катионам V^{3+} , которые могут образовывать как тетраэдры VO_4 , так и треугольники VO_3).

Расчет индекса разупорядочения DI кристаллографических позиций показал, что DI для серии $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ демонстрирует большие значения по сравнению с фосфатами $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Так, значения DI для $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$, составили $DI\langle\text{M1-O}\rangle = 0.060$, $DI\langle\text{M2-O}\rangle = 0.047$ и $DI\langle\text{M3-O}\rangle = 0.052$. Повышенные значения DI отвечают более сильному искажению координационных

полиэдров, что, как ожидается, будет иметь положительный эффект при изучении люминесцентных свойств (см. раздел далее).

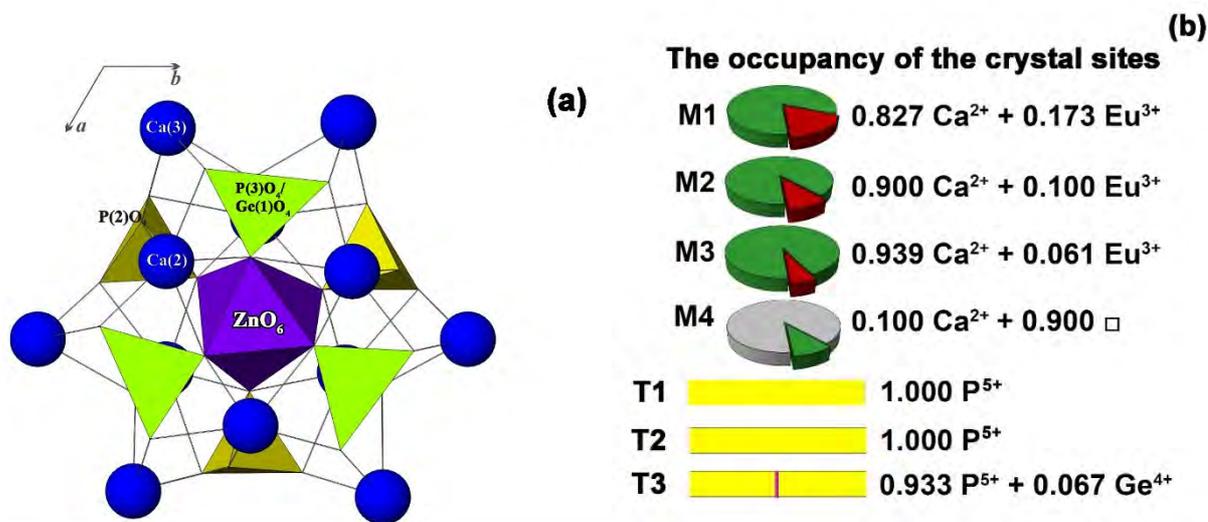


Рис. 286. Проекция вдоль направления ab структуры германато-фосфата $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$ (a). Заселенность позиций в $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$ (b).

7.3.4. Люминесцентные свойства германато-фосфатов

Изучение спектров ФЛ в серии $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ показало соответствие стандартному спектру катионов европия в степени окисления +3. Введение германия не меняет профиль полос электронных переходов. Влияние кристаллохимического вклада катионов Ge^{4+} проявляется в виде перераспределения интенсивностей полос эмиссии. На спектрах ВФЛ (Рис. 287а) присутствуют переходы из терма основного состояния $^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни $^5\text{H}_3$ (319 нм), $^5\text{D}_4$ (362 нм), $^5\text{G}_1$ (376 нм), $^5\text{L}_7$ (382 нм), $^5\text{L}_6$ (395 нм), $^5\text{D}_3$ (415 нм) и $^5\text{D}_2$ (464 нм). В области 230-300 нм расположена полоса СТВ.

Доминирующая полоса на спектрах ФЛ расположена в области 620-630 нм (Рис. 287б). Ширина основной полосы эмиссии не превышает 15 нм, что соответствует требованиям, предъявляемым к люминофорам красного свечения, для сокращения безызлучательных потерь в области за 700 нм. Переходов в области 525–550 нм, соответствующие высокоэнергетическим переходам с возбужденного уровня $^5\text{D}_1$ на $^7\text{F}_1$ не было зарегистрировано. При этом параметр асимметрии R/O , снижался при увеличении концентрации германия, что соответствует изменению характера химической связи ввиду меньшей электроотрицательности германия по сравнению с фосфором (Таблица 61). Эффектов концентрационного тушения зарегистрировано не было. Можно отметить незначительный рост интегральной интенсивности по мере анионного замещения на германий (Рис. 287б).

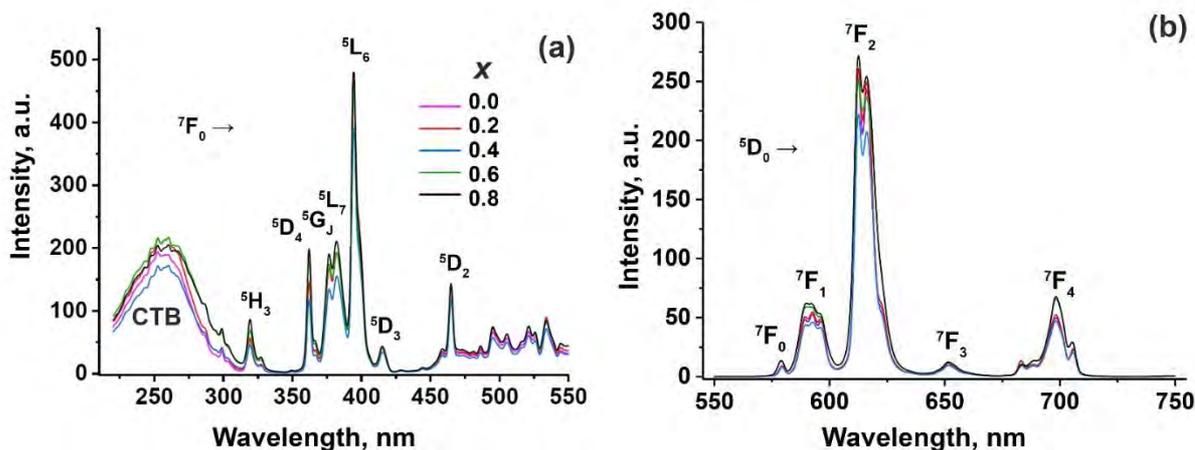


Рис. 287. Спектры ВФЛ $\lambda_{em} = 612$ нм (а) и ФЛ $\lambda_{ex} = 394$ нм (б) для $Ca_{8+0.5x}ZnEu(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$.

В серии $Ca_{8+0.5x}ZnDy(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$ при $x \leq 0.4$ на спектрах ФЛ наблюдается рост интегральной интенсивности при возбуждении внутрицентровых 4f-4f переходов Dy^{3+} в 2 раза при $x = 0.2$ по сравнению с незамещенным фосфатом $Ca_8ZnDy(PO_4)_7$ (Рис. 288). Однако составы $x = 0.2$ и $x = 0.4$ между собой различались незначительно. Полосы соответствуют переходам с возбужденного уровня $^4F_{9/2}$ на уровни основного состояния 7H_J . Доминирующим является переход $^4F_{9/2} \rightarrow ^7H_{13/2}$. Параметр Y/B, который показывает искажение координационного окружения, составил 1.47, 1.53 и 1.53 для составов с $x = 0, 0.2$ и 0.4, соответственно. Таким образом, в серии $Ca_{8+0.5x}ZnDy(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$ повышение концентрации Ge^{4+} выше 0.2 не оказывает значительного воздействия на окружение центра люминесценции Dy^{3+} .

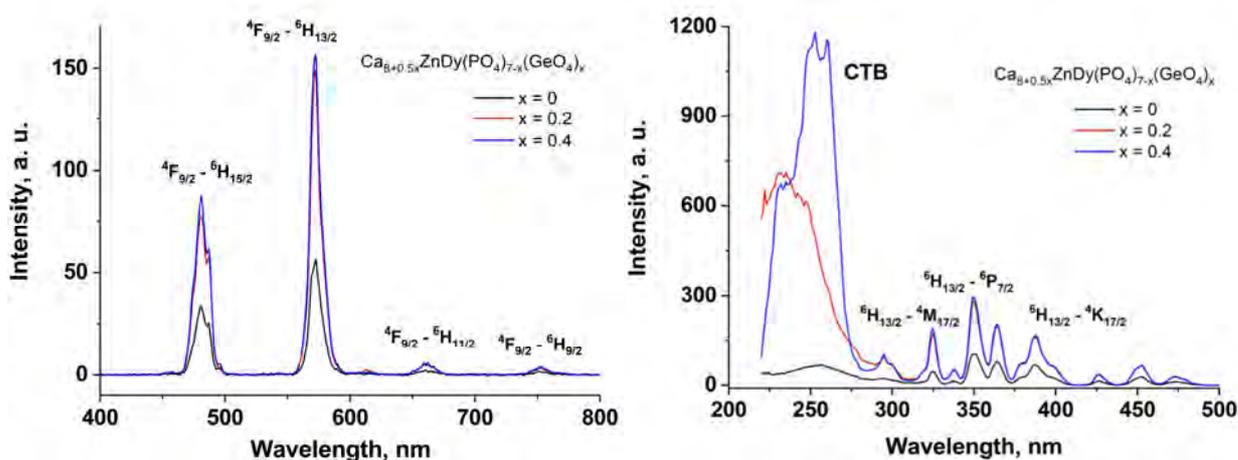


Рис. 288. Спектры ФЛ ($\lambda_{ex} = 350$ нм, слева) и ВФЛ ($\lambda_{ex} = 570$ нм, справа) для $Ca_{8+0.5x}ZnDy(PO_4)_{7-x}(GeO_4)_x$.

На спектрах ВФЛ наблюдается значительное отличие в области полосы СТВ (220-270 нм) (Рис. 288). Так, при $x = 0.4$ происходит значительный рост по сравнению с возбуждением через внутрицентровые переходы, а также некоторый сдвиг максимума

полосы, что связано с дополнительным вкладом в СТВ полосы с переносом энергии с группировок $[\text{GeO}_4]^{4-}$ на центр свечения Dy^{3+} .

В серии $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ в области однофазности при $x \leq 0.8$ на спектрах ФЛ (Рис. 289), наблюдался рост интенсивности на 40% по сравнению с незамещенным фосфатом $\text{Ca}_8\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_7$. На спектрах доминирующая полоса располагалась при 604 нм, что соответствует электронному переходу с возбужденного уровня ${}^4\text{G}_{5/2}$ на основной уровень ${}^6\text{H}_{7/2}$, что отвечает оранжево-красному результирующему цвету излучения. Ширина основной линии фотолюминесценции на полувысоте составляет 17 нм, что удовлетворяет требованию по сокращению безызлучательных потерь. Остальные излучательные переходы расположены при 562 нм, 647 нм, 707 нм, и отвечают переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, соответственно (Рис. 289).

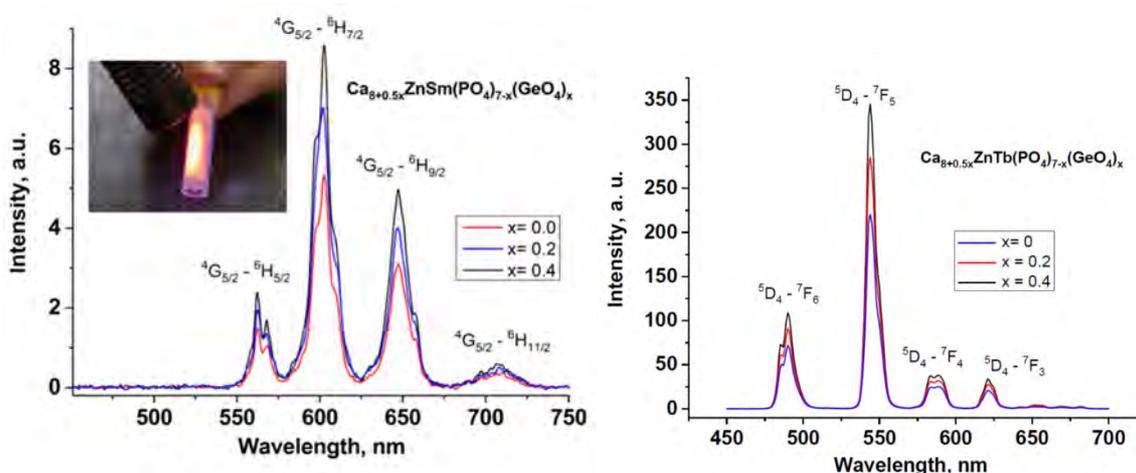


Рис. 289. Спектры ФЛ для серий $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnR}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$, $R = \text{Sm}^{3+}$ (слева) и Tb^{3+} (справа).

В $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ в области однофазности введение германия в анионную часть показало некоторый положительный эффект (Рис. 289), и интегральная интенсивность фотолюминесценции последовательно возрастала. Полосы, зарегистрированные при возбуждении через центр на 370 нм соответствовали переходам с возбужденного уровня ${}^4\text{D}_4$ на уровни ${}^7\text{F}_{(6, 5, 4, 3)}$. Высокоэнергетических переходов с уровня ${}^4\text{D}_3$ не было зарегистрировано ввиду большой концентрации Tb^{3+} в образцах и эффекта кросс-релаксации.

Глава 8. Обсуждение результатов.

8.1. $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$: сравнение влияния катионов M^{2+} на люминесцентные свойства в фосфатах

Структура фосфатов $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ состоит из изолированных тетраэдров PO_4 , которые соединяют полиэдры MO_n в трехмерный каркас через общие вершины. Согласно уточнению кристаллических структур, малые октаэдры M_5O_6 в $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ заняты ионами M^{2+} , а катионы Ca^{2+} и Eu^{3+} занимают позиции M1 и M3 структуры $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. С одной стороны, структура $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ может быть построена из двух типов столбцов A и B по оси c , которые можно представить как $[\dots\text{-M1O}_8\text{-M3O}_8\text{-M1O}_8\text{-P2O}_4\text{-P2O}_4\text{-}\dots]$ и $[\dots\text{-P1O}_4\text{-M5O}_6\text{-}\dots]$, соответственно (Рис. 290). С другой стороны, в основе структуры $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ лежит гетерополиэдрический каркас, состоящий из 12 слоев двух типов, образованных полиэдрами $\text{M3O}_7+\text{M5O}_6+\text{P2O}_4$ (L_1 -слой) и полиэдрами $\text{M1O}_8+\text{P1O}_4$ (L_2 -слой) (Рис. 290b,c). Оба слоя чередуются вдоль направления $[001]$ в следующем порядке $\dots|L_1L_2L_1L_2|\dots$. Слой L_1 содержит полиэдры M3O_7 и M5O_6 , которые связаны тетраэдрами P2O_4 (Рис. 291a). Слой L_2 содержит полиэдры M1O_8 , образующие шестичленное кольцо. Центр каждого кольца занят тетраэдрами P1O_4 (Рис. 272a).

Структура фаз $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ с ПГ $R\bar{3}c$ близка к структуре двойного фосфата $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ с ПГ $R3c$ (Рис. 291б, Рис. 292б). Расположение катионов в позициях M1-M3 в фазе $R3c$ лишь незначительно отклоняется от centrosymmetric. Позиция M3 в структуре с ПГ $R\bar{3}c$ расположена близко к центру симметрии $(1/2, 0, 0)$, а позиции M1 и M2 эквивалентны (соединены центром симметрии). Полиэдры M3O_8 , связанные общими ребрами, образуют кластер $[\text{M3}_3\text{O}_{22}]$ в структуре с ПГ $R3c$ (Рис. 291б), а разупорядочение позиции M3 в структуре с ПГ $R\bar{3}c$ приводит к образованию двумерной сетки из полиэдров M3O_8 (Рис. 291a).

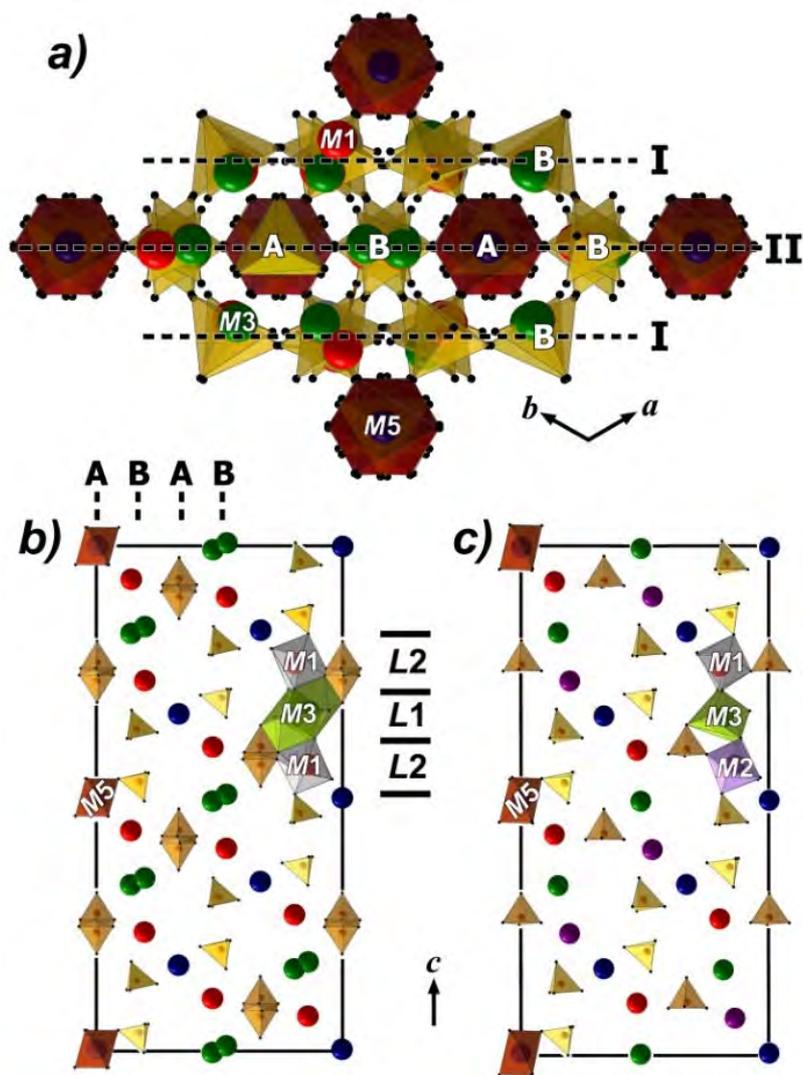


Рис. 290. ab проекция структуры $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ (a). Слои с колонками A и B в структурах $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R\bar{3}c$) (b) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (ПГ $R3c$) (c).

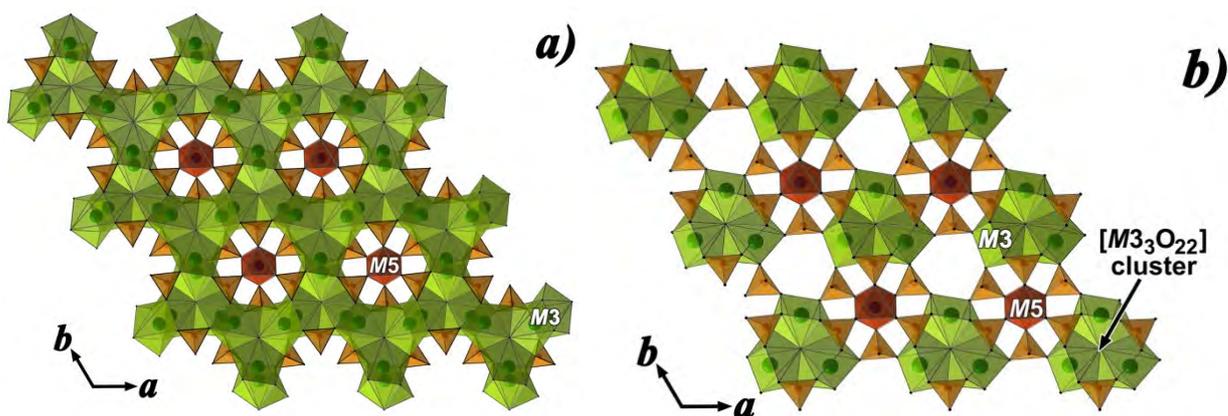


Рис. 291. L_1 -слой $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (b).

Колонки типа B превращаются из $[\dots-\text{M}1\text{O}_8-\text{M}3\text{O}_8-\text{M}2\text{O}_8-\text{PO}_4-\text{PO}_4-\dots]$ в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ в $[\dots-\text{M}1\text{O}_8-\text{M}3\text{O}_7-\text{M}1\text{O}_8-\text{PO}_4-\text{PO}_4-\dots]$ в фазе с ПГ $R\bar{3}c$, в то время как столбцы A практически не изменяются. Анионный фрагмент становится centrosymmetric в результате переворота половины тетраэдров $\text{P}1\text{O}_4$. Это один из трех фрагментов

разупорядочения в $R\bar{3}c$ фазе в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Рис. 293). Разупорядочение тетраэдров PO_4 приводит к образованию двух полиэдров MO_8 , а разупорядочение позиций $\text{M}3$ в структуре $R\bar{3}c$ приводит к превращению полиэдров MO_8 структуры $R\bar{3}c$ в полиэдры MO_7 (Рис. 293с).

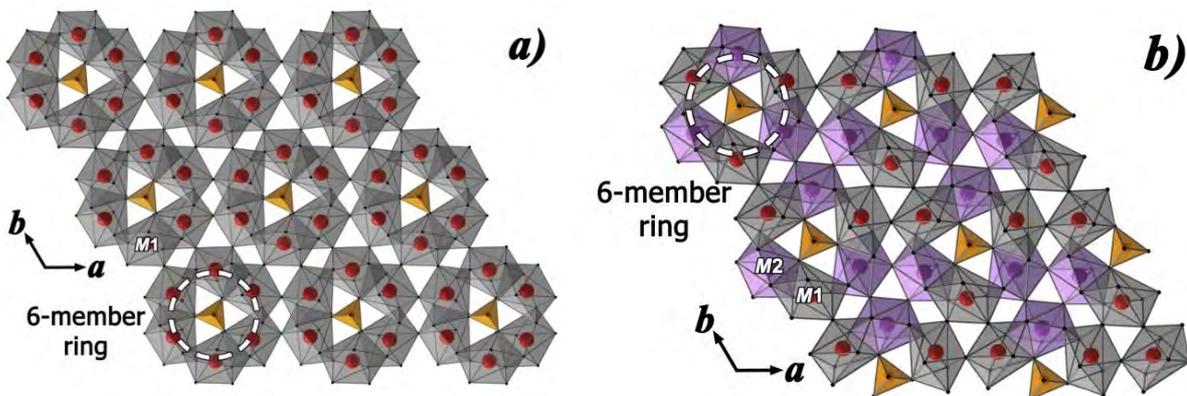


Рис. 292. L_2 -слои в $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (a) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (b).

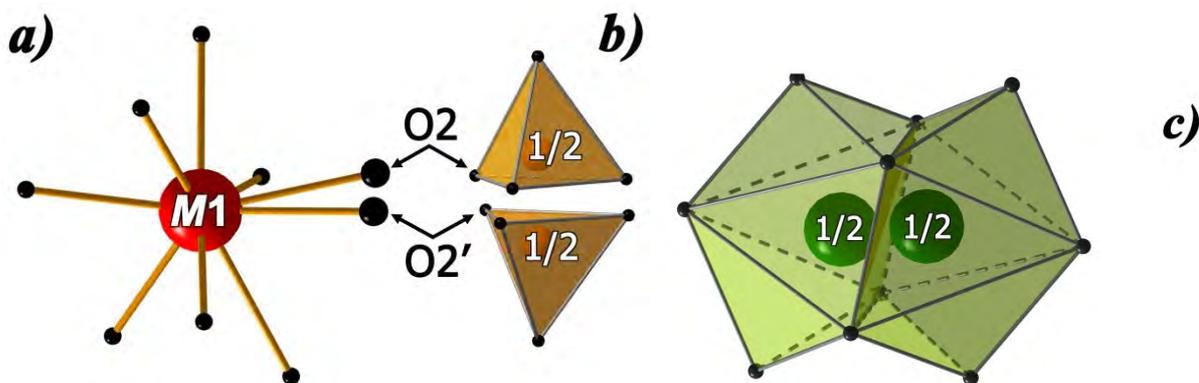


Рис. 293. Три фрагмента разупорядочения в структуре $R\bar{3}c$: (a) два полиэдра MO_8 за счет разупорядочения тетраэдров PO_4 (б) и (в) два полиэдра MO_7 за счет разупорядочения позиции $\text{M}3$.

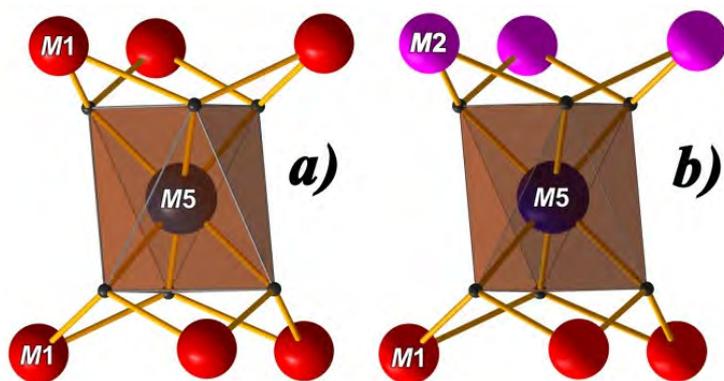


Рис. 294. а) $\text{M}5\text{O}_6$ октаэдр окруженный позициями $\text{M}1$ в структуре с ПГ $R\bar{3}c$ $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$; б) $\text{M}5\text{O}_6$ октаэдр окруженный позициями $\text{M}1$ и $\text{M}2$ в структуре с ПГ $R\bar{3}c$ фосфата $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Точечные группы симметрии для структур с ПГ $R3c$ и $R\bar{3}c$ — это C_{3v} и D_{3d} , соответственно. Однако позиции $M1$ – $M3$ имеют симметрию C_1 в обоих типах структур. Средние длины связи $Eu1-O$ (2.46–2.48 Å) для полиэдров $Eu1O_8$ $Ca_8MEu(PO_4)_7$ ($M = Mg, Zn, Cd$) близки к расстояниям (2.47 Å) для полиэдров $Eu1O_8$ и $Eu2O_8$ в структуре $Ca_9Eu(PO_4)_7$. Однако наибольшее искажение координационных полиэдров, рассчитанное как индекс дисторсии полиэдров (DI), наблюдается для полиэдра $Eu1O_8$ структуры $Ca_9Eu(PO_4)_7$ (Таблица 62). Полиэдр $Eu3O_7$ структуры $Ca_9Eu(PO_4)_7$ имеет наибольшую среднюю длину связи $Eu-O$ (2.55 Å) и наибольшее искажение ($DI=0.087$) среди всех фосфатов $Ca_8MEu(PO_4)_7$ (Таблица 62).

Таблица 62. Количество ионов Eu^{3+} в позициях $M1$ – $M3$, избранные межатомные расстояния и углы в структурах $Ca_8MEu(PO_4)_7$ ($M = Mg, Zn, Cd, Ca$).

Параметр	ПГ $R\bar{3}c$			ПГ $R3c$
	Mg	Zn	Cd	Ca [261]
$r(M^{2+})_{VI}$, Å	0.72	0.74	0.95	1.00
Количество ионов Eu^{3+} в:				
$M1$	4.05	4.28	4.58	2.86
V_{M1}				
$M2$	-	-	-	1.93
V_{M2}				
$M3$	1.95	1.72	1.42	1.22
V_{M3}				
$M5-O6$	6×2.107	6×2.052	6×2.235(3)	3×2.25
$M5-O9$				3×2.31
$Eu1-O6$	2.436 2.442	2.441 2.466	2.400(7) 2.432(5)	2.33
$Eu2-O9$				2.377
$Eu1-O$ диапазон,	2.368–2.743,	2.360–2.683,	2.352–2.750,	2.240–2.860,
<Eu1-O>, DI (CN=8)	2.48, 0.036	2.47, 0.030	2.46, 0.044	2.47, 0.073
<Eu1-O>, DI (CN=8)	2.47, 0.039	2.46, 0.033	2.47, 0.044	
$Eu2-O$ диапазон,				2.320–2.780,
<Eu2-O>, DI (CN=8)	-	-	-	2.47, 0.047
$Eu3-O$ диапазон,	2.298–2.845,	2.259–2.924,	2.259–2.934,	2.250–2.920,
<Eu3-O>, DI (CN=7)	2.50, 0.047	2.49, 0.049	2.51, 0.050	2.55, 0.087
<M3-O>, DI (CN=9)	2.58, 0.060	2.58, 0.065	2.60, 0.067	2.60, 0.050
$M1-M5$	3.504	3.486	3.543(1)	3.48
$M2-M5$	-	-	-	3.57
$M3-M3$	1.122	1.154	1.162(3)	0.99

Определим кристаллохимические предпосылки, влияющие на распределение катионов РЗЭ по позициям в $Ca_8MEu(PO_4)_7$. Показано, что ионы РЗЭ с большим ионным радиусом (La^{3+} – Nd^{3+}) предпочтительно занимают позиции $M3$, в то время как ионы с меньшим ионным радиусом ввиду f-электронного сжатия размещаются в позициях $M1$, однако в позиции $M5$ не обнаруживаются. В случае двойных фосфатов $Ca_9R(PO_4)_7$ ионы РЗЭ с малым радиусом, начиная с Tb^{3+} были частично локализованы в позиции $M5$

[88,92,93]. Стоит отметить, что ранее обсуждались возможности замещений в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ в позиции M4 [261]. Тем не менее, образование вакансий в позициях M1–M3 и M5 не подтвердилось ни в одном исследовании, и ближайшее трех-координированное кислородное окружение позиции M4 является крайне «негостеприимным».

Локализация ионов Eu^{3+} (а также ряда остальных ионов РЗЭ, начиная с Sm^{3+}) в позиции M1 фосфатов $\text{Ca}_8M^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$, первоначально, кажется нецелесообразной. Так, ионы РЗЭ имеют ионный радиус больший, нежели кальций, и следовало бы ожидать их размещения в более объемный и слабо вытянутый полиэдр M3. Тем не менее, если рассмотреть процентное соотношение количества атомов R^{3+} в позициях M1:M3, то оно варьируется от 65%:35% в $\text{Ca}_8\text{MSm}(\text{PO}_4)_7$ до 90%:10% в $\text{Ca}_8\text{MDy}(\text{PO}_4)_7$ и 100%:0% в $\text{Ca}_8\text{MLu}(\text{PO}_4)_7$, что было показано нами в [257]. Такое распределение, оказалось, следует из возникновения разупорядочения позиции M3 из-за замещений в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$. Тем самым, как указано ранее, данная позиция разбивается на два полиэдра $M3O_7$ (Рис. 293). Таким образом, ввиду статистики, окружением для РЗЭ составляет полиэдр с КЧ = 7, что, очевидно, составит меньший объем по сравнению с полиэдром позиции M1. Расчет эффективного координационного числа для позиции M3 структуры $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ с помощью программы Vesta (V.3.5.7.) показывает величину 6.2, объем $V(M3) = 25.5 \text{ \AA}^3$, в то время как для позиции M1 эффективное координационное число рассчитывается как 8.5 и $V(M1) = 25.8 \text{ \AA}^3$. Таким образом, можно утверждать, что направленное замещение в позицию M1 происходит именно за счет разупорядочения позиции M3.

Исходя из такого заключения из общей тенденции размещения в большем по размеру полиэдре M1 по сравнению с M3 выбиваются ионы начала ряда РЗЭ ($\text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$), которые должны были бы занимать именно позицию M1, а не M3, как это было показано в ходе уточнения. Обратимся к анализу межатомных расстояний в данных полиэдрах. Приведем избранные расстояния, которые помогут в обсуждении результатов, полные данные для $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ приведены в Таблица П7, Таблица П12 и Таблица П20, соответственно.

Разброс самых отдаленных расстояний в полиэдре $M3O_9$ фосфата $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$ составляет $d_{(M3-O2)} = 3.082 \text{ \AA}$, $d_{(M3-O3)} = 2.844 \text{ \AA}$ и $d_{(M3-O2)} = 2.742 \text{ \AA}$ (Рис. 295a). С точки зрения суммы ионных радиусов значение $d_{(M3-O2)} = 3.052 \text{ \AA}$ составляет значительно большую величину, нежели сумма ионных радиусов ионов Ca^{2+} и O^{2-} , даже при условии принятия КЧ для Ca^{2+} равным 9: $d = r(\text{Ca}^{2+}_{\text{КЧ}=9}) + r(\text{O}^{2-}_{\text{КЧ}=2}) = 1.18 + 1.35 = 2.53 \text{ \AA}$. Отклонение $d_{(M3-O2)}$ составляет 20%. Тогда как в двойных фосфатах с ПГ R3c, например $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ [261], отклонение самого удаленного расстояния в полиэдрах $M1O_8$, $M2O_8$ или $M3O_8$ от суммы ионных радиусов не превышает 11%. Таким образом, кислород O2 нельзя считать ближайшим окружением координационного полиэдра M3 и следует исключить из рассмотрения (Рис. 295b). Тогда стоит сравнить объемы полиэдров M1 и M3 в данном

рассмотрении для $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$. Согласно расчету в программе Vesta (v. 3.5.7) объем M1O_8 составляет 25.92 \AA^3 , а для полиэдра M3O_8 – 27.06 \AA^3 . Этот факт объясняет размещение более крупных ионов РЗЭ от La^{3+} до Nd^{3+} в позиции M3 , ввиду ее большего объема.

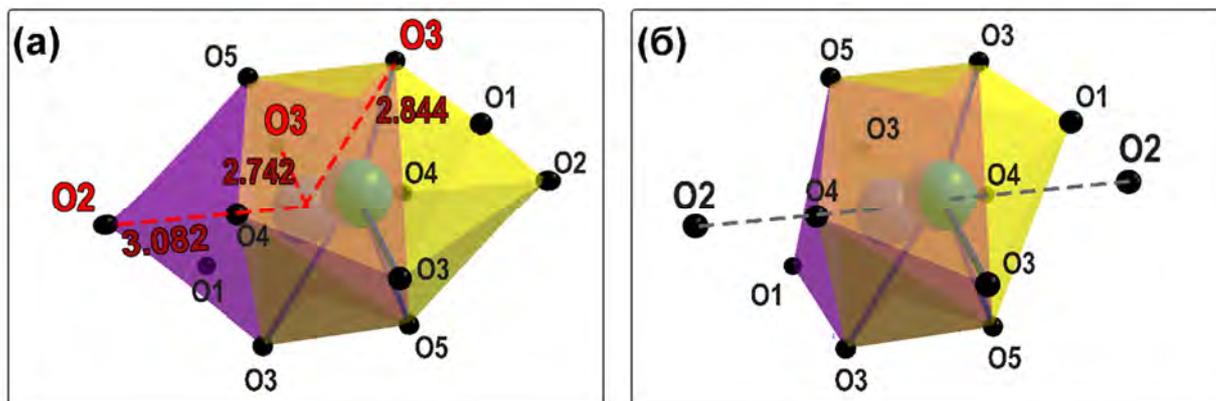


Рис. 295. Координационный полиэдр M3O_9 (а) и усеченный полиэдр M3O_8 (б) в фосфате $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$.

Рассмотрим данные уточнения структур для ионов, которые были преимущественно локализованы в позиции M1 , например для $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$. Самое длинное расстояние в полиэдре M3 $d_{(\text{M3}-\text{O2})}$ составляет 2.974 \AA , тогда как остальные удаленные расстояния составляют $d_{(\text{M3}-\text{O3})} = 2.840 \text{ \AA}$ и $d_{(\text{M3}-\text{O3})} = 2.711 \text{ \AA}$ (Рис. 296а). Отметим, что разница между расстояниями $\text{M3}-\text{O2}$ и $\text{M3}-\text{O3}$ становится не столь существенной, поэтому в данном случае этот полиэдр можно рассматривать с позиции КЧ = 7+2 (Рис. 296б). Рассчитанный объем в таком предположении составляет 17.6 \AA^3 , что значительно меньше чем объем M1 ($V = 25.75 \text{ \AA}^3$), и обуславливает локализацию ионов РЗЭ (Dy^{3+}) преимущественно в M1 . Соотношение $a_i(\text{Dy}^{3+}) \text{ M1}:\text{M3} = 0.1494 : 0.0173$, т. е. более, чем в 8 раз (8:1), тогда как в случае La^{3+} $a_i(\text{La}^{3+}) \text{ M1}:\text{M3} = 0.0389 : 0.1278$ т. е. как 1:3 (Таблица П6).

Аналогичный тренд по снижению разницы в разбросе расстояний $\text{M3}-\text{O2}$ и $\text{M3}-\text{O3}$ наблюдается и в случае серий $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ при движении по ряду РЗЭ от La^{3+} до Lu^{3+} (Таблица П12) с перераспределением заселенностей между позициями M1 и M3 (Таблица П11). Стоит отметить, что в работе [261], посвященной фосфату $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ позиция M3 была расщеплена на две субпозиции M3_1 и M3_2 , расстояние между которыми составило 0.99 \AA , однако позднее [88] о таком расщеплении не сообщалось в структурах двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$. Общий вид распределения ионов по позициям структур может быть представлен на Рис. 297. Для двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ приведена суммарная заселенность по позициям $\text{M1}+\text{M2}$.

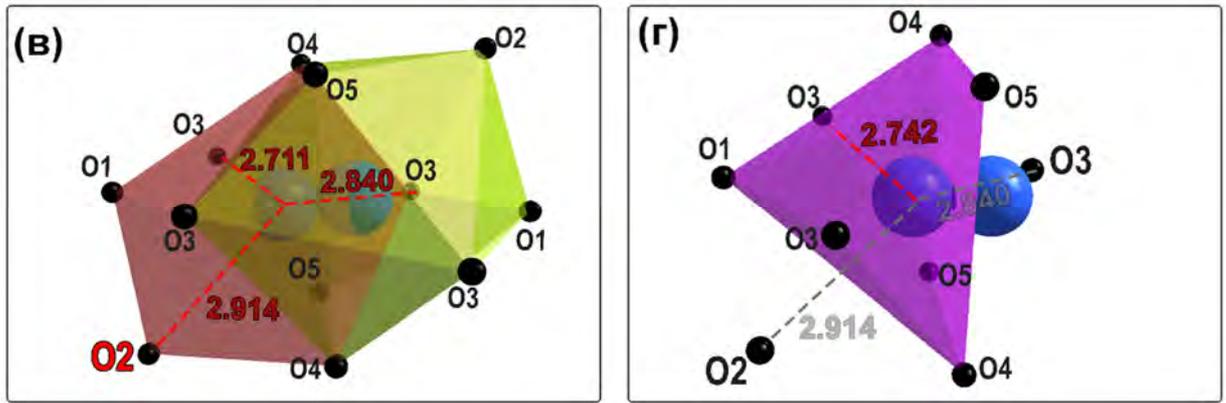


Рис. 296. Координационный полиэдр $M3O_9$ (в) и усеченный полиэдр $M3O_{7+2}$ (г) в фосфате $Ca_8MgDy(PO_4)_7$.

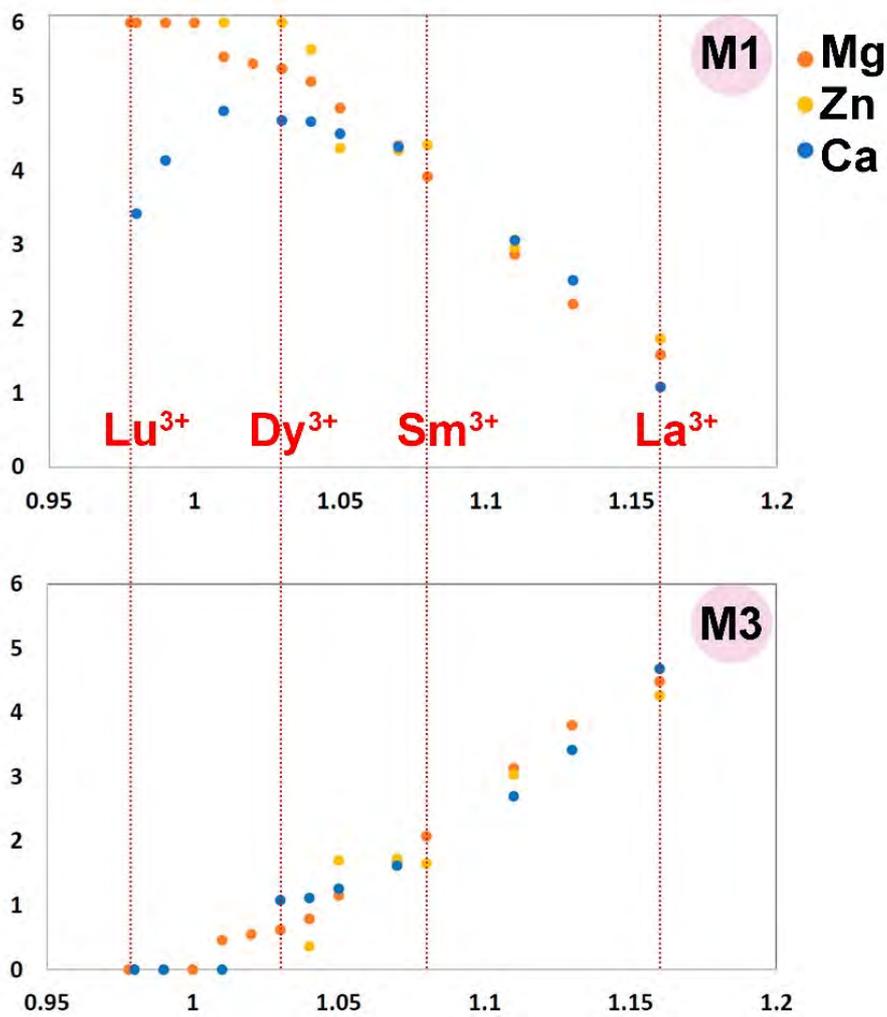


Рис. 297. Распределение ионов $R3E^{3+}$ по позициям M1 и M3 структур $Ca_9R(PO_4)_7$ и $Ca_8MR(PO_4)_7$, $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$.

Фазовые переходы

Проследим вклад замещения на M^{2+} на температуру фазовых переходов в β' -фазу, сопоставив некоторые из данных (Таблица 63). ФП сопровождается переходом ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ и наблюдается эффект разбиения на тетрады при движении по ряду РЗЭ от La^{3+} до Lu^{3+} . Тем не менее, в фосфатах с замещением на M^{2+} температура ФП снижена по сравнению с двойными фосфатами $Ca_9R(PO_4)_7$ (Таблица 63). Как показало уточнение кристаллических структур, ион M^{2+} размещается в позиции M5. Данная позиция посредством тетраэдров P_2O_4 связана с M3 (Рис. 291, Рис. 298). При введении иона, например Zn^{2+} , расстояния M5–O сокращаются, в том числе расстояния M5–O6 (Рис. 298a, отмечено красной стрелкой). Кислородный атом O6 также находится в тетраэдрической координации атома P2, тетраэдр которого составляет грань полиэдра M3. Также в тетраэдр P_2O_4 входит атом O3. Тем самым, расстояние M3–O3 растёт, что мы и наблюдаем при уточнении кристаллографических данных (так, расстояния достигают 3.05 Å) и появляется разупорядочение в позиции M3 (Рис. 298b). Таким образом, можно утверждать, что спусковым механизмом перехода в β' -фазу является именно разупорядочение позиции M3 при удлинении расстояний, связанных с деформацией полиэдра M5, а реориентация тетраэдрических группировок лишь ее сопровождает, а не является основополагающим фактором, как это предполагалось ранее [70]. Таким образом, введение ионов с меньшим радиусом посредством разупорядочения способствует снижению температуры фазовых переходов по сравнению с двойными фосфатами $Ca_9R(PO_4)_7$.

Таблица 63. Сопоставление температур фазовых переходов в $Ca_8MR(PO_4)_7$ и $Ca_9R(PO_4)_7$ [256].

R^{3+}	T_c, K			
$Ca_8MR(PO_4)_7$	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}
La	735	695	856	892
Ce	725	714	853	865
Pr	705	780	839	847
Nd	763	802	855	882
Sm	762	817	854	860
Eu	786	836	855	846
Gd	814	834	865	882
Tb	862	829	862	862
Dy	842	807	866	847
Ho	860	827		872
Er	838	817		851
Tm	820	807		842
Yb	780	795		788
Lu	760	777		825

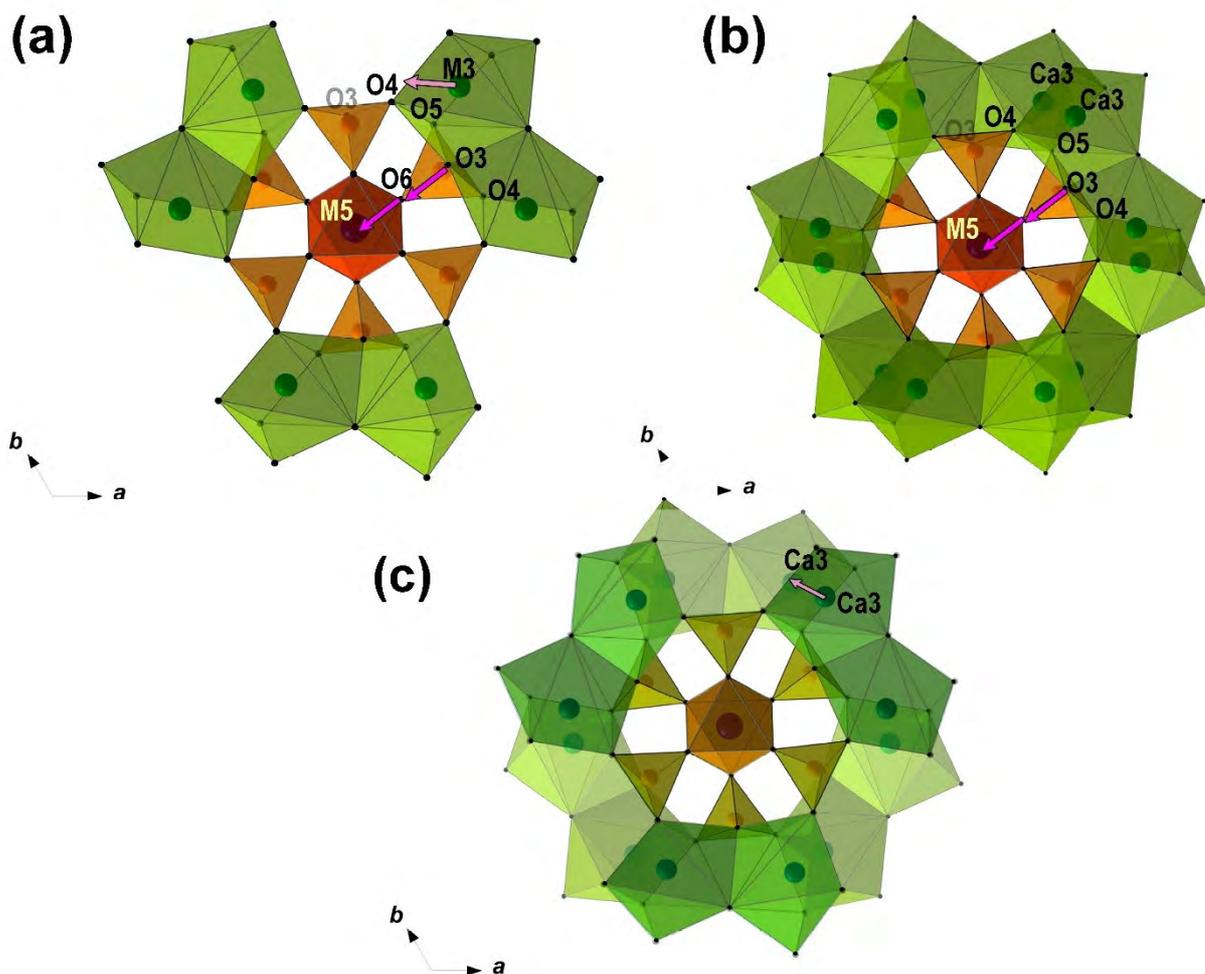


Рис. 298. Проекция окружения позиции М5 перпендикулярно оси c в $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (б). Смещения положения позиции М3 при сопоставлении структур $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ наложением (с). Красными стрелками отмечено направление смещения атомов при введении иона M^{2+} .

Рассмотрим положение тетраэдра P1O_4 в нЦС и ЦС фосфатах, например $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$. Кристаллографические данные для $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ взяты из [91]. Расстояние от положения атома в позиции М3 до кислорода О2 в тетраэдре P1O_4 составляет 3.01 Å, и в таком типе структур он не включается в ребро полиэдра M3O_8 (Рис. 299а). При смещении атома в позиции М3 при переходе в centrosymmetric ПГ, расстояния от удаленной позиции атома М3 до кислорода в тетраэдре P1O_4 становится 3.68 Å до О1 и 3.89 Å до О2 (Рис. 299б), что составляет слишком большие величины. В связи с таким критическим удлинением межатомных расстояний половина тетраэдров реориентируется таким образом, что расстояния сокращаются, и тетраэдр P1O_4 составляет грань координационного полиэдра M3O_{7+2} . Таким образом, можно утверждать о главенствующей роли разупорядочения в позиции М3 за счет влияния второй координационной сферы позиции

M5O₆, а реориентация PO₄ сопровождается разупорядочением для сокращения межатомных расстояний.

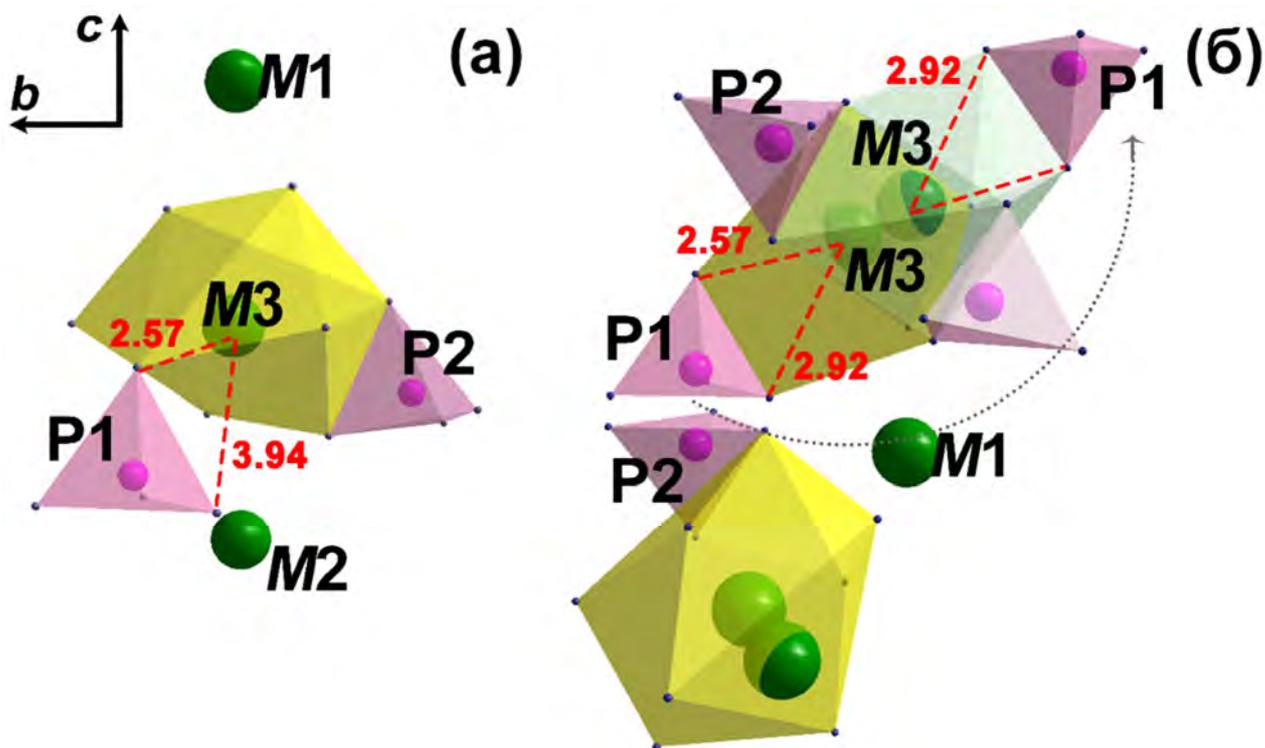


Рис. 299. Связь координационных полиэдров позиции M3 с тетраэдрическим фрагментом PO₄ в нЦС Ca₉Tb(PO₄)₇ (а) и ЦС Ca₈ZnTb(PO₄)₇ (б).

Твердые растворы с замещением $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$

В рядах твердых растворов Ca_{9-x}M_xR(PO₄)₇ (M = Mg, Zn, Cd) установлена симметричная неоднородность. По совокупности параметров, таких как излом на концентрационных зависимостях размеров элементарных ячеек, люминесцентных характеристик, снижение сигнала ГВГ, нивелирование СЭ фазового перехода, серии могут быть разделены на три области. Вне зависимости от типа РЗЭ разбиение на три области сохранялось во всех изученных твердых растворах, в связи с чем можно заключить, что лишь заполнение октаэдрической позиции M5 вносит вклад в наблюдаемые свойства. Показано, что симметрия исходной матрицы β-TCP контролируется внедрением ионов M²⁺ (M = Mg, Zn, Cd), которые изоморфно замещают кальций в M5-позиции кристаллической структуры и приводят к изменению ПГ от R3c к R $\bar{3}$ c. Данный факт объясняется снятием электростатических напряжений, вызванных присутствием крупного иона Ca²⁺ в октаэдре.

Изменение параметров элементарной ячейки, интенсивность излучения и возбуждения ФЛ, параметр асимметрии R/O, время жизни в возбужденном состоянии претерпевают резкое изменение на границе между x = 0.5 и x = 0.6. Выделено три области составов во всех исследованных твердых растворах Ca_{9-x}M_xEu(PO₄)₇:

$0 \leq x \leq 0.5$ (I, R3c, сегнетоэлектрическая фаза),

$0.5 < x < 0.8$ (II, $R3c + R\bar{3}c$),

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

Согласно диэлектрическим исследованиям (отсутствие пика на тангенсе угла диэлектрических потерь) и данных люминесцентной спектроскопии (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в случае ионов Eu^{3+}), подтверждено, что составы с $0.8 \leq x \leq 1.0$ обладают симметрией $R\bar{3}c$, и антисегнетоэлектрическими свойствами.

Невозможно однозначно установить границу между областью I и II, сегнето- ($R3c$) и антисегнетоэлектрических ($R\bar{3}c$) фаз, исходя из рентгенограмм из-за их идентичности, а спектры люминесценции в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} и диэлектрические характеристики представляют собой суперпозицию двух фаз. Тем не менее, резкое изменение различных физико-химических свойств на границе $0.5 < x < 0.6$ может косвенно указывать на границу двухфазной области. Структурные изменения могут быть определены по тенденциям, наблюдаемым на люминесцентных свойствах ионов РЗЭ, а именно, интенсивности возбуждения и излучения ФЛ, параметров асимметрии, времен жизни, и количествам полос, на которые раскладываются переходы. Настоящее исследование доказывает, что люминесцентная спектроскопия на ионах Eu^{3+} в комбинации с другими методами, является достоверным методом для определения изменений в координационном окружении центров свечения и может служить спектроскопической пробой. Уникальная роль отводится переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, который, с одной стороны, соответствует числу кристаллографических неэквивалентных окружений центров люминесценции [155], с другой стороны, позволяет определить симметрию локального окружения Eu^{3+} . Это обеспечивает понимание связи структура-люминесцентные свойства в структурах, на основе β -ТСП.

В целом, фосфаты серии $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$ ($M = Mg, Zn, Cd$) демонстрируют достаточно низкие сигналы ГВГ, в сравнении, например, с изоструктурными ванадатами [258,403] при $x = 0$, поэтому не могут рассматриваться как нелинейно-оптические материалы. Стоит отметить снижение температуры ФП в высокотемпературную β' -фазу в $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$ по мере увеличения x в твердых растворах, объяснение чему мы приводили ранее, за счет связанной деформации структуры и возникновения разупорядочения. Переход в β' -фазу сопровождается реориентацией половины тетраэдров, находящихся на оси третьего порядка, о чем свидетельствуют данные рентгеновских исследований с уточнением в ПГ $R\bar{3}c$. Стоит отметить, что если исходный фосфат при комнатной температуре характеризовался ЦС строением (например при $x \geq 0.8$ в $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$), то переход в β' -фазу заключался в изменении ПГ на $R\bar{3}m$, что показано с помощью метода электронной дифракции при различных температурах [257]. Наблюдаемые отражения на изображениях электронной дифракции подчинялись условиям $-h + k + l = 3n$ для $hkil$, $h + l = 3n$ и $l = 2n$ для

$h\bar{h}0l$, $l = 3n$ для $hh2\bar{h}l$, $l = 6n$ для $000l$ (в гексагональных осях) (Рис. 300), что подразумевает существование лишь одной centrosymmetric ПГ $R\bar{3}c$ с учетом данных ГВГ и диэлектрической спектроскопии. Присутствие рефлексов $l = 3n$ ($n = 2m + 1$) для $000l$ в направлении $[10\bar{1}0]$ объясняется эффектом двойной дифракции. Действительно, интенсивность этих рефлексов была систематически ниже, чем $l = 6n$, и при вращении образца вдоль оси $[000l]$ они ослабевали и исчезали. Отметим, также, что рефлексы $l = 3n$ ($n = 2m + 1$) для $000l$ в направлении $[11\bar{2}0]$ отсутствовали.

Нагревание образца от 293 К до 1073 К приводит к изменениям на картинах электронной дифракции (Рис. 300). Интенсивность рефлексов $l = 3n$ и $000l$ для $hh2\bar{h}l$ снижалась и постепенно исчезала при 1073 К. Исчезновение этих рефлексов, в совокупности с данными ГВГ, свидетельствуют о ФП с изменением ПГ $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ и уменьшением параметра c в два раза. Этот факт говорит о АСЭ природе ФП [254], так как размеры элементарной ячейки не изменяются при СЭ фазовых переходах [85].

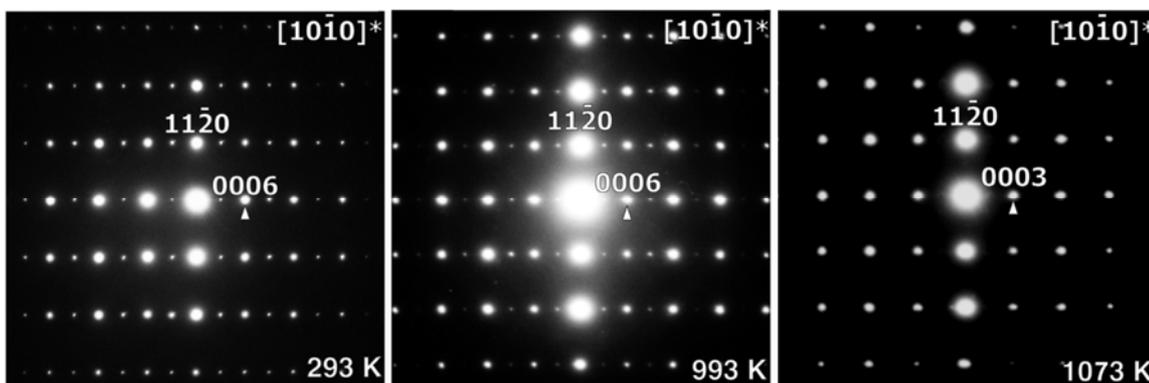


Рис. 300. Изображения электронной дифракции фосфата $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ при различных температурах.

Схематично, изменения строения фаз могут быть представлены на Рис. 301. Так как эти измерения, по большей степени, касаются фрагментов на оси третьего порядка, то введение иона с меньшим радиусом облегчает переворот тетраэдров. Подтверждением АСЭ свойств является присутствие отчетливого максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при условии отсутствия эффектов на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь.

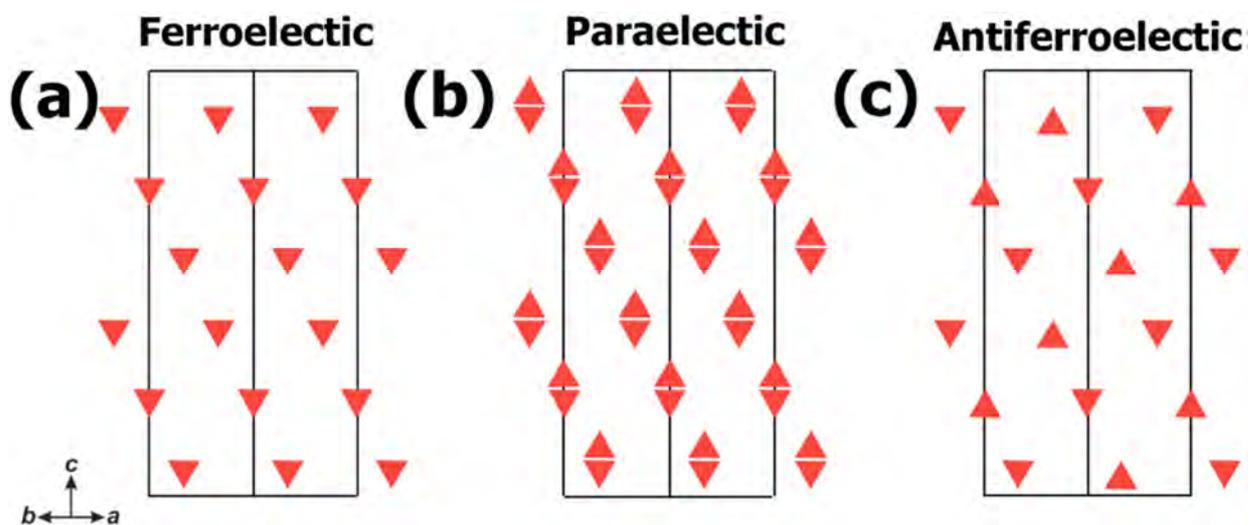


Рис. 301. Фрагменты изменений ориентации тетраэдров PO_4^{3-} в сегнетоэлектрической (а), параэлектрической (б) и антисегнетоэлектрической (с) фазах.

Таким образом, фосфаты со структурой β -ТСП характеризуются вариациями ПГ, базируясь на разупорядочении и искажении исходной структуры посредством нагревания/охлаждения и изоморфных замещений. Полярная структура с ПГ $R3c$ (параметры $a \sim 10 \text{ \AA}$, $c \sim 37 \text{ \AA}$) может переходить в нентросимметричную (с теми же параметрами), тогда как нагревание ЦС исходной структуры ведет к ПГ $R\bar{3}m$ (параметры $a \sim 10 \text{ \AA}$, $c \sim 18 \text{ \AA}$). Гипотетический аристотип (родительская фаза) должен характеризоваться ПГ $P\bar{3}1m$ с параметрами $a \sim 6.1 \text{ \AA}$, $c \sim 6.3 \text{ \AA}$ (Рис. 302). Отметим, что семейство фосфатов $\text{Sr}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R}^{3+} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) [404] имеет моноклинную ПГ $C2/m$ с параметрами $a \sim 18.4 \text{ \AA}$, $b \sim 10.6 \text{ \AA}$, $c \sim 9.0 \text{ \AA}$ и углом моноклинности $\beta = 133^\circ$, которая может быть получена из ПГ $R\bar{3}m$. Дальнейшее упорядочение реализуется в удваивании параметра c , и параметры элементарной ячейки становятся $a \sim 18.4 \text{ \AA}$, $b \sim 10.6 \text{ \AA}$, $c \sim 18.0 \text{ \AA}$, $\beta = 133^\circ$, тогда как ПГ $C2/c$ [404].

Люминесцентные свойства

Исследование замещенных фосфатов с помощью метода люминесцентной спектроскопии показало влияние изменений в кристаллической структуре, за счет изовалентных замещений катионов различного типа и размера, на люминесцентные свойства при неизменном количестве иона-активатора. Измерения проводились в одинаковых условиях в серии одного эксперимента для исключения влияния дополнительных факторов, связанных с работой спектрофлуориметра и искажения полученных данных. В большей части работы, в качестве иона-активатора был выбран катион Eu^{3+} ввиду его эффективной эмиссии в красной области видимого спектра, а также возможности получения дополнительных сведений о структуре и искажениях координационных полиэдров при анализе оптических переходов, расчетов соотношений

R/O и интегральных интенсивностей I_{int} . Интенсивное красное излучение с максимумом при 615 нм возникает за счет ЭД перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при возбуждении 395 нм ближним ультрафиолетовым излучением.

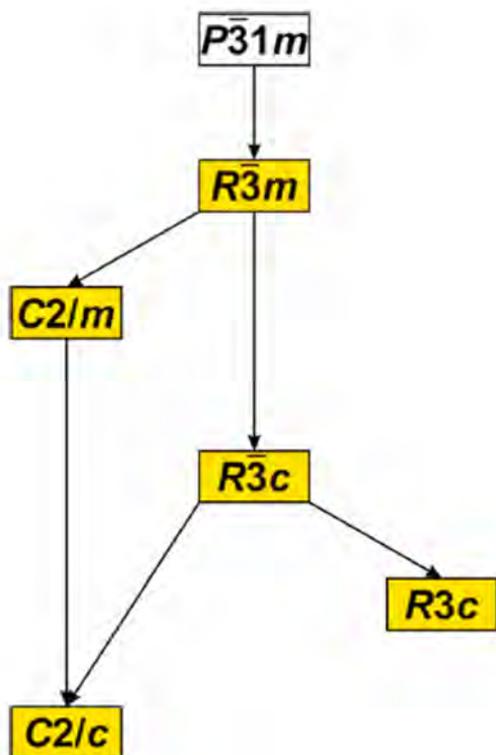


Рис. 302. Соотношение группа-подгруппа в семействе β -ТСР. Наблюдаемые ПГ выделены желтым цветом.

Рассмотрим сравнение ФЛ свойств в фосфатах $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Ca, Zn, Mg, Sr$). Здесь $M = Ca^{2+}$ соответствует фосфату $Ca_9Eu(PO_4)_7$ [261]. На Рис. 303 представлены нормализованные на внутрицентральной переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ спектры ВФЛ для $Ca_8M^{2+}Eu(PO_4)_7$ ($M = Ca, Zn, Mg, Cd$). 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 ионами Eu^{3+} [336]. Фосфат $Ca_8CdEu(PO_4)_7$ демонстрирует наименьший вклад СТВ (Рис. 303) и, следовательно, наименьший эффективный механизм передачи энергии между матрицей и ионом Eu^{3+} . Изменение спектров ВФЛ можно объяснить изменением непосредственного окружения люминесцентного центра в структуре [24]. Ковалентность связей в фосфатной матрице изменяется при замещении Ca^{2+} на M^{2+} , что сопровождается сдвигом полосы СТВ от 248 нм ($M = Ca^{2+}$) до 258 нм для $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$. Как указывалось в работах П. Доренбоса (P. Dorenbos) [307], энергия полосы СТВ напрямую связана с силой связывания pr^6 -электронов, образующих верхнюю валентную зону. В первом приближении, это описывается электроотрицательностью аниона (так как в данной диссертационной работе

матрица не изменяется), но также зависит от катионов, связанных с анионом. Атомы с большей электроотрицательностью связывают кислородные 2р электроны сильнее, что должно отражаться в повышении энергии полосы СТВ, т. е. ее смещения в область более коротких длин волн. Несмотря на то, что $\chi(\text{Zn}^{2+}) = 1.6$, $\chi(\text{Cd}^{2+}) = 1.7$, $\chi(\text{Mg}^{2+}) = 1.2$, составляют большие значения по сравнению с $\chi(\text{Ca}^{2+}) = 1.0$, мы видим тенденцию к снижению $E_{\text{СТВ}}$ (Рис. 303). По-видимому, определяющую роль в формировании свойств играет не вклад ковалентности связи, а именно кристаллохимические факторы, а именно межатомные расстояния, как показано в Таблице 62.

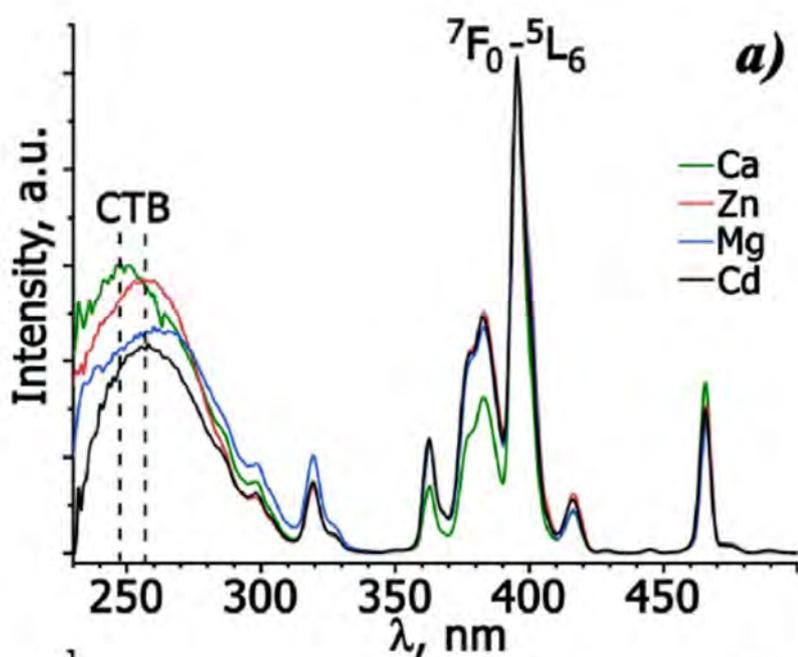


Рис. 303. Нормализованные на внутрицентральной переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ спектры ВФЛ для $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$).

Сравнение спектров ФЛ $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$) приведено на Рис. 304. Положение полос оптических переходов схоже для веществ из данной серии: присутствуют полосы, характерные для электронных переходов с нижнего возбужденного уровня 5D_0 на термы основного состояния 7F_J , перераспределения интенсивностей не наблюдается. Однако имеются различия в профилях электронных переходов (Рис. 305).

Очевидно, что при сравнении $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$) наиболее интенсивные ФЛ свойства демонстрирует фосфат, содержащий Zn^{2+} (Рис. 304). Дадим объяснение наблюдаемых люминесцентных свойств. Как указывалось ранее, в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ катионы Eu^{3+} занимают три неэквивалентные позиции $M1-M3$. Таким образом, наблюдается излучательная релаксация из трех различных центров. При замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$ в $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) происходит изменение симметрии, и позиции $M1$ становятся эквивалентны позициям $M2$, тем самым, число различных окружений центров эмиссии снижается до двух, что делает излучательную релаксацию более однородной.

Снижение времени жизни в возбужденном состоянии для $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$) по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ свидетельствует о большей вероятности излучательных переходов.

Большое число симметрически неэквивалентных позиций и, как следствие, большое разнообразие их локальных окружений, не является определяющим для создания эффективных люминофоров на основе матрицы β -ТСП типа с симметрией $R3c$. Данная особенность связана с близкими геометрическими характеристиками позиций, которые могут занимать ионы-активаторы в кристаллической структуре. Кристаллохимически неконтролируемое разупорядоченное распределение ионов-активаторов по большому числу структурных позиций, напротив, негативно сказывается на люминесцентных свойствах материалов. Поэтому фосфаты $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ должны обладать более интенсивными ФЛ свойствами по сравнению со структурами с большим количеством позиций, занимаемых РЗЭ.

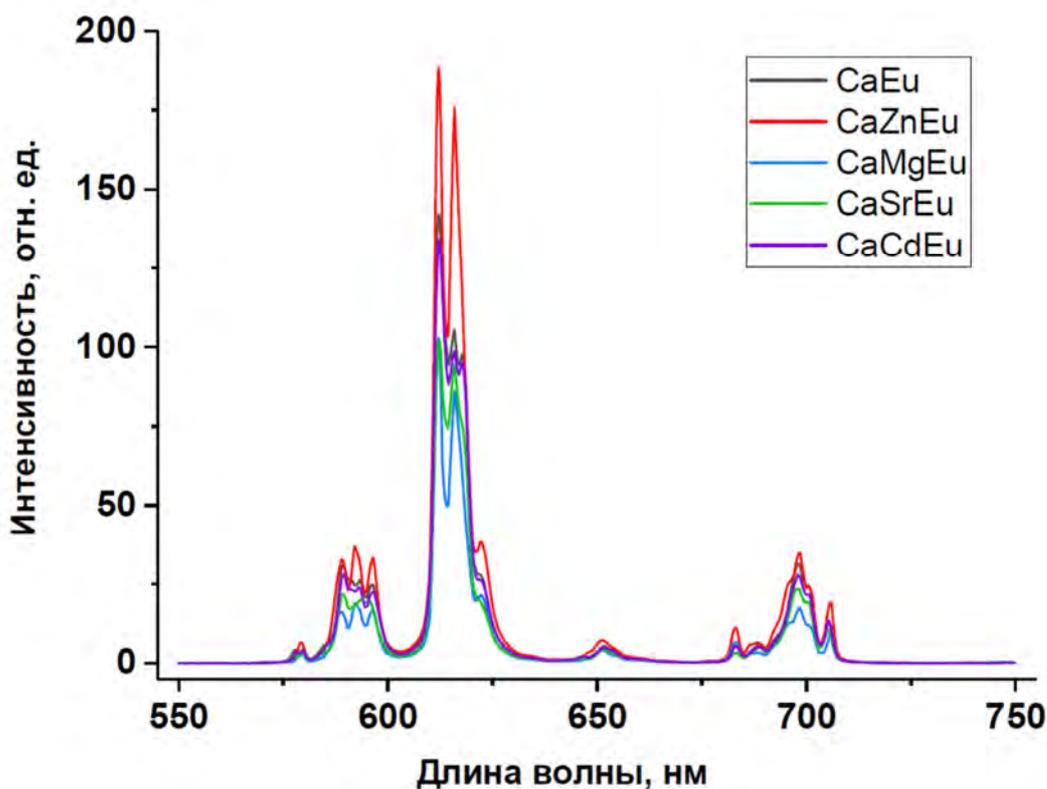


Рис. 304. Спектры ФЛ для $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

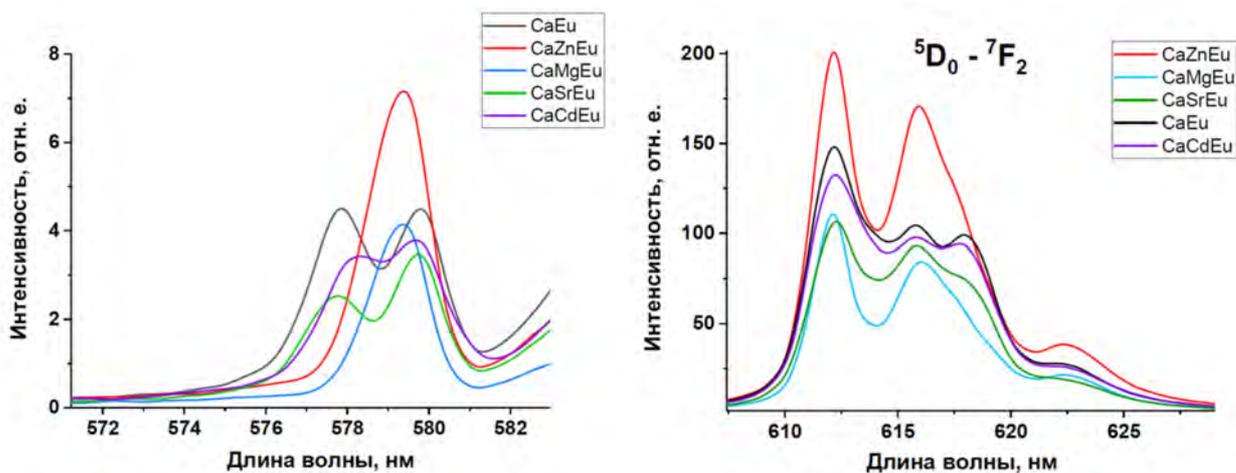


Рис. 305. Спектры ФЛ в области переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (а) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (б) для $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Cd}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

Тем не менее, из Рис. 304 видно, что фосфаты с Mg и Cd выбиваются из тенденции о более однородной релаксации в случае ПГ $R\bar{3}c$, причем $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, напротив, демонстрирует самую низкую интенсивность свечения. Объясним причины такого поведения ФЛ свойств.

Известно, что на проявляемые ФЛ свойства большое влияние имеет размер частиц и размер кристаллитов. Порошки люминофоров с более мелкими частицами имеют большую площадь поверхности; следовательно, они имеют большую склонность к агломерации, что снижает поверхностную энергию [405]. При более мелких кристаллитах вероятность безызлучательной рекомбинации растет из-за увеличения количества атомов на границах зерен и на поверхности, что снижает эффективность генерации света по сравнению с более крупными кристаллитами.

Анализ распределения размера частиц с помощью лазерного анализатора для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ приведен на Рис. 306. Можно видеть бимодальный вид кривой, что характерно для веществ, получаемых твердофазным методом синтеза, так как характеризует поверхностные и внутриобъемные частицы. Как правило, одномодальным распределением с малым размером (в том числе наноразмерным) характеризуются люминофоры, получаемые с помощью, так называемых, методов «мокрой химии» [406]. Окончательный числовой анализ приведен в Таблице 64 и полный в Таблице П26 приложения. Можно видеть, что в Zn^{2+} -содержащем фосфате частицы характеризуются почти в 2 раза большим размером.

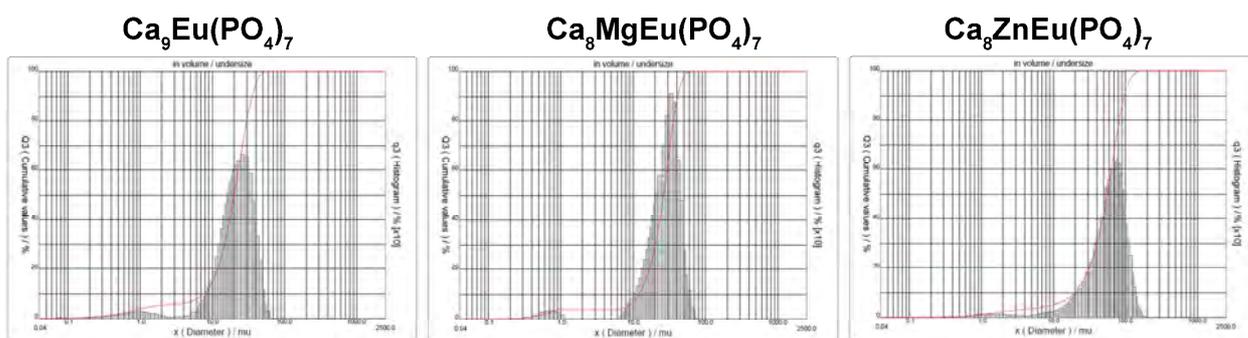


Рис. 306. Анализ распределения частиц по размерам в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$.

Таблица 64. Анализ распределения частиц по размерам в $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$.

Образец	$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$
d_{10} , мкм	8.10	11.68	19.43
d_{50} , мкм	20.46	26.03	57.17
d_{90} , мкм	34.92	41.70	99.25
$\langle d \rangle$, мкм	20.99	26.31	58.79

Проследим возможное изменение размера кристаллитов в изучаемых фосфатах. Полученные полные данные приведены в Таблице П27 и резюмированы в Таблице 65 для некоторых фосфатов. Можно видеть, что размеры кристаллитов для Zn^{2+} -содержащих фосфатов значительно превосходят таковые для Mg, Cd, и можно сделать вывод, что природа значительного различия ФЛ свойств, при неизменном количестве активатора в матрице, связана с укрупненным размером частиц и кристаллитов и меньшим рассеянием возбуждения на межзеренных границах.

Таблица 65. Вычисленный размер кристаллитов, нм, для $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8M^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Образец	D_{hkl} , нм
$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	127 ± 8
$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	158 ± 10
$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$	298 ± 22
$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$	128 ± 16
$\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$	90 ± 11
$\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$	91 ± 7
$\text{Ca}_8\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_7$	197 ± 15

Отметим, что вещества были получены в одинаковых режимах температурной обработки люминофоров, и режимы съемки ФЛ свойств не различались. Объясним причину такого различия в размерах частиц и кристаллитов. Как обсуждалось в разделе 2.6. Фазовые переходы Главы 2, температура фазового перехода в α -фазу может быть изменена

посредством катионных замещений. Так, самую высокую температуру демонстрировали фосфаты с Mg^{2+} , где вплоть до 1550 °С не было зафиксировано ФП. В случае введения катиона Zn^{2+} переход $\beta \rightarrow \alpha$ был установлен при 1300 °С. Таким образом, при одинаковых условиях термической обработки, в связи с различной устойчивостью β -фазы, для Zn^{2+} содержащих фосфатов наблюдается укрупнение частиц и кристаллитов при приближении к фазовому переходу. Для выяснения причин препятствия перехода в α -фазу при гомовалентном замещении стоит проанализировать строение высокотемпературного α - $Ca_3(PO_4)_2$ фосфата.

Известно, что α - $Ca_3(PO_4)_2$ изоструктурен α - K_2SO_4 , где соотношение между катионной и анионной частью может быть представлено как 2:1. Представим формулу $Ca_3(PO_4)_2$ в виде $Ca_{\frac{3}{2}}\square_{\frac{1}{2}}PO_4$. Таким образом, в структуре α - $Ca_3(PO_4)_2$ одна четверть позиций является вакантной. Структура состоит из 18 катионных позиций, 48 кислородных и 12 фосфорных позиций в элементарной ячейке α -ТСП. Объем элементарной ячейки значительно увеличен по сравнению с β -фазой, и составляет 4317.52 Å. При анализе структуры α -ТСП (Рис. 307) можно видеть, что координационными многогранниками кальциевых позиций являются 7-ми вершинники, в то время как для ионов с малым радиусом, Mg^{2+} более характерна октаэдрическая координация. Внедрение ионов Mg^{2+} в структуру α -ТСП затруднено, и при нагревании может происходить формирование фазы $Mg_3(PO_4)_2$ (Рис. 307) (ПГ $P2_1/c$, $a = 5.89$ Å, $b = 4.73$ Å, $c = 10.19$ Å, $\beta = 90.80^\circ$, $V = 283.74$ Å³). По-видимому, этот факт и является определяющим, сдерживающим превращение $\beta \rightarrow \alpha$, и отвечает за отсутствие выраженного укрупнения частиц в $Ca_8MgR(PO_4)_7$.

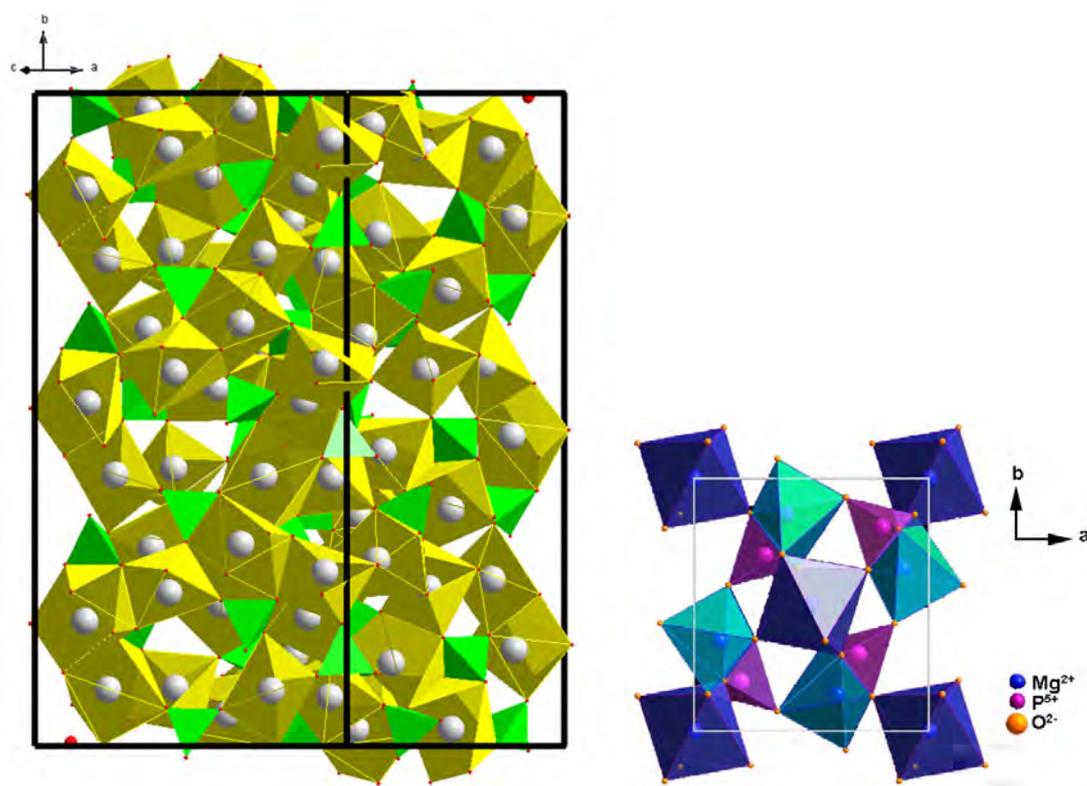


Рис. 307. Проекция структуры α -ТСР (слева) вдоль оси b и $Mg_3(PO_4)_2$ вдоль оси c (справа).

Ранее, в работе Venhamou и др. [261] был подведен некоторый итог соотношения между распределением катионов Eu^{3+} по кристаллографическим позициям в $Ca_9Eu(PO_4)_7$ и проявляемым оптическими свойствами. Энергетическое положение полос оптического перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ для неэквивалентных центров Eu^{3+} связано со

- средней длиной связей $Eu - O$ в координационных полиэдрах;
- отношением интегральных интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (параметром асимметрии R/O)
- временем излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ перехода.

Анализ данных, полученных при изучении спектров люминесценции и селективного возбуждения оптических центров, находящихся в различных кристаллографических позициях, позволил сделать следующие выводы, которые могут быть применены для β -ТСР структур люминофоров:

i) Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ смещается в сторону более коротких длин волн (более высокие энергии), а время жизни излучения уменьшается при увеличении среднего расстояния $Eu - O$ и искажения кислородного окружения центра Eu^{3+} . Наоборот, так называемый, red shift (красное смещение) – смещение в область больших значений длин волн (снижение энергии перехода) наблюдается при увеличении ковалентности связей $Eu - O$ [407];

ii) длительное время затухания люминесценции характерно для большинства симметричных окружений катиона Eu^{3+} ;

iii) соотношение интегральных интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ / ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ увеличивается, когда вклад ЭД взаимодействия в переходе увеличивается.

Сопоставление интегральных интенсивностей и параметров асимметрии в $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$ приведено на Рис. 308.

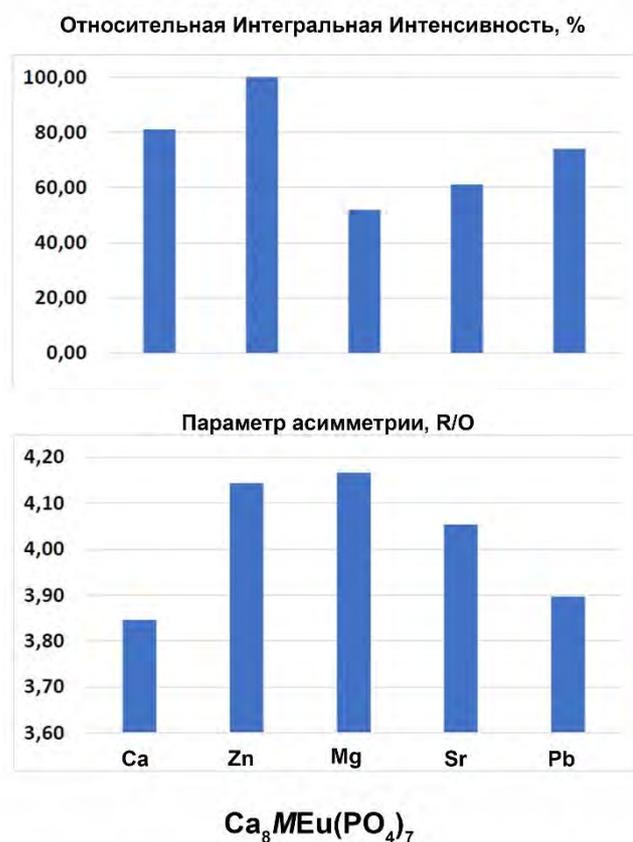


Рис. 308. Сравнение интегральной интенсивности излучения ФЛ и параметра асимметрии R/O для системы $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Pb}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

8.2. Гетерогенные замещения

Исследование кристаллических структур фосфатов при гетеровалентном замещении показало, что в структурах $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ только предельные составы с $x = 1$ являются центросимметричными, при этом не наблюдаются какие-либо изломы на концентрационных зависимостях свойств, в том числе, и люминесцентных. Так, сохранение хоть малой заселенности позиции M4 катионами Ca^{2+} ведет к сохранению нецентросимметричного строения и затруднению структурной реориентации. При этом твердые растворы $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ демонстрируют нецентросимметричное строение во всем концентрационном диапазоне существования. Этот факт подтверждает, высказанное предположение, что о том, что вклад в формирование ЦС структуры вносят именно ионы

M^{2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). При этом, нахождение в данной позиции иона Y^{3+} не обеспечивает столь сильных подвижек атомов кристаллической структуре по сравнению с $Ca_8M^{2+}R(PO_4)_7$ фосфатами. Сохранение нЦС строения доказывается изучением методом диэлектрической спектроскопии, где максимум на зависимости $\tan \delta$ сохраняется вплоть до максимальных значений x при $x < 1.0$.

На основании данных мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{151}Eu получено прямое распределение ионов Eu^{3+} по кристаллографическим позициям изученных фосфатов. Показано, что во всем диапазоне составов ионы Eu^{3+} статистически занимают все три катионные позиции М1–М3 с КЧ = 8. При этом наиболее предпочтительным является позиция М1, что отвечало более выраженному синглету. Этот факт хорошо согласуется с данными уточнения методом Ритвельда.

Отметим, что средние расстояния М–О в полиэдрах $Ca_{9.5-1.5x}MgEu_x(PO_4)_7$ заметно возрастают лишь для позиции М3, в то время как для М1 и М2 они остаются практически неизменными. То же относится и индексу дисторсии DI , который, с одной стороны, больше для окружений позиций М1 и М2, а с другой стороны – ощутимо меняется только для позиции М3, сопровождаясь резким скачком при переходе к составу $x = 1$, т. е. к ЦС структуре. По-видимому, в этом случае вносит вклад заселенность позиции М4, которая приближается к вакансии по мере замещения $Ca^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ и обеспечивает возможность расширения для позиции М3.

По мере гетеровалентного замещения $Ca^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ наблюдается снижение температур ФП в centrosymmetric фазу. Этот факт обуславливается также снижением статистической заселенности позиции М4 и облегчением структурной реориентации. Рост средних расстояний в полиэдре М4–О, обусловлен отдалением тетраэдра Р1О₄, в то время как в плоскости позиции М4 расстояния снижаются: $d_{M4-O3} = 2.39 \text{ \AA}$ при $x = 0.12$ и $d_{M4-O3} = 2.36 \text{ \AA}$ при $x = 0.72$ (Рис. 309). Отметим, что положение позиции М4 изменяется и расстояния до кислорода О2 в тетраэдре Р1 значительно увеличивается, так, что при переходе к структуре с $x = 0.72$ координационное окружение позиции М4 стоит рассматривать как М4О₃ (Рис. 309).

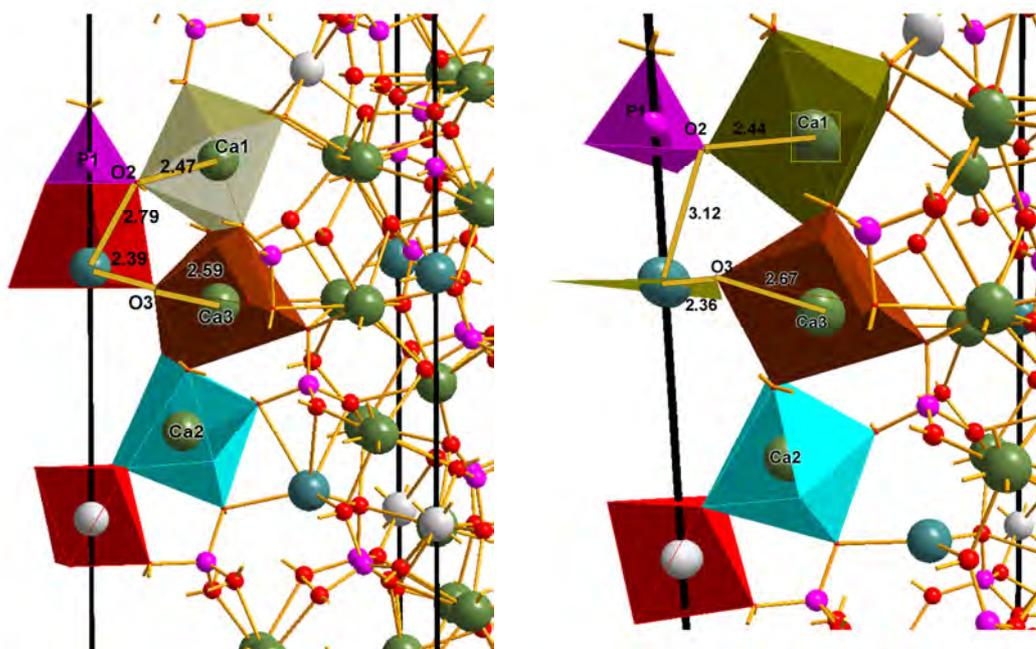


Рис. 309. Проекция структур фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.12$ (слева) и $x = 0.72$ (справа).

Для всех образцов фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ обнаружен сегнетоэлектрический ФП, установленный методами диэлектрической спектроскопии, ДСК и ГВГ. Температура ФП значительно снижается с ростом концентрации Yb^{3+} , что хорошо прослеживается как на диэлектрических измерениях, так и при изучении зависимости сигнала ГВГ от температуры. Анализ средних межатомных расстояний в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($d_{M1-O} = 2.434\text{--}2.461 \text{ \AA}$, $d_{M2-O} = 2.292\text{--}2.368 \text{ \AA}$ и $d_{M3-O} = 2.571\text{--}2.602 \text{ \AA}$) показывает их незначительное варьирование для каждой из позиций M1–M5 при увеличении концентрации Yb^{3+} . Отметим, что нет очевидной закономерности в изменении расстояний M–O в серии твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

Расстояния между катионными позициями и кислородами, принадлежащими тетраэдрам P1O_4 , не коррелируют с температурой ФП. Реориентации тетраэдров P1O_4 при ФП серьезно препятствует заселенность близлежащей позиции M4. При гетеровалентном замещении по схеме $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Yb}^{3+} + \square$ число вакансий в позиции M4 увеличивается, постепенно приближаясь полной вакантности данной позиции, вследствие чего указанное препятствие становится более слабыми. По-видимому, статистическое снижение заселенности позиции M4 является основным фактором, обуславливающим спад температуры ФП с увеличением концентрации Yb^{3+} в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

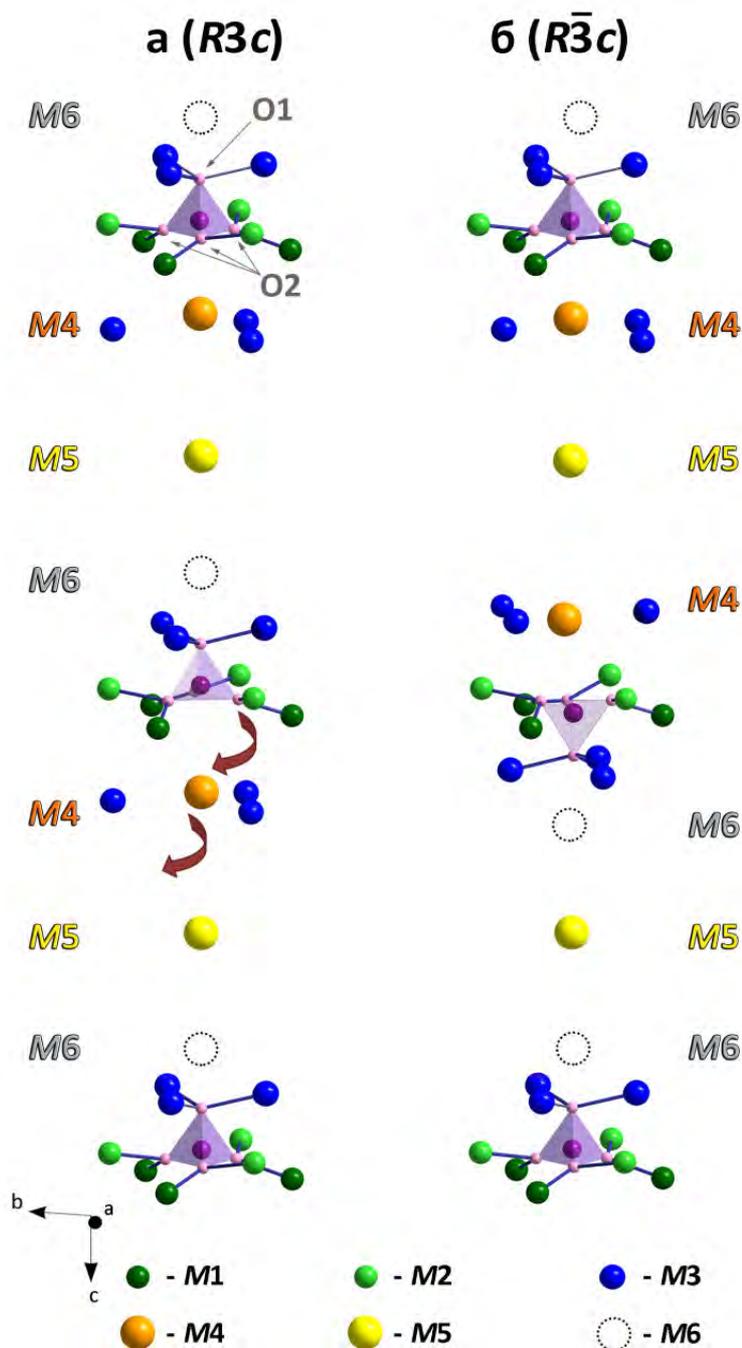


Рис. 310. Тетраэдры PO_4 в сегнетоэлектрической (а) и параэлектрической (б) фазах со структурой β -ТСП.

Снижение интенсивности сигнала ГВГ с ростом концентрации Yb^{3+} в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ связано со снижением полярности строения. В первую очередь, электрические диполи в СЭ фазе образованы тетраэдрами PO_4 , которые ориентированы в одном направлении вдоль оси c (Рис. 310). Однако, их вклад в оптическую нелинейность невелик и не зависит серьезно от концентрации Yb^{3+} . Другим фактором полярного строения является неравные расстояния $M5-M1$ и $M5-M2$. Так, при $x = 0.167$ данная разница расстояний составляет $\Delta d = d_{M5-M1} - d_{M5-M2} = 0.02 \text{ \AA}$, тогда как для $x = 1$ она снижается до $\Delta d = 0.01 \text{ \AA}$. Неравномерно варьируемая заселенность позиций $M4$ катионами Ca^{2+} также

вносит вклад в образование диполей: в фосфате $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$ заселенность позиции $M4$ близка к полузанятой ($a_i = 0.43$) [14], в связи с чем имеется регулярный структурный вклад в образование электрических диполей, что, несомненно, способствует росту оптической нелинейности. В фосфате $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$ позиция $M4$ вакантна, поэтому она не создает диполей, и, соответственно, нет выраженной нелинейно-оптической активности.

Люминесцентные свойства

Две линии в спектрах ФЛ $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ с расщеплением $\Delta = 85-113 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 210) свидетельствуют о наличии, по меньшей мере, двух неэквивалентных окружений ионов Yb^{3+} в структурах фосфатов (Рис. 208), что согласуется со данными уточнения методом Ритвельда. Согласно уточненной модели в $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ ионы Yb^{3+} заселяют три полиэдра $M1\text{O}_8$ ($d_{\langle M1-O \rangle} = 2.515 \text{ \AA}$), $M2\text{O}_8$ ($d_{\langle M2-O \rangle} = 2.425 \text{ \AA}$) и $M5\text{O}_6$ ($d_{\langle M5-O \rangle} = 2.239 \text{ \AA}$). Полиэдры $M1\text{O}_8$ и $M2\text{O}_8$ имеют близкое строение, тем не менее, средние расстояния в них сильно отличаются от октаэдра $M5\text{O}_6$. В связи с тем, что линии, соответствующие излучательным $4f-4f$ переходам в лантанидах R^{3+} (за исключением Ce^{3+}), смещаются в сторону более высоких энергий (более коротких длин волн), когда длины связей $R^{3+}-\text{O}$ растут [261,408], то можно сделать вывод, что полоса при 968 нм (10331 см^{-1}) связана с переходом ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} , расположенном в позициях $M1$ и $M2$, а полоса при 976 нм (10246 см^{-1}) – обусловлена нахождением ионов Yb^{3+} в $M5$.

Рассмотрим ФЛ свойства ионов Eu^{3+} в фосфатах $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MEu}_x(\text{PO}_4)_7$. В данных сериях не было зафиксировано эффектов концентрационного тушения, что согласуется с расчетами критического расстояния R_c между центрами свечения, которые составляют 10.04 \AA при $x = 0.12$, постепенно снижаясь до 5.66 \AA при $x = 0.67$ и 5.53 \AA при $x = 0.72$ ввиду повышения концентрации Eu^{3+} .

Селективное возбуждение ионов Eu^{3+} , расположенных в позициях $M1$ и $M2$, показало, что основной вклад в ФЛ свойства вносит позиция $M1$, ввиду снижения вероятности безизлучательных потерь. Селективно возбудить ионы в позиции $M3$ не представлялось возможным ввиду крайне низкой интенсивности данной линии, и ее наложения на другие излучательные полосы переходов.

Спектры люминесценции в области переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ аппроксимируются суммой трех гауссианов, что подтверждает заполнение позиций $M1-M3$ ионами Eu^{3+} . Из люминесцентного анализа следует, что заселенность позиций Eu^{3+} увеличивается от $M3$ к $M1$, и существенно не изменяется с концентрацией Eu^{3+} в соответствии с результатами уточнения структуры. Эффективность возбуждения в процессе переноса заряда $2p \text{ O}-4f \text{ Eu}$ зависит от индекса искажения полиэдров DI и длины связи и максимальна для ионов Eu^{3+} в позиции $M1$. Таким образом, основной вклад в люминесцентные свойства вносит локальное

состояние Eu^{3+} в позиции $M1$. Вероятность излучательных переходов из возбужденных состояний ${}^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} уменьшается с ростом температуры, что связано с термическим тушением фотолюминесценции, а также с тепловым заселением возбужденного уровня ${}^5\text{D}_1$ с нижнего уровня ${}^5\text{D}_0$.

Наиболее интенсивные из серий образцы – с максимальной концентрацией ионов европия – т.е. фосфаты $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$. Серии демонстрируют исключительно узкополосное красное излучение с максимумом при 612 нм и шириной на полувысоте 10 нм, что соответствует промышленным требованиям к высокоэнергетическим люминофам для LEDов устройств. Измеренный QY для $\text{Ca}_{9,5-1,5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ показывает высокие результаты и достигает 63%.

8.3. Со-допированные фосфаты

Разнообразие применений свойств РЗЭ может быть наглядно представлено на Рис. 311. В связи с этим данный раздел в диссертационной работе был представлен широкой вариацией ионов R^{3+} . Со-допирование в сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{M}^{2+}_x\text{R}'_{0,9}(\text{PO}_4)_7:0,1\text{R}''^{3+}$ или $\text{Ca}_{9-x}\text{M}^{2+}_x\text{R}'_{0,99}(\text{PO}_4)_7:0,01\text{R}''^{3+}$ соответствует установленным нами закономерностям изменений свойств по мере замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$. Так, со-допированные твердые растворы демонстрировали фазовую неомогенность, которая характеризуется изменением ПГ по мере замещения.

Популярным направлением для проявления эффекта переноса энергии, а также достаточно универсальным методом является введение люминесцентной пары $\text{Gd}^{3+}:\text{R}^{3+}$, где R^{3+} – РЗЭ, излучающий в видимом диапазоне (Рис. 311), так как нижнее возбужденное состояние ионов Gd^{3+} лежит выше таких ионов, как Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и других, излучающих в видимом диапазоне, то возможна эффективная передача энергии по каналам $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{R}^{3+}$.

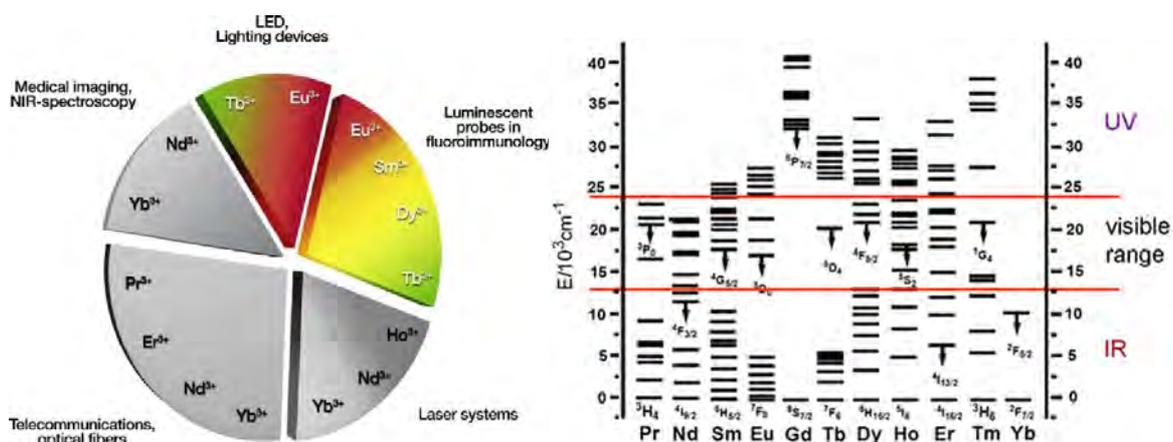


Рис. 311. Области применения РЗЭ ионов (слева). Диаграмма энергетических уровней для Ln^{3+} с указанием областей люминесценции в зависимости от перехода (справа) [409].

Особого внимания заслуживает тот факт, что в со-допированных сериях $\text{Ca}_9\text{R}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ полярного строения было найдено присутствие эффектов концентрационного тушения в области $x = 0.75\text{--}0.9$ (есть незначительные различия при вариации иона), в то время как для серий фосфатов неполярного строения $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}'_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{R}''$ таких эффектов не было зафиксировано. Такое различие имеет кристаллохимическое обоснование. При сравнении ЦС и нЦС фосфатов можно сравнить расстояния между кристаллографическими позициями, доступных для заселения ионами Gd^{3+} и R^{3+} . Ввиду статистического распределения ионов Gd^{3+} и R^{3+} в структурах имеет смысл анализ расстояний $d(\text{M1--M3})$ и $d(\text{M3--M2})$. В $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ значения $d(\text{M1--M3})$ составляют, в среднем, 4.01 \AA и $d(\text{M1--M3}') = 3.64 \text{ \AA}$. Для $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ расстояния между соседними позициями $d(\text{M1--M3})$ составляют 3.94 \AA и $d(\text{M3--M2})$ около 3.59 \AA . Происходит тенденция к сокращению расстояний в нЦС структуре, большему количеству различных окружений и каналов передачи энергии, тем самым, возможным большим путям для релаксации посредством обменного взаимодействия [181]. Все указанные особенности ФЛ для со-допированных фосфатов дополняют теорию по оптимизации люминофоров на основе РЗЭ-люминесценции и расширяют представления о кристаллохимическом вкладе строения в формирование свойств.

8.4. Анионные замещения в структуре β -ТСР

Замещения в анионной подрешетке в данной диссертационной работе были представлены гетерозамещениями на SO_4^{2-} и GeO_4^{4-} группы. Отметим, что распространенность таких исследований в литературе, посвященной люминесцентным свойствам достаточно малая, что может быть связано, по нашему мнению, с достаточно узкой изоморфной емкостью тетраэдрической группировки PO_4^{3-} . Так, достаточно жесткий тетраэдрический каркас и его вовлеченность в общее связывание структуры и обобществление катионных полиэдров не лояльны по отношению к значительному изменению объема вводимого иона. Также отметим, что замещения требуют связанной компенсации заряда в катионной части, которая обеспечивается за счет позиции М4 с переменной заселенностью.

Предложен новый путь создания неорганических люминофоров со структурой β -ТСР путем гетеровалентных замещений в анионной подрешетке, в частности $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ по элестадитовому типу. Данное направление замещений в анионной подрешетке значительно расширяет кристаллохимию материалов со структурой β -ТСР и дает больше информации для глубокого понимания зависимости люминесцентных свойств от распределения катионов. Установлено, что для проведения успешного замещения $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ требуется сопряженное уменьшение размера вводимых катионов в катионной подрешетке, например, посредством введения Mg^{2+} или Zn^{2+} . В противном случае, такое

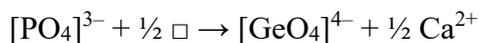
замещение может быть реализовано лишь в очень ограниченном диапазоне концентраций в исходном фосфате $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Сохранение полярности строения было подтверждено для всех синтезированных образцов, исходя из наличия сигнала ГВГ, а присутствие даже небольших количеств SO_4^{2-} групп было подтверждено методом ИК-спектроскопии и элементного картирования. Согласно исследованию методом рентгеновской дифракции, предпочтительной позицией в анионной подрешетке является тетраэдр T2, и это предположение основано на анализе межатомных расстояний. Ввиду близости количества электронов у атомов P и S разделить их заселенности однозначно не представляется возможным.

Исследование фотолюминесцентных свойств замещенных $[\text{SO}_4]^{2-}$ сульфато-фосфатов показало, что образцы, содержащие Zn^{2+} , имеют в 1.5 раза большую интенсивность по сравнению с образцами, содержащими Mg^{2+} . Такая зависимость наблюдалась и в других замещенных фосфатах и объяснялась более высоким искажением полиэдров в образцах, содержащих Zn^{2+} . Отсутствие положительного влияния гетеровалентного замещения $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -матрице, допированной ионами Eu^{3+} , на люминесцентные свойства по сравнению с $\text{Ca}_{3-x}\text{Li}_x(\text{PO}_4)^{2-x}(\text{SO}_4)_x:2\%\text{Dy}^{3+}$, описанном в литературе, вероятно, можно объяснить (i) наличием дополнительных ионов Li^+ в структуре $\beta\text{-TSP}$ и (ii) различием кристаллохимических и спектроскопических особенностей ионов Dy^{3+} и Eu^{3+} . Полученные результаты не позволяют рекомендовать замещение на сульфогруппы как один из путей повышения эффективности люминофоров, однако позволяют обогатить кристаллохимию замещенных фосфатов со структурой $\beta\text{-TSP}$.

Показано, что замещение типу по эллистадита, которое ранее было изучено только для структурного семейства апатита, возможно реализовать и в структуре $\beta\text{-TSP}$. Показаны возможности кристаллического дизайна таких соединений. За счет влияния кристаллохимических факторов снижается искажение окружения центров люминесценции, что ведет к их более однородной релаксации. При этом локализация атомов серы была проведена из анализа межатомных расстояний.

Рассмотрение возможности анионных замещений на GeO_4^{4-} группу опиралось на существующие в литературе исследования [103,401]. Однако, представленное уточнение структур было принято нами с большим скептицизмом ввиду того, что авторы предлагали использование модели образования кислородных вакансий в структурообразующих катионных позициях, а также показаны неудовлетворительные межатомные расстояния. Геометрический анализ степени близости кристаллических структур, выполненный с помощью программы *COMPSTRU*[410] для структуры $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_6(\text{GeO}_4)_{0.75}$ [103,401], с базовой структурой двойного фосфата $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$, описанной ранее на базе эксперимента с использованием монокристалла [88], демонстрирует неэквивалентность этих структур (Таблица 66). Вычисленное значение подобия [411] $\Delta = 0.147$ является крайне высоким и

максимальное смещение (d_{\max}) между парой атомов положения связанных 2.673 Å. Для синтезированного и изученного нами замещенного германато-фосфата $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$ указанные величины показывают значения $\Delta = 0.024$ что указывает на хорошее соответствие между структурами замещенного и двойного $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$ фосфатов. Таким образом, замещение по схеме:



является обоснованным, нежели замещение с образованием кислородных вакансий в структуре и подтверждает, в целом, модель замещений в фосфатах со структурой β -ТСП.

Таблица 66. Изменение параметров сходства структур.

Образец	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_6(\text{GeO}_4)_{0.75}[103,401]$	$\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$
S^*	0.0028	0.0053
d_{\max} (Å)	2.673	0.361
d_{av} (Å)	0.9878	0.2024
Δ	0.147	0.024
Transformation Matrix (P, p)	a, b, c; 0, 0, 0	a, b, c; 0, 0, -0.00123

* Степень искажения кристаллической решетки (S) представляет собой спонтанную деформацию (сумма квадратов собственных значений тензора деформаций, деленная на 3):

$$S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2}, \text{ где } \eta_i \text{ являются собственными значениями конечного тензора деформации Лагранжа [412].}$$

Максимальное расстояние (d_{\max}) показывает максимальное смещение между атомными позициями парных атомов, d_{av} — среднее арифметическое расстояния [413].

Мера структурного сходства $\Delta = [2^{1/2} \Delta(c) + 1] \Delta(d) - 1$, где $\Delta(c)$ представляет собой сумму средних разностей координат атомов сравниваемой структуры; $\Delta(d)$ отношение между осевыми отношениями сравниваемых структур.

Стоит отметить, что, в целом, анионные замещения более лояльны по отношению к увеличению размера вводимых атомов. Так, рассчитанная разность D_r ионных радиусов для тетраэдрической координации в случае $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{S}^{6+}$ составляет 29%, тогда как при замещении на Ge^{4+} , D_r составляет 129%. Тем не менее, показано, что в случае $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ замещение реализуемо вплоть до $x = 0.8$, тогда как для $\text{Ca}_{8-0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$ предел замещения реализуем до $x = 0.1$.

Гетозамещение в анионной части решетки на SO_4^{2-} и GeO_4^{4-} группы несет различное влияние на ФЛ свойства. Снижение размеров кристаллической решетки, и, как следствие, сближение центров свечения, ведет к понижению эффективности ФЛ свойств сульфато-фосфатов. В то же время, для германато-фосфатов было установлено повышение интенсивности ФЛ по мере замещения $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ вплоть до предела замещения структуры без присутствия эффектов концентрационного тушения. Стоит отметить, что положительный эффект замещения более выражен для ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , обладающих

большим ионным радиусом, тогда как для Tb^{3+} и Dy^{3+} повышение интенсивности ФЛ не столь выражено.

В целом, можно заключить, что изучение анионных замещений в структуре β -ТСР в случае сульфат-группы носят научный интерес, так как не ведут к повышению эффективности свечения. Возможно, такие вещества окажутся перспективными с точки зрения их биоактивных свойств в качестве материалов для костных имплантатов. Замещения на германатную группу имеют положительное влияние, однако общий эффект на люминесцентные свойства, по-видимому, не будет оправдан увеличением стоимости исходных реагентов ввиду большой цены на GeO_2 , а как нами было показано ранее, большего успеха, с точки зрения энергоэффективности, можно добиться катионными замещениями.

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 centrosymmetricного 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 centrosymmetricных 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 центросимметричным и нецентросимметричным 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 $\text{Ca}_{10.5-x}M_x^{2+}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9.5-1.5x}M^{2+}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ сегнетоэлектрические свойства присутствуют во всем диапазоне существования твердых растворов, тогда как предельные составы $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ 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.

Литература

1. Atencio D., Azzi A. de A. Cerite: A New Supergroup of Minerals and Cerite-(La) Renamed Ferricerite-(La) // Mineral. Mag. 2020. Vol. 84. P. 928–931.
2. Britvin S.N., Galuskina I.O., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Bocharov V.N., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Galuskin E.V., Vapnik Y., Obolonskaya E.V. Keplerite, $\text{Ca}_9(\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5})\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$, a New Meteoritic and Terrestrial Phosphate Isomorphous with Merrillite, $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ // Am. Mineral. 2021. Vol. 106. P. 1917–1927.
3. Lazoryak B.I., Deyneko D.V., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Fortalnova E.A., Petrova D.A., Baryshnikova O.V., Kosmyna M.B., Shekhovtsov A.N. Pure, Lithium- or Magnesium-Doped Ferroelectric Single Crystals of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Cation Arrangements and Phase Transitions // Zeitschrift fur Krist. - Cryst. Mater. 2018. Vol. 233. P. 453–462.
4. Frondel C. Whitlockite: A New Calcium Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Am. Mineral. 1941. Vol. 26. P. 145–152.
5. Frondel C. Mineralogy of the Calcium Phosphates in Insular Phosphate Rock // Am. Mineral. 1943. Vol. 28. P. 215–232.
6. Mackay A.L., Sinha D.P. The Piezo-Electric Activity of Whitlockite // J. Phys. Chem. Solids Pergamon. 1967. Vol. 28. P. 1337–1338.
7. Gopal R., Calvo C., Ito J., Sabine W.K. Crystal Structure of Synthetic Mg-Whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ // Can. J. Chem. 1974. Vol. 52. P. 1155–1164.
8. Calvo C., Gopal R. The Crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry. American Mineral. 1975. Vol. 60. P. 120–133.
9. Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E. Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The Crystal Structure of Pure $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 10. P. 232–248
10. Spaeth K., Goetz-Neunhoeffler F., Hurle K. Cu^{2+} Doped β -Tricalcium Phosphate: Solid Solution Limit and Crystallographic Characterization by Rietveld Refinement // J. Solid State Chem. 2020. Vol. 285. P. 121225.
11. Altomare A., Rizzi R., Rossi M., El Khouri A., Elaatimani M., Paterlini V., Della Ventura G., Capitelli F. New $\text{Ca}_{2.90}(\text{Me}^{2+})_{0.10}(\text{PO}_4)_2$ β -Tricalcium Phosphates with $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$: Synthesis, Crystal-Chemistry, and Luminescence Properties // Crystals. 2019. Vol. 9. P. 288.
12. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry. Cornell University Press. 1945. 450 p.
13. Jang H.L., Jin K., Lee J., Kim Y., Nahm S.H., Hong K.S., Nam K.T. Revisiting Whitlockite, the Second Most Abundant Biomineral in Bone: Nanocrystal Synthesis in Physiologically Relevant Conditions and Biocompatibility Evaluation // ACS Nano. 2014. Vol. 8. P. 634–641.
14. Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A. Crystal Structure Analysis of β -Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by Neutron Powder Diffraction // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 175. P. 272–277.
15. Jay E.E., Michie E.M., Parfitt D., Rushton M.J.D., Fong S.K., Mallinson P.M., Metcalfe B.L., Grimes R.W. Predicted Energies and Structures of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // J. Solid State Chem.

2010. Vol. 183. P. 2261–2267.
16. Sblendorio G.A., Le Gars Santoni B., Alexander D.T.L., Bowen P., Bohner M., Döbelin N. Towards an Improved Understanding of the β -TCP Crystal Structure by Means of “Checkerboard” Atomistic Simulations // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023 Vol. 43. P. 3746–3754.
 17. Lagier R., Baud C.-A. Magnesium Whitlockite, a Calcium Phosphate Crystal of Special Interest in Pathology // *Pathol. - Res. Pract.* 2003. Vol. 199. P. 329–335.
 18. Kizalaite A., Grigoraviciute-Puroniene I., Asuigui D.R.C., Stoll S.L., Cho S.H., Sekino T., Kareiva A., Zarkov A. Dissolution-Precipitation Synthesis and Characterization of Zinc Whitlockite with Variable Metal Content // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. Vol. 7. P. 3586–3593.
 19. Hughes J.M., Jolliff B.L., Rakovan J. The Crystal Chemistry of Whitlockite and Merrillite and the Dehydrogenation of Whitlockite to Merrillite // *Am. Mineral.* 2008. Vol. 93. P. 1300–1305.
 20. Mackay A.L. The Structure of Calcium Phosphate // Ph.D. Thesis, London University. 1952.
 21. Capitelli F., Bosi F., Capelli S.C., Radica F., Ventura G. Della Neutron and Xrd Single-crystal Diffraction Study and Vibrational Properties of Whitlockite, the Natural Counterpart of Synthetic Tricalcium Phosphate // *Crystals.* 2021. Vol. 11. P. 1–19.
 22. Belik A.A., Izumi F., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., Oikawa K. Chemical and Structural Properties of a Whitlockite-like Phosphate, $\text{Ca}_9\text{FeD}(\text{PO}_4)_7$ // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1399–1399.
 23. Gomes S., Renaudin G., Jallot E., Nedelec J.-M. Structural Characterization and Biological Fluid Interaction of Sol–Gel-Derived Mg-Substituted Biphasic Calcium Phosphate Ceramics // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. Vol. 1. P. 505–513.
 24. Deyneko D.V., Aksenov S.M., Morozov V.A., Stefanovich S.Y., Dimitrova O.V., Barishnikova O.V., Lazoryak B.I. A New Hydrogen-Containing Whitlockitetype 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 Krist. - Cryst. Mater.* 2014. P. 229.
 25. Galuskin E., Stachowicz M., Galuskina I.O., Woźniak K., Vapnik Y., Murashko N.N., Zieliński G. Deynekoite, IMA 2021-108 // *Mineral. Mag.* 2022. Vol. 86. P. 359–362.
 26. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // *Журнал Рос. Хим. Об-Ва Им. Д.И. Менделеева.* 2004. Т. 4. С. 52–64.
 27. Jinlong N., Zhenxi Z., Dazong J. Investigation of Phase Evolution during the Thermochemical Synthesis of Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Synth. Process.* 2001. Vol. 9. P. 235–240.
 28. Famery R., Richard N., Boch P. Preparation of α - and β -Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition // *Ceram. Int.* 1994. Vol. 20. P. 327–336.
 29. Lin F.-H., Liao C.-J., Chen K.-S., Sun J.-S. Preparation of High-Temperature Stabilized β -Tricalcium Phosphate by Heating Deficient Hydroxyapatite with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // *Addition. Biomaterials.* 1998. Vol. 19. P. 1101–1107.
 30. Bohner M., Lemaître J., Ring T.A. Kinetics of Dissolution of β -Tricalcium Phosphate // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 190. P. 37–48.

31. Bigi A., Foresti E., Gandolfi M., Gazzano M., Roveri N. Isomorphous Substitutions in β -Tricalcium Phosphate: The Different Effects of Zinc and Strontium // *J. Inorg. Biochem.* 1997. Vol. 66. P. 259–265.
32. Enderle R., Götz-Neunhoeffler F., Göbbels M., Müller F.A., Greil P. Influence of Magnesium Doping on the Phase Transformation Temperature of β -TCP Ceramics Examined by Rietveld Refinement // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26. P. 3379–3384.
33. Bohner M., Le B., Santoni G., Döbelin N., Santoni B.L.G., Döbelin N. β -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Acta Biomater.* 2020. Vol. 113. P. 23–41.
34. TenHuisen K.S., Brown P.W. Phase Evolution during the Formation of α -Tricalcium Phosphate // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. P. 2813–2818.
35. Belik A.A., Izumi F., Stefanovich S.Y., Malakho A.P., Lazoryak B.I., Leonidov I.A., Leonidova O.N., Davydov S.A. Polar and Centrosymmetric Phases in Solid Solutions $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 16/7$) // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3197–3205.
36. Deyneko D.V., Morozov V.A., Hadermann J., Savon A.E., Spassky D.A., Stefanovich S.Y., Belik A.A., Lazoryak B.I. A Novel Red $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor for Light Emitting Diodes Application // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 965–972.
37. Grigoraviciute-Puroniene I., Tsuru K., Garskaite E., Stankeviciute Z., Beganskiene A., Ishikawa K., Kareiva A. A Novel Wet Polymeric Precipitation Synthesis Method for Monophasic β -TCP // *Adv. Powder Technol.* 2017. Vol. 28. P. 2325–2331.
38. Stähli C., Thüring J., Galea L., Tadier S., Bohner M., Döbelin N. Hydrogen-Substituted β -Tricalcium Phosphate Synthesized in Organic Media // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016. Vol. 72. P. 875–884.
39. Tao J., Jiang W., Zhai H., Pan H., Xu X., Tang R. Structural Components and Anisotropic Dissolution Behaviors in One Hexagonal Single Crystal of β -Tricalcium Phosphate // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8. P. 2227–2234.
40. Galea L., Bohner M., Thüering J., Doebelin N., Aneziris C.G., Graule T. Control of the Size, Shape and Composition of Highly Uniform, Non-Agglomerated, Sub-Micrometer β -Tricalcium Phosphate and Dicalcium Phosphate Platelets // *Biomaterials.* 2013. Vol. 34. P. 6388–6401.
41. Bow J.-S., Liou S.-C., Chen S.-Y. Structural Characterization of Room-Temperature Synthesized Nano-Sized β -Tricalcium Phosphate // *Biomaterials.* 2004. Vol. 25. P. 3155–3161.
42. Makarov C., Gotman I., Jiang X., Fuchs S., Kirkpatrick C.J., Gutmanas E.Y. In Situ Synthesis of Calcium Phosphate-Polycaprolactone Nanocomposites with High Ceramic Volume Fractions // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2010. Vol. 21. P. 1771–1779.
43. Kjellin P., Rajasekharan A.K., Currie F., Handa P. Investigation of Calcium Phosphate Formation from Calcium Propionate and Triethyl Phosphate // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 14061–14065.
44. Bohner M., Brunner T.J., Doebelin N., Tang R., Stark W.J. Effect of Thermal Treatments on the Reactivity of Nanosized Tricalcium Phosphate Powders // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 4460.
45. Ishikawa K., Ducheyne P., Radin S. Determination of the Ca/P Ratio in Calcium-Deficient Hydroxyapatite Using X-Ray Diffraction Analysis // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1993. Vol.

4. P. 165–168.
46. Yu M., Xu X., Zhang W., Chen X., Zhang P., Huang Y. The Effect of Sm³⁺ Co-Doping on the Luminescence Properties of Ca_{2.85}Li_{0.15}(PO₄)_{1.85}(SO₄)_{0.15}:Dy³⁺ White-Emitting Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 817. P. 152761.
 47. Rodrigues L.R., Gilda C., Tavares B., Jorge F., Monteiro M. Synthesis of HA and Beta-TCP Using Sol-Gel Process and Analysis with FTIR // *Proc. COBEM 2011.* 2011. P. 1–5.
 48. Windarti T., Darmawan A., Marlina A. Synthesis of β -TCP by Sol-Gel Method: Variation of Ca/P Molar Ratio // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. P. 509.
 49. Vani R., Girija E.K., Elayaraja K., Prakash Parthiban S., Kesavamoorthy R., Narayana Kalkura S. Hydrothermal Synthesis of Porous Triphasic Hydroxyapatite/(α and β) Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2009. Vol. 20. P. 43–48.
 50. Toyama T., Nakashima K., Yasue T. Hydrothermal Synthesis of BETA.-Tricalcium Phosphate from Amorphous Calcium Phosphate // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2002. Vol. 110. P. 716–721.
 51. Galea L., Alexeev D., Bohner M., Doebelin N., Studart A.R., Aneziris C.G., Graule T. Textured and Hierarchically Structured Calcium Phosphate Ceramic Blocks through Hydrothermal Treatment // *Biomaterials.* 2015. Vol. 67. P. 93–103.
 52. Guo X., Liu X., Gao H., Shi X., Zhao N., Wang Y. Hydrothermal Growth of Whitlockite Coating on β -Tricalcium Phosphate Surfaces for Enhancing Bone Repair Potential // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. P. 1054–1059.
 53. Boutinguiza M., Val J. del, Riveiro A., Comesaña R., Lusquiños F., Pou J. Laser Assisted Production of Calcium Phosphate Nanoparticles from Marine Origin // *In Proceedings of the International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics.* Laser Institute of America. 2013. P. 882–887.
 54. Layrolle P., Lebugle A. Characterization and Reactivity of Nanosized Calcium Phosphates Prepared in Anhydrous Ethanol // *Chem. Mater.* 1994. Vol. 6. P. 1996–2004.
 55. Bohner M., Tadier S., van Garderen N., de Gasparo A., Döbelin N., Baroud G. Synthesis of Spherical Calcium Phosphate Particles for Dental and Orthopedic Applications // *Biomatter.* 2013. Vol. 3. P. e25103.
 56. Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Capillas C., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. An Introduction to the Tools Hosted in the Bilbao Crystallographic Server // *EPJ Web Conf.* 2012. Vol. 22. P. 00009.
 57. Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Capillas C., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. An Introduction to the Tools Hosted in the Bilbao Crystallographic Server // *EPJ Web Conf.* 2012. Vol. 22. P. 00009.
 58. Kumar P.N., Ponnillavan V., Lee W., Yoon J. Zinc Additions in Calcium Phosphate System. Phase Behavior, Microstructural and Mechanical Compatibility during Sequential Heat Treatments // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 929. P. 167-173.
 59. Lazoryak B.I., Morozov V.A., Belik A.A., Khasanov S.S., Shekhtman V.S. Crystal Structures and Characterization of Ca₉Fe(PO₄)₇ and Ca₉FeH_{0.9}(PO₄)₇ // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122. P. 15–21.
 60. Sinusaite L., Renner A.M., Schütz M.B., Antuzevics A., Rogulis U., Grigoraviciute-Puroniene I., Mathur S., Zarkov A. Effect of Mn Doping on the Low-Temperature Synthesis

- of Tricalcium Phosphate (TCP) Polymorphs // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 3257–3263.
61. Che J., Wang H., Ma Y., Cao F., Liu G., Shang W., Lv X., Sun T., Tong J. Effects of Mn-Doping on the Structure and in Vitro Degradation of β -Tricalcium Phosphate // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 22994–23000.
 62. Belik A., Morozov V., Khasanov S., Lazoryak B. Crystal Structures of New Double Calcium and Cobalt Phosphates // *Mater. Res. Bull.* 1998. Vol. 33. P. 987–995.
 63. Belik A.A., Yanov O.V., Lazoryak B.I. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ and Reinvestigation of $\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$ // *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. P. 1863–1871.
 64. Ruan F., Deng D., Wu M., Wu C., Xu S. Tunable Single-Host Full-Color-Emitting $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$: Eu, Tb Phosphor via $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Dual-Emitting // *J. Lumin.* 2018.
 65. Yu H., Ruan F., Chen L., Deng D. Dual-Emitting $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Co-Doped $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor for Self-Calibrated Optical Thermometry // *Opt. Mater. (Amst)*. 2020. Vol. 100. P. 109678.
 66. Lazoryak B.I. $\text{Ca}_{9.5}\text{Ni}(\text{PO}_4)_7$ PDF 4 Database. ICDD Grant-in-Aid. 1997.
 67. Khan N., Morozov V.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Synthesis and Crystal Structure of Calcium Copper Phosphate, $s\text{-Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ // *Mater. Res. Bull.* 1997. Vol. 32. P. 1211–1220.
 68. Han Y. jie, Wang S., Liu H., Shi L., Song A. jun, Lu X. lin, Wei J. yang, Mao Z. yong, Wang D. jian, Mu Z. fei et al. Systematic Studies on $\text{Ca}_{19}\text{M}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$ (M = Mg, Zn) Phosphors: Effects of M Cation on Photoluminescence // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 844. P. 156070.
 69. Bessière A., Lecointre A., Benhamou R.A., Suard E., Wallez G., Viana B. How to Induce Red Persistent Luminescence in Biocompatible $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. P. 1252–1259.
 70. Lazoryak B.I. Design of Inorganic Compounds with Tetrahedral Anions // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. P. 307–325.
 71. Ji H., Huang Z., Xia Z., Molokeyev M.S., Atuchin V. V., Fang M., Liu Y. Discovery of New Solid Solution Phosphors via Cation Substitution-Dependent Phase Transition in $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca/Sr/Ba) Quasi-Binary Sets // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. P. 2038–2045.
 72. Deyneko D. V., Stefanovich S.Y., Mosunov A. V., Baryshnikova O. V., Lazoryak B.I. $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ Ferroelectrics with the Whitlockite Structure // *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. P. 807–812.
 73. Yashima M., Kawaike Y. Crystal Structure and Site Preference of Ba-Doped α -Tricalcium Phosphate $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ through High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction ($x = 0.05$ to 0.15) // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 3973–3979.
 74. Zhuravlev V.D., Fotiev A.A. Isomorphism of Calcium, Strontium and Barium Ortho-Vanadates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980. Vol. 25. P. 1416.
 75. Morozov V.A., Lazoryak. B.I. $\text{Ca}_9\text{Pb}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ PDF 4 Database. ICDD Grant-in-Aid. 2005.
 76. Morozov V.A., Belik A.A., Kotov R.N., Presnyakov I.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Crystal Structures of Double Calcium and Alkali Metal Phosphates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M = Li, Na, K) // *Crystallogr. Reports*. 2000. Vol. 45. P. 13–20.

77. Sandström M.H., Boström D. $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ from Single-Crystal Data // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2006. Vol. 62. P. i253–i255.
78. Chen M., Xia Z., Molokeev M.S., Wang T., Liu Q. Tuning of Photoluminescence and Local Structures of Substituted Cations in $x\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2-(1-x)\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 1430–1438.
79. Yanov O., Morozov V., Vieting B., Ivanov L., Lazoryak B. A Whitlockite-like Calcium Copper Phosphate // *Mater. Res. Bull.* 1994. Vol. 29. P. 1307–1314.
80. Strutynska N.Y., Zatovsky I. V., Ogorodnyk I. V., Slobodyanik N.S. Rietveld Refinement of $\text{AgCa}_{10}(\text{PO}_4)_7$ from X-Ray Powder Data. *Spectrochim. Acta Part A* 1996. Vol. 37. P. 23.
81. Zatovsky I.V., Strutynska N.Y., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Ogorodnyk I.V., Shishkin O.V. Synthesis and Characterization of Phosphates in Molten Systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}-\text{Al, Fe, Cr}$) // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 705–711.
82. Zhao F., Song Z., Liu Q. Color-Tunable Persistent Luminescence of $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, and K}$) with a $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Type Structure // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. P. 3952–3960.
83. Zatovsky I. V., Strutynska N.Y., Baumer V.N., Shishkin O. V., Slobodyanik N.S. The Whitlockite-Related Phosphate $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$ // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2007. Vol. 63. P. i180–i181.
84. Golubev V.N., Viting B.N., Dogadin O.B., Lazoryak B.I. $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Al, Fe, Cr, Ga, Sc, Sb, In}$) Binary Phosphates // *Zhurnal Neorg. Khimii*. 1990. Vol. 35. P. 3037–3041.
85. Lazoryak B.I., Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebenev V. V., Leonidov I.A., Mitberg E.B., Davydov S.A., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. Ferroelectric Phase Transition in the Whitlockite-Type $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, Crystal Structure of the Paraelectric Phase at 923 K // *Solid State Sci.* 2004. Vol. 6. P. 185–195.
86. Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebenev V. V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Lazoryak B.I. High-Temperature Phase Transition in the Whitlockite-Type Phosphate $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 165. P. 278–288.
87. Dalal J., Dalal M., Devi S., Hooda A., Khatkar A., Taxak V.B., Khatkar S.P. Radiative and Non-Radiative Characteristics of $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ Nano-Phosphor for Solid State Lighting Devices // *J. Lumin.* 2019. P. 216.
88. El Khouri A., Elaamrani M., Della Ventura G., Sodo A., Rizzi R., Rossi M., Capitelli F. Synthesis, Structure Refinement and Vibrational Spectroscopy of New Rare-Earth Tricalcium Phosphates $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb}$) // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 15645–15653.
89. Matraszek A., Szczygiel I. Phase Relationships in the Tricalcium Phosphate-Cerium Phosphate System. Thermal Behavior of Phases Present in the System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. P. 3651–3656.
90. Golubev V.N., Lazoryak B.I. Double Phosphates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{Rare-Earth Element, Y, Bi}$) with the Whitlockite Structure // *Russ. J. Inorg. Mater.* 1991. Vol. 27. P. 480–483.
91. Rizzi R., Capitelli F., Lazoryak B.I., Morozov V.A., Piccinelli F., Altomare A. A Comprehensive Study of $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{Ho}(\text{PO}_4)_7$ Doped β -Tricalcium Phosphates: Ab Initio Crystal Structure Solution, Rietveld Analysis, and Dielectric Properties // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21. P. 2263–2276.

92. Capitelli F., Rossi M., Elkhouri A., Elaatmani M., Corriero N., Sodo A., Ventura G. Della Synthesis, Structural Model and Vibrational Spectroscopy of Lutetium Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ // *J. Rare Earths*. 2018. Vol. 36. P. 1162-1168.
93. Bessière A., Benhamou R.A., Wallez G., Lecointre A., Viana B. Site Occupancy and Mechanisms of Thermally Stimulated Luminescence in $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ (Ln =lanthanide) // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 6641–6649.
94. Paterlini V., El Khouri A., Bettinelli M., Trucchi D.M., Capitelli F. Spectroscopic and Structural Properties of β -Tricalcium Phosphates $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{PO}_4)_7$ (RE = Nd, Gd, Dy) // *Crystals*. 2021. Vol. 11. P. 1269.
95. Orlova A.I., Khaïnakov S.A., Loginova E.E., Oleneva T.A., Granda S.G., Kurazhkovskaya V.S. Calcium Thorium Phosphate (Whitlockite-Type Mineral). Synthesis and Structure Refinement // *Crystallogr. Reports*. 2009. Vol. 54. P. 591–597.
96. Lazoryak B.I., Kotov R.N., Khasanov S.S. Crystal Structure of $\text{Ca}_{19}\text{Ce}(\text{PO}_4)_{14}$ // *Zhurnal Neorg. Khimii*. 1996. Vol. 41. P. 1281.
97. Natarajan V., Seshagiri T.K., Veeraraghavan R., Sastry M.D. Thermally Stimulated Luminescence and Electron Paramagnetic Resonance Studies on Uranium Doped Calcium Phosphate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. Vol. 257. P. 411–416.
98. Corbridge D.E.C. Phosphorus // CRC Press. 2016. ISBN 9781439840894.
99. Mehare C.M., Parauha Y.R., Chopra V., Ray S., Dhoble N.S., Ghanty C., Dhoble S.J. Tailoring the Luminescent Properties of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2:1 \text{ Mol}\% \text{Eu}^{3+}$ Phosphor via Doping of Chloride, Molybdate, Vanadate, Sulfate, and Tungstate Ions // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. Vol. 31. P. 3426–3440.
100. Deng T., Xia Z., Ding H. Effect of $[\text{PO}_4]^{3-}/[\text{VO}_4]^{3-}$ Substitution on the Structure and Luminescence Properties of $\text{Ca}_5[(\text{P},\text{V})\text{O}_4]_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors // *Chem. Phys. Lett.* 2015. Vol. 637. P. 67–70.
101. Zhang Z.Z., Zhang F., Li G.Q., Zhang J., Zhang W.F. Red-Emitting Phosphor Series: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 - 1$) with Improved Luminescence Thermal Stability by Anionic Polyhedron Substitution // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30. P. 8838–8846.
102. Kosmyrna M.B., Mateychenko P.V., Nazarenko B.P., Shekhovtsov A.N., Aksenov S.M., Spassky D.A., Mosunov A.V., Stefanovich S.Y. Novel Laser Crystals in $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ Mixed System // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 708. P. 285–293.
103. Xu W., Zhu G., Zhou X., Wang Y. The Structure, Photoluminescence and Influence of Temperature on Energy Transfer in Co-Doped $\text{Ca}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.75}(\text{PO}_4)_6$ Red-Emission Phosphors // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44. P. 9241–9250.
104. Xu X., Zhao J., Feng H., Gao Z., Guan L., Yang Y., Wang F., Wang D., Li X. Preparation, Luminescence Properties and Electronic Structure of RE ($\text{RE}=\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)-Doped Multi-Color Silico-Phosphate $\text{Ca}_{15}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$ Phosphors // *J. Lumin.* 2020. Vol. 226. P. 1–8.
105. Kotov R.N., Morozov B.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Synthesis and Structure of $\text{Ca}_8\text{CeMg}(\text{PO}_4)_6\text{SiO}_4$ // *Crystallogr. Reports* 1997. Vol. 42. P. 951–957.
106. Ruan F., Deng D., Wu M., Chen B., Wu C., Xu S. Eu^{3+} Doped Self-Activated $\text{Ca}_8\text{ZrMg}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)$ Phosphor with Tunable Luminescence Properties // *Opt. Mater. (Amst)*. 2018. Vol. 79. P. 247–254.

107. Wang N., Li T., Han L., Wang Y., Ci Z., Wang Y., Jiao H. The Fluorescence Self-Healing Mechanism and Temperature-Sensitive Properties of a Multifunctional Phosphosilicate Phosphor // *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 54. P. 6434–6450.
108. Lu M., Zhu C., Chen Z., Shi M., Meng X. Ce³⁺ and Dy³⁺ Doped Ca₃(P_{1-x}B_xO₄)₂ Phosphors for White Light-Emitting Applications // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 775. P. 1044–1051.
109. Cheng K., Zhu W., Weng X., Zhang L., Liu Y., Han C., Xia W. Injectable Tricalcium Phosphate/Calcium Sulfate Granule Enhances Bone Repair by Reversible Setting Reaction // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2021. Vol. 557. P. 151–158.
110. Marraha M., Heughebaert J.C. Preparation et etude physico-chimique d'une serie de phosphosulfates de calcium Ca_{21-x}(PO₄)_{14-2x}(SO₄)_{2x} (0 ≤ x ≤ 1) Presentant la structure de l'orthophosphate tricalcique anhydre β-Ca₃(PO₄)₂ // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1989. Vol. 44. P. 177–192.
111. Khayrutdinova D.R., Goldberg M.A., Antonova O.S., Kroklicheva P.A., Fomin A.S., Obolkina T.O., Konovalov A.A., Akhmedova S.A., Sviridova I.K., Kirsanova V.A., et al. Effects of Heat Treatment on Phase Formation in Cytocompatible Sulphate-Containing Tricalcium Phosphate Materials // *Minerals* 2023. Vol. 13. P. 147.
112. Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba V.I. Strontiowhitlockite, Sr₉Mg(PO₃OH)(PO₄)₆, a New Mineral from the Kovdor Deposit, Kola Peninsula // *Can. Mineral.* 1991. Vol. 29. P. 87–93.
113. Sarver J.F., Hoffman M. V., Hummel F.A. Phase Equilibria and Tin-Activated Luminescence in Strontium Orthophosphate Systems // *J. Electrochem. Soc.* 1961. Vol. 108. P. 1103.
114. Sun W., Li H., Li B., Du J., Hao J., Hu C., Wang Y., Yi X., Pang R., Li C. Energy Transfer and Luminescence Properties of a Green-to-Red Color Tunable Phosphor Sr₈MgY(PO₄)₇:Tb³⁺,Eu³⁺. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30. P. 9421–9428.
115. Huang C.-H., Chiu Y.-C., Yeh Y.-T., Chan T.-S., Chen T.-M. Eu²⁺-Activated Sr₈ZnSc(PO₄)₇: A Novel Near-Ultraviolet Converting Yellow-Emitting Phosphor for White Light-Emitting Diodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Vol. 4. P. 6661–6668.
116. Luo J., Zhou W., Fan J., Sun Z., Zhang X. Composition Modification for Tuning the Luminescent Property in Sr₁₉(Mg,Mn)₂(PO₄)₁₄: Eu²⁺ Phosphors // *J. Lumin.* 2021. Vol. 239. P. 118369.
117. Zhou J., Chen M., Ding J., Zhang J., Chen J., Wu D., Wu Q. Site Occupation Engineering of Activator in a Green Phosphor Sr₃CaLu(PO₄)₇: Eu²⁺ with High Quantum Yield for Solid State Lighting // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 31940–31947.
118. Tang W., Xue H. Preparation of Sr₈Mg_{1-m}Zn_mY(PO₄)₇:Eu²⁺ Solid Solutions and Their Luminescence Properties // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 62230–62236.
119. Zhou W., Fan J., Luo J., Wu J., Zhang R., Zhang J., Pang Q., Zhou L., Zhang T., Zhang X. Novel High-Saturated Red-Emitting Phosphor Sr₉(Mg_{0.5}Mn_{0.5})K(PO₄)₇: Eu²⁺ with Great Quantum Efficiency Enhancement by La³⁺ Codoping for White LED Application // *Mater. Today Chem.* 2023. Vol. 27. P. 101263.
120. Chi F., Dai W., Jiang B., Lou B., Wei X., Li B., Cheng J., Liu S., Yin M. Investigation of the Thermal Quenching of Two Emission Centers in Sr₉MnLi(PO₄)₇:Eu²⁺ Using Time-Resolved Technique // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 15632–15639.
121. Ding X., Wang Y. Novel Orange Light Emitting Phosphor Sr₉(Li, Na, K)Mg(PO₄)₇: Eu²⁺

- Excited by NUV Light for White LEDs // *Acta Mater.* 2016. Vol. 120. P. 281–291.
122. Ma X., Sun S., Ma J. A Novel Orange-Red $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7: \text{Sm}^{3+}$ Phosphors for White Light Emitting Diodes // *Mater. Res. Express* 2019. Vol. 6. P. 116207.
 123. Yu Q., Wang L., Huang P., Shi Q., Tian Y., Cui C. Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu^{2+} -Activated $\text{Sr}_9\text{In}_{1-y}\text{Lu}_y(\text{PO}_4)_7$ Phosphors // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 31. P. 196–201
 124. Kim D., Seo Y.W., Park S.H., Choi B.C., Kim J.H., Jeong J.H. Theoretical Design and Characterization of High Efficient $\text{Sr}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7: \text{Eu}^{2+}$ Phosphors // *Mater. Res. Bull.* 2020. Vol. 127. P. 110856.
 125. Dorozhkin S. V. Calcium Orthophosphates (CaPO_4): Occurrence and Properties // *Prog. Biomater.* 2016. Vol. 5. P. 9–70.
 126. Hudon P., Jung I.-H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ System // *Met. Mater. Trans.* 2015. Vol. 46. P. 494–522.
 127. Fix W., Heymann H., Heinke R. 52, (1969). *J. Amer. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52. P. 346–347.
 128. Wolff D.M.B., Ramalho E.G., Acchar W. Phase Transition Behaviour of Tricalcium Phosphate (TCP) Doped with MgO and TiO_2 as Additives // *Mater. Sci. Forum* 2006. Vol. 530–531. P. 581–586.
 129. Ryu H.-S., Youn H.-J., Sun Hong K., Chang B.-S., Lee C.-K., Chung S.-S. An Improvement in Sintering Property of β -Tricalcium Phosphate by Addition of Calcium Pyrophosphate // *Biomaterials* 2002. Vol. 23. P. 909–914.
 130. Frasnelli M., Sglavo V.M. Effect of Mg^{2+} Doping on Beta–Alpha Phase Transition in Tricalcium Phosphate (TCP) Bioceramics // *Acta Biomater.* 2016. Vol. 33. P. 283–289.
 131. Monma H., Goto M. Behavior of the .ALPHA...LAR..RAR...BETA. Phase Transformation in Tricalcium Phosphate // *J. Ceram. Assoc. Japan.* 1983. Vol. 91. P. 473–475.
 132. Matsumoto N., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y. Thermal Stability of β -Tricalcium Phosphate Doped with Monovalent Metal Ions // *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. P. 1889–1894.
 133. Gomes S., Nedelec J.-M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G. Unexpected Mechanism of Zn^{2+} Insertion in Calcium Phosphate Bioceramics // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3072–3085.
 134. Carbajal L., Caballero A., Sainz M.A. Design and Processing of ZnO Doped Tricalcium Phosphate Based Materials: Influence of β/α Polymorph Phase Assemblage on Microstructural Evolution // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 569–577.
 135. Sinusaite L., Kareiva A., Zarkov A. Thermally Induced Crystallization and Phase Evolution of Amorphous Calcium Phosphate Substituted with Divalent Cations Having Different Sizes // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21. P. 1242–1248.
 136. Bueno S., Berger M.H., Moreno R., Baudín C. Fracture Behaviour of Microcrack-Free Alumina–Aluminium Titanate Ceramics with Second Phase Nanoparticles at Alumina Grain Boundaries // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 1961–1971.
 137. Mathew M., Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E. The Crystal Structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. Vol. 33. P. 1325–1333.

138. Wang L., Nancollas G.H. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 4628–4669.
139. Carrodegua R.G., De Aza S. α -Tricalcium Phosphate: Synthesis, Properties and Biomedical Applications // *Acta Biomater.* 2011. Vol. 7. P. 3536–3546.
140. Yashima M., Sakai A. High-Temperature Neutron Powder Diffraction Study of the Structural Phase Transition between α and A' Phases in Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 372. P. 779–783.
141. Teterskii A.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Dielectric and Nonlinear Optical Properties of the $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{Ln}$) Phosphates. *Russ // J. Inorg. Chem* 2005. Vol. 50. P. 986–989.
142. Тетерский А.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И., Русаков Д.А. Витлокитоподобные Твердые Растворы $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($x= 1$ и 1.5 , $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$, $R = \text{PЗЭ}, \text{Y}$) // *Журнал неорганической химии.* 2007. Vol. 52. P. 1–7.
143. Dorbakov N.G., Grebenev V.V., Titkov V.V., Zhukovskaya E.S., Stefanovich S.Y., Baryshnikova O.V., Deyneko D.V., Morozov V.A., Belik A.A., Lazoryak B.I. Influence of Magnesium on Dielectric Properties of $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 4011–4022.
144. Нефедов С.А. Основы Просвечивающей Электронной Микроскопии. Самара: Из-во Самарский университет. 2004. 244 с.
145. Смоленский Г.А. Новые Сегнетоэлектрики и Анти сегнетоэлектрики // *Успехи физ. наук.* 1957. Т. 62. С. 41–69.
146. Xue W., Zhai S., Xu S. Photoluminescence Properties of $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ Prepared under High-Pressure and High-Temperature Conditions // *Opt. Mater. (Amst).* 2015. Vol. 45. P. 219–223.
147. Sugiyama K., Tokonami M. Structure and Crystal Chemistry of a Dense Polymorph of Tricalcium Phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: A Host to Accommodate Large Lithophile Elements in the Earth's Mantle // *Phys. Chem. Miner.* 1987. Vol. 15. P. 125–130.
148. Skelton R., Walker A.M. Ab Initio Crystal Structure and Elasticity of Tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, with Implications for Trace Element Partitioning in the Lower Mantle // *Contrib. to Mineral. Petrol.* 2017. Vol. 172. P. 1–12.
149. Ivanov A. V., Yaroshevskiy A.A., Ivanova M.A. Meteorites Minerals // *Геохимия.* 2019. Vol. 64. P. 869–932.
150. Nakamura S., Fasol G. The Blue Laser Diodes: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers. Berlin: Springer. 1997. 343 p.
151. Wang L., Xie R.J., Suehiro T., Takeda T., Hirosaki N. Down-Conversion Nitride Materials for Solid State Lighting: Recent Advances and Perspectives // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 1951–2009.
152. Dobrowolski R., Mierzwa J. Investigation of Activator (Mn, Sb) Speciation in Phosphors for Fluorescent Lamps // *Mater. Chem. Phys.* 1993. Vol. 34. P. 270–273.
153. Shinde K.N., Dhoble S.J., Swart H.C., Park K. Basic Mechanisms of Photoluminescence // *In.* 2012. P. 41–59.
154. Пустоваров В.А. Люминесценция Твердых Тел. Екатеринбург: Издательство Уральского университета. 2017. 128 с.

155. Binnemans K. Interpretation of Europium(III) Spectra // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 295. P. 1–45.
156. Struck C.W., Fonger W.H. Role of the Charge-Transfer States in Feeding and Thermally Emptying the 5D States of Eu^{+3} in Yttrium and Lanthanum Oxysulfides // *J. Lumin.* 1970. Vol. 1–2. P. 456–469.
157. Fonger W.H., Struck C.W. Eu^{+3} 5D Resonance Quenching to the Charge-Transfer States in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, and LaOCl // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52. P. 6364–6372.
158. Zhang Z.W., Ren Y.J., Liu L., Zhang J.P., Peng Y.S. Synthesis and Luminescence of Eu^{3+} -Doped in Triple Phosphate $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7$ with Whitlockite Structure // *Luminescence* 2015. P. 30.
159. Ding X., Li Z., Xia D. New Whitlockite-Type Structure Material $\text{Sr}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ and Its Eu^{2+} Doped Green Emission Properties under NUV Light // *J. Lumin.* 2020. Vol. 221. P. 117114.
160. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si // *Mater. Res. Bull.* 1968. Vol. 3. P. 37–46.
161. Zanatta A.R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 11225.
162. Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers // *J. Opt. Soc. Am.* 1954. Vol. 44. P. 330.
163. Lecointre A., Bessire A., Viana B., Aït Benhamou R., Gourier D. Thermally Stimulated Luminescence of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$) // In *Proceedings of the Radiation Measurements*. 2010. Vol. 45. P. 273–276.
164. Kato T., Nakauchi D., Kawaguchi N., Yanagida T. Optical and X-Ray-Induced Luminescence Properties of Calcium Phosphate of Transparent Ceramic Form // *Sensors Mater.* 2020. Vol. 32. P. 1411–1417.
165. Liu X., Xu Z., Chen C., Tian D., Yang L., Luo X., Al Kheraif A.A., Lin J. Carbon Quantum Dot-Sensitized and Tunable Luminescence of $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) Nanocrystalline Phosphors with Abundant Colors via a Sol–Gel Process // *J. Mater. Chem. C* 2019. Vol. 7. P. 2361–2375.
166. Qiu J., Li Y., Jia Y. Characterization and Simulation. In *Persistent Phosphors* // Elsevier. 2021. pp. 93–125.
167. Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. Термолюминесценция Как Средство Научного Исследования // *Uspekhi Fiz. Nauk* 1953. Vol. 51. P. 271–286.
168. Madhukumar K., Varma H.K., Komath M., Elias T.S., Padmanabhan V., Nair C.M.K. Photoluminescence and Thermoluminescence Properties of Tricalcium Phosphate Phosphors Doped with Dysprosium and Europium // *Bull. Mater. Sci.* 2007. Vol. 30. P. 527–534.
169. Wei D., Yang X., Liu Y., Seo, H.J. Abnormal Reduction and Luminescence Properties of Sm^{2+} -Doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ Prepared by Solution Combustion Synthesis // *J. Lumin.* 2022. Vol. 241. P. 118514.
170. Ronda C.R. *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim: Darmstadt. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. ISBN 978-3527314027.
171. Van Uitert L.G. An Empirical Relation Fitting the Position in Energy of the Lower D-Band Edge for Eu^{2+} or Ce^{3+} in Various Compounds // *J. Lumin.* 1984. Vol. 29. P. 1–9.

172. Гайдук М. И., Золин В. Ф. Л.С.Г. Спектры Люминесценции Европия. Москва. 1974. 195 с.
173. Zeeman P. The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance. *Nature*. 1897. Vol. 55. P. 347–347.
174. Dieke G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Interscience. 1968. 401 p.
175. Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3 // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 3443–3457.
176. Werts M.H.V. Making Sense of Lanthanide Luminescence // *Sci. Prog.* 2005. Vol. 88. P. 101–131.
177. Борщевский А.Я. Строение Атомных Частиц. Многоэлектронные Атомы. Москва: Химический факультет МГУ. 2010. 80 с.
178. Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz // *Ann. Phys.* 1948. Vol. 437. P. 55–75.
179. Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 836–850.
180. Blasse G. Energy Transfer in Oxidic Phosphors // *Phys. Lett. A* 1968. Vol. 28. P. 444–445.
181. Dexter D.L., Schulman J.H. Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22. P. 1063–1070.
182. Wang C., Jiang J., Xin S., Shi Y., Zhu G. Color-Tunable Luminescence and Energy Transfer Properties of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Co-Doped $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor for Light-Emitting Diodes // *J. Lumin.* 2019. Vol. 214. P. 116521.
183. Li L., Dou M., Yan Y., Li Y., Ling F., Jiang S., Xiang G., Liu J., Zhou X. Insight into Energy Transfer, Color Tuning, and White Emission in Tm^{3+} and Dy^{3+} Codoped $\text{Ca}_8\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7$ Phosphors // *Opt. Mater. (Amst)*. 2020. Vol. 102. P. 109808.
184. Li L., Tang X., Wu Z., Zheng Y., Jiang S., Tang X., Xiang G., Zhou X. Simultaneously Tuning Emission Color and Realizing Optical Thermometry via Efficient $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ Energy Transfer in Whitlockite-Type Phosphate Multifunctional Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 780. P. 266–275.
185. Li Y., Zhou Y., Li X., Wu H., Zhao L., Wang W. Energy Transfer and the Anti-Thermal Quenching Behavior of $\text{Sr}_8\text{MgCe}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ for Temperature Sensing. *Spectrochim // Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2021. Vol. 252. P. 119548.
186. Cao R., Liang R., Li L., Liu R., Chen T., Lan B., Liu Y., Wang J., Liao C. Luminescence Properties, Tunable Emission and Energy Transfer of $\text{Ca}_9\text{MgLi}(\text{PO}_4)_7:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Phosphor // *J. Lumin.* 2022. Vol. 25. P. 119397.
187. Tumram P., Sahare P.D., Moharil S. V. Energy Transfer Studies in $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ // *Optik (Stuttg)*. 2018. Vol. 168. P. 92–100.
188. Sun J., Zhang X., Xia Z., Du H. Synthesis and Luminescence Properties of Novel $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ Phosphor // *Mater. Res. Bull.* 2011. Vol. 46. P. 2179–2182.
189. Li Y., Qi S., Li P., Wang Z. Research Progress of Mn Doped Phosphors // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 38318–38334.

190. Yuan Y., Lin H., Cao J., Guo Q., Xu F., Liao L., Mei L. A Novel Blue-Purple Ce³⁺ Doped Whitlockite Phosphor: Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence Properties // *J. Rare Earths* 2021. Vol. 39. P. 621–626.
191. Xie M. Structure, Site Occupancies, and Luminescence Properties of Ca₁₀M(PO₄)₇: Ce³⁺ (M = Li, Na, K) Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 775. P. 1129–1135.
192. Xu M., Fan C., Yang C., Song K., Hussain F., Sheng W., Wu J., Wang H., Su W., Huang Q., et al. Lattices Selective Occupation, Optical Spectra Regulation, and Photoluminescence Properties of Eu²⁺ Activated Ca₉La(PO₄)₇ Phosphor // *J. Lumin.* 2021. Vol. 237. P. 118197.
193. Wang C., Lv Q., Ma J., Li Y., Shao B., Zhao X., Zhu G. A Novel Single-Phased White Light Emitting Phosphor with Single Eu²⁺ Doped Whitlockite Structure // *Adv. Powder Technol.* 2022. Vol. 33. P. 103394.
194. Mi R., Liu Y., Mei L., Huang Z., Fang M., Wu X., Min X. Multi-Site Occupancies and Dependent Photoluminescence of Ca₉Mg_{1.5}(PO₄)₇:Eu²⁺ Phosphors: A Bifunctional Platform for Optical Thermometer and Plant Growth Lighting // *J. Rare Earths* 2023. Vol. 41. P. 1503–1511.
195. Xie M., Wang J., Ruan W. Multi-Site Tunable Emission of Eu²⁺ Ions in Ca₁₀Na(PO₄)₇ Host // *J. Lumin.* 2020. Vol. 218. P. 116848.
196. Yu H., Deng D., Li Y., Xu S., Li Y., Yu C., Ding Y., Lu H., Yin H., Nie Q. Electronic Structure and Photoluminescence Properties of Yellow-Emitting Ca₁₀Na(PO₄)₇: Eu²⁺ Phosphor for White Light-Emitting Diodes // *J. Lumin.* 2013. Vol. 143. P. 132–136.
197. Zhang D., Zheng B., Zheng Z., Li L., Yang Q., Song Y., Zou B., Zou H. Multifunctional Ca₉NaZn_{1-y}Mg_y(PO₄)₇:Eu²⁺ Phosphor for Full-Spectrum Lighting, Optical Thermometry and Pressure Sensor Applications // *Chem. Eng. J.* 2022. P. 431.
198. Jia Y., Li H., Zhao R., Sun W., Su Q., Pang R., Li C. Luminescence Properties of a New Bluish Green Long-Lasting Phosphorescence Phosphor Ca₉Bi(PO₄)₇:Eu²⁺,Dy³⁺ // *Opt. Mater. (Amst).* 2014. Vol. 36. P. 1811–1816.
199. Ruan W., Zhou K., Lv H., Yang Z., Xie M. Tuning of Photoluminescence by Mixing Valence of Eu²⁺/Eu³⁺ in Ca₉Ln(PO₄)₇ (Ln = Y, La) Phosphor for UV Light-Emitting Diodes // *Opt. Mater. (Amst).* 2023. Vol. 142. P. 114070.
200. Siwach A., Kumar D. Structural and Optical Behavior of Nano-Scaled Luminous Green-Emitting Ca₉Y(PO₄)₇:Tb³⁺ Phosphor for Competent Lighting Devices // *Chem. Phys. Lett.* 2021. Vol. 772. P. 2–10.
201. Dahiya H., Dalal M., Singh A., Siwach A., Dahiya M., Nain S., Taxak V.B., Khatkar S.P., Kumar D. Spectroscopic Characteristics of Eu³⁺-Activated Ca₉Y(PO₄)₇ Nanophosphors in Judd–Ofelt Framework // *Solid State Sci.* 2020. Vol. 108. P. 106341.
202. Wang B., Lin Y., Ju H. Luminescence Properties of Red-Emitting Ca₉Y(PO₄)₇: Eu³⁺ Phosphor for NUV White-LEDs // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 584. P. 167–170.
203. Liu Q., Liu Y., Yang Z., Li X., Han Y. UV-Excited Red-Emitting Phosphor Eu³⁺-Activated Ca₉Y(PO₄)₇ // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. Vol. 87. P. 190–193.
204. Zhuang Y., Wang D., Yang Z. Upconversion Luminescence and Optical Thermometry Based on Non-Thermally-Coupled Levels of Ca₉Y(PO₄)₇: Tm³⁺, Yb³⁺ Phosphor // *Opt. Mater. (Amst).* 2022. Vol. 126. P. 112167.

205. Pażik R., Zawisza K., Watras A., Maleszka-Bagińska K., Boutinaud P., Mahiou R., Dereń P.J. Thermal Quenching Mechanisms of the Eu^{3+} Luminescence in $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ Obtained by Citric Route // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 337–342.
206. Jakhar K., Dalal M., Kumar V., Mukherjee M., Agarwal A., Sharma D., Sharma M.K., Om H. Ab-Initio DFT Calculations and Experimental Investigations into Optoelectronic and Structural Properties of $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ Orange Phosphor // *J. Mol. Struct.* 2023. P. 1281.
207. Watras A., Carrasco I., Pażik R., Wiglusz R.J., Piccinelli F., Bettinelli M., Deren P.J. Structural and Spectroscopic Features of $\text{Ca}_9M(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) Whitlockites Doped with Pr^{3+} Ions // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 672. P. 45–51.
208. Wu H., Li H., Jiang L., Pang R., Zhang S., Li D., Liu G., Li C., Feng J., Zhang H. Synthesis, Structure and Optical Properties of Novel Thermally Robust Dy^{3+} -Doped $\text{Ca}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ Phosphors for NUV-Excited White LEDs // *J. Rare Earths* 2020. Vol. 39. P. 277–283.
209. Zhang J., Ma C., Chen G., Zhai Z., Zhang Y. Quantum Cutting in Tm^{3+} -Activated $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$ Phosphors and Effect of Tm^{3+} Concentration on Emission Spectra // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 890. P. 161808.
210. Zhang Z.W., Liu L., Liu R., Zhang X.Y., Peng X.G., Wang C.H., Wang D.J. High-Brightness Eu^{3+} -Doped $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$ Red Phosphor for NUV Light-Emitting Diodes Application // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 167. P. 250–253.
211. Dalal J., Dalal M., Devi S., Devi R., Hooda A., Khatkar A., Taxak V.B., Khatkar S.P. Structural Analysis and Judd-Ofelt Parameterization of $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ Nanophosphor for Solid-State Illumination // *J. Lumin.* 2019. Vol. 210. P. 293–302.
212. Zhang Z.W., Liu L., Song S.T., Zhang J.P., Wang D.J. A Novel Red-Emitting Phosphor $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ for near Ultraviolet White Light-Emitting Diodes // *Curr. Appl. Phys.* 2015. Vol. 15. P. 248–252.
213. Siwach A., Kumar D. Structural and Spectroscopic Investigation of a Novel Orange-Red $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ Nano-Scaled Phosphor // *Solid State Sci.* 2021. Vol. 114. P. 106528.
214. Zhang Z.W., Song A.J., Yue Y., Zhong H., Zhang X.Y., Ma M.Z., Liu R.P. White Light Emission from $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ Single-Phase Phosphors for Light-Emitting Diodes // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 650. P. 410–414.
215. Hou Y., Chen W., Xia J., Liu B., Peng L., Wang J., Qiang Q. Synthesis and Luminescence Characteristic of Whitlockite-Type $\text{AgCa}_{10}(\text{PO}_4)_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}$) Phosphors // *Opt. Laser Technol.* 2020. Vol. 125. P. 106042.
216. Song E., Zhao W., Zhou G., Dou X., Yi C., Zhou M. Luminescence Properties of Red Phosphors $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ // *J. Rare Earths* 2011. Vol. 29. P. 440–443.
217. Dou X., Zhao W., Song E., Zhou G., Yi C., Zhou M. Photoluminescence Characterization of $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ Red-Emitting Phosphor // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. Vol. 78. P. 821–825.
218. Zhang J., Wang Y., Wen Y., Zhang F., Liu B. A Potential Eu^{3+} -Activated $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ Red Phosphor for White Light-Emitting Diodes // *Mater. Res. Bull.* 2011. Vol. 46. P. 2554–2559.
219. Golim O.P., Huang S., Yin L., Yang T., Zhou H., Gao W., Söhnle T., Cao P. Synthesis, Neutron Diffraction and Photoluminescence Properties of a Whitlockite Structured $\text{Ca}_9\text{MgLi}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ Phosphor // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 27476–27483.

220. Cao L., Liu J., Wu Z.-C., Kuang S.-P. Study on the Photoluminescence Properties of a Color-Tunable $\text{Ca}_9\text{ZnK}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor // *Optik (Stuttg)*. 2016. Vol. 127. P. 4039–4042.
221. Wang S., Han Y., Shi L., Tong Y., Zhao Q., Zhang J., Mao Z., Mu Z., Zhang Z., Niu S. A New Strategy to the Phosphors for Plant Growth LEDs: Far Red Emission from the $\text{Ca}_9\text{MY}_{0.667}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$): Eu^{3+} Phosphors Due to the $\text{Eu}^{3+}: ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Transition // *J. Lumin.* 2020. Vol. 225. P. 117404.
222. Han Y., Wang S., Liu H., Shi L., Liu S., Zhang Y., Liu C., Shi X., Wang Q., Mu Z., et al. A Novel Promising Red Phosphor $\text{Ca}_9\text{LiBi}_{0.667}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ with Excellent Responsiveness to Phytochrome PFR for the Indoor Plant Cultivation // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1210. P. 127998.
223. Liu S., Liu S., Wang J., Sun P., Zhong Y., Jeong J.H., Deng B., Yu R. Preparation and Investigation of Dy^{3+} -Doped $\text{Ca}_9\text{LiGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7$ Single-Phase Full-Color Phosphor // *Mater. Res. Bull.* 2018. Vol. 108. P. 275–280.
224. Zhang Z. wei, Wang L. jiang, Chu X. juan, Zhang P., Cao Y. jie, Xi Y. ru, Chen W. guang, Wang D. jun High-Brightness $\text{Ca}_9\text{NaGd}_{0.667(1-x)}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ red Phosphor for NUV Light-Emitting Diodes Application // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 695. P. 3220–3224.
225. Deng B., Chen J., Zhou C. song, Liu H. Blue-Emitting Tm^{3+} -Doped $\text{Ca}_9\text{NaGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor with Excellent Thermal Stability // *Optik (Stuttg)*. 2020. Vol. 202. P. 163658.
226. Guo Y., Heum Park S., Kee Moon B., Hyun Jeong J., Hwan Kim J. $\text{Ca}_9\text{Na}_{1/3}\text{M}_{2(1-y)/3}(\text{PO}_4)_7:2x/3\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Gd}, \text{Y}$): A Promising Red-Emitting Phosphor without Concentration Quenching for Optical Display Applications // *J. Lumin.* 2018. Vol. 194. P. 346–352.
227. Xie F., Xu D., Wu Z., Molokeyev M.S., Milićević B., Li H., Shi J. Improving Thermal Stability of Novel Single-Component White-Light Emitting Phosphor $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ by Back-Energy-Transfer // *J. Lumin.* 2020. Vol. 227. P. 117516.
228. Xie F., Dong Z., Wen D., Yan J., Shi J., Shi J., Wu M. A Novel Pure Red Phosphor $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ for near Ultraviolet White Light-Emitting Diodes // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 9610–9614.
229. Huang Y., Jiang C., Cao Y., Shi L., Seo H.J. Luminescence and Microstructures of Eu^{3+} -Doped in Triple Phosphate $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ ($i = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) with Whitlockite Structure // *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. P. 793–798.
230. Mou R., Jiang P., Cong R., Yang T. Structure and Composition-Dependent Photoluminescence for $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$) // *J. Solid State Chem.* 2021. Vol. 298. P. 3–8.
231. Zhang Z.W., Song A.J.J., Ma M.Z., Zhang X.Y., Yue Y., Liu R.P. A Novel White Emission in $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ Single-Phase Full-Color Phosphor // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 601. P. 231–233.
232. Yu X., Yang P., Kang W., Song R., Zheng Y., Mi X. Color-Tunable Luminescence and Energy Transfer Properties of $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Phosphor via Hydrothermal Synthesis // *J. Lumin.* 2022. Vol. 241. P. 118478.
233. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-Ray Powder Diffraction // *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 447–452.

234. Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Petricek V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // *Zeitschrift für Krist.* 2014. Vol. 229. P. 345–352.
235. Scherrer P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen // *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* 1918. Vol. 2. P. 98–100.
236. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // *Acta Crystallogr.* 1967. Vol. 22. P. 151–152.
237. Brandenburg K. DIAMOND, Version 2.1c. Crystal Impact 627 GbR: Bonn, Germany. 1999.
238. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
239. Cummings H. V. Physical and Biological Properties of Cobalt- and Copper-Doped Calcium Phosphates As Bone Substitute Materials // *Skripsi* 2019.
240. Hurle K., Oliveira J.M., Reis R.L., Pina S., Goetz-Neunhoeffler F. Ion-Doped Brushite Cements for Bone Regeneration // *Acta Biomater.* 2021. Vol. 123. P. 51–71.
241. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Abdu Y.A., Ball N.A., Ramik R.A., Tait K.T. Wopmayite, Ideally $\text{Ca}_6\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_3(\text{PO}_3\text{O}_h)_4$, A New Phosphate Mineral From The Tanco Mine, Bernic Lake, Manitoba: Description And Crystal Structure // *Can. Mineral.* 2013. Vol. 51. P. 93–106.
242. Mayer I., Gdalya S., Burghaus O., Reinen D. A Spectroscopic and Structural Study of $M(3d)^{2+}$ -Doped β -Tricalcium Phosphate - the Binding Properties of Ni^{2+} and Cu^{2+} in the Pseudo-Octahedral $\text{Ca}(5)\text{O}_6$ Host-Sites // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 2009. Vol. 635. P. 2039–2045.
243. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination-Geometry Structural Pathways in Cu^{2+} Oxysalt Minerals // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 889–905.
244. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Bond-Length Distributions for Ions Bonded to Oxygen: Results for the Transition Metals and Quantification of the Factors Underlying Bond-Length Variation in Inorganic Solids // *IUCrJ* 2020. Vol. 7. P. 581–629.
245. Romdhane S.S., Bacquet G., Bonel G. Etude Des Phases β et Haute Pression Du Phosphate Tricalcique Par La RPE de l'ion Cu^{2+} // *J. Solid State Chem.* 1981. Vol. 40. P. 34–41.
246. Calcium Nickel Orthophosphate: Crystal Structure of $\text{Ca}_{8.5}\text{Ni}_{9.5}(\text{PO}_4)_{12}$ // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 1995. Vol. 210. P. 838–842.
247. Junaid Bushiri M., Antony C.J., Aatiq A. Raman and FTIR Studies of the Structural Aspects of Nasicon-Type Crystals, $A\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ [$A=\text{Ca}, \text{Cd}$] // *J. Phys. Chem. Solids* 2008. Vol. 69. P. 1985–1989.
248. Antony C.J., Aatiq A., Panicker C.Y., Bushiri M.J., Varghese H.T., Manojkumar T.K. FT-IR and FT-Raman Study of Nasicon Type Phosphates, $A\text{SnFe}(\text{PO}_4)_3$ [$A=\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Cd}$] // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. Vol. 78. P. 415–419.
249. Bogdanoviciene I., Beganskiene A., Tõnsuaadu K., Glaser J., Meyer H.-J., Kareiva A. Calcium Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Ceramics Prepared by Aqueous Sol-Gel Processing // *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41. P. 1754–1762.
250. Szyszka K., Rewak-Soroczynska J., Dorotkiewicz-Jach A., Ledwa K.A., Piecuch A., Giersig M., Drulis-Kawa Z., Wiglusz R.J. Structural Modification of Nanohydroxyapatite

- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Related to Eu^{3+} and Sr^{2+} Ions Doping and Its Spectroscopic and Antimicrobial Properties // *J. Inorg. Biochem.* 2020. Vol. 203. P. 110884.
251. Cornilsen B.C., Condrate R.A. The Vibrational Spectra of $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. Vol. 41. P. 602–605.
 252. Lazoryak B.I., Baryshnikova O. V., Stefanovich S.Y., Malakho A.P., Morozov V.A., Belik A.A., Leonidov I.A., Leonidova O.N., Van Tendeloo G. Ferroelectric and Ionic-Conductive Properties of Nonlinear-Optical Vanadate, $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 3003–3010.
 253. Baryshnikova O. V., Malakho A.P., Kobyletskii K.K., Fursina A.A., Leonidova O.N., Morozov V.A., Leonidov I.A., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Ferroelectric Solid Solutions in the $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BiVO}_4$ System // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 50. P. 823–832.
 254. Stefanovich S.Y., Belik A.A., Azuma M., Tákano M., Baryshnikova O. V., Morozov V.A., Lazoryak B.I., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. Antiferroelectric Phase Transition in $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. Vol. 70. P. 1–4.
 255. Teterskii A.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., Rusakov D.A. Whitlockite Solid Solutions $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 1, 1.5$, $\text{M} = \text{Mg, Zn, Cd}$, $\text{R} = \text{Ln, Y}$) with Antiferroelectric Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. P. 308–314.
 256. Тетерский А.В. Диэлектрические свойства сложнозамещенных фосфатов и силикофосфатов в структурных семействах витлокита и апатита: дисс. канд. хим. наук: 02.00.01 / Тетерский Андрей Викторович. М., 2005. 163 с.
 257. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D. V., Savon A.E., Baryshnikova O. V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Y., et al. 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. Vol. 699. P. 928–937.
 258. Belik A.A. Crystal Structures of Double Vanadates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. IV. $\text{R} = \text{Er, Tm, Yb, and Lu}$ // *Crystallogr. Reports.* 2000. Vol. 45. P. 896.
 259. Vegard L. Die Konstitution Der Mischkristalle Und Die Raumfüllung Der Atome // *Zeitschrift für Phys.* 1921. Vol. 5. P. 17–26.
 260. Lazoryak B.I., Zhukovskaya E.S., Baryshnikova O. V., Belik A.A., Leonidova O.N., Deyneko D. V., Savon A.E., Dorbakov N.G., Morozov V.A. Luminescence, Structure and Antiferroelectric-Type Phase Transition in $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ // *Mater. Res. Bull.* 2018. Vol. 104. P. 20–26.
 261. Benhamou R.A., Bessière A., Wallez G., Viana B., Elaammani M., Daoud M., Zegzouti A. New Insight in the Structure–Luminescence Relationships of $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 2319–2325.
 262. Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H.J. Luminescence Properties and Site Occupations of Eu^{3+} Ions Doped in Double Phosphates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{Al, Lu}$) // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 4669–4678.
 263. Jiang H.X., Lü S.C. Intense Red Emission and Two-Way Energy Transfer in Sm^{3+} , Eu^{3+} Co-Doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ Phosphors // *Mater. Res. Bull.* 2019. Vol. 111. P. 140–145.
 264. Dobrowolska A., Karsu E.C., Bos A.J.J., Dorenbos P. Spectroscopy, Thermoluminescence and Afterglow Studies of $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Eu, Tb, Dy}$) // *J. Lumin.* 2015. Vol. 160. P. 321–327.

265. Baklanova Y. V., Lipina O.A., Enyashin A.N., Baklanova I. V., Tyutyunnik A.P., Surat L.L., Chufarov A.Y., Zubkov V.G. Electronic Structure and Optical Properties of $ALa_9-Eu(GeO_4)_6O_2$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, La_{1/3}, x = 0, 0.07$) // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 727. P. 390–397.
266. Binnemans K., Görrler-Walrand C. Crystal Field Analysis of $EuCl_{3.6}H_2O$ // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 250. P. 326–331.
267. Karbowski M., Mondry A. Electronic Energy-Level Structure of $4f_6$ Configuration in Europium(III) Triacetate Tetrahydrate // *Chem. Phys.* 2008. Vol. 354. P. 86–93.
268. Verstegen J.M.P.J., Radielović D., Vrenken L.E. A New Generation of “Deluxe” Fluorescent Lamps, Combining an Efficacy of 80 Lumens/W or More with a Color Rendering Index of Approximately 85 // *J. Electrochem. Soc.* 1974. Vol. 121. P. 1627.
269. de Sousa Filho P.C., Serra O.A. Tripolyphosphate as Precursor for $REPO_4:Eu^{3+}$ ($RE = Y, La, Gd$) by a Polymeric Method // *J. Fluoresc.* 2008. Vol. 18. P. 329–337.
270. Ghosh P., Kar A., Patra A. Structural and Photoluminescence Properties of Doped and Core-Shell $LaPO_4:Eu^{3+}$ Nanocrystals // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 113506.
271. Tukia M., Hölsä J., Lastusaari M., Niittykoski J. Eu^{3+} Doped Rare Earth Orthoborates, RBO_3 ($R=Y, La$ and Gd), Obtained by Combustion Synthesis // *Opt. Mater. (Amst.)* 2005. Vol. 27. P. 1516–1522.
272. Wang Z., Liang H., Gong M., Su Q. Luminescence Investigation of Eu^{3+} Activated Double Molybdates Red Phosphors with Scheelite Structure // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 432. P. 308–312.
273. van der Voort D., Blasse G. Luminescence of $CaSO_4:Bi^{3+}$, a Small-Offset Case // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 99. P. 404–408.
274. Van der Voort D., Blasse G. Luminescence of the Europium(3+) Ion in Zirconium(4+) Compounds // *Chem. Mater.* 1991. Vol. 3. P. 1041–1045.
275. Judd B.R. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44. P. 839–840.
276. Yu L., Li D., Yue M., Yao J., Lu S. Dependence of Morphology and Photoluminescent Properties of $GdPO_4:Eu^{3+}$ Nanostructures on Synthesis Condition // *Chem. Phys.* 2006. Vol. 326. P. 478–482.
277. Rambabu U., Buddhudu S. Optical Properties of $LnPO_4:Eu^{3+}$ ($Ln=Y, La$ and Gd) Powder Phosphors // *Opt. Mater. (Amst.)* 2001. Vol. 17. P. 401–408.
278. Ferreira R.A.S., Nobre S.S., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. A Theoretical Interpretation of the Abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ Intensity Based on the Eu^{3+} Local Coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ Polyoxometalate // *J. Lumin.* 2006. Vol. 121. P. 561–567.
279. Du F., Zhu R., Huang Y., Tao Y., Jin Seo H. Luminescence and Microstructures of Eu^{3+} -Doped $Ca_9LiGd_{2/3}(PO_4)_7$ // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40. P. 11433.
280. Ferhi M., Horchani-Naifer K., Férid M. Spectroscopic Properties of Eu^{3+} -Doped $KLa(PO_3)_4$ and $LiLa(PO_3)_4$ Powders // *Opt. Mater. (Amst.)* 2011. Vol. 34. P. 12–18.
281. Som S., Das S., Dutta S., Visser H.G., Pandey M.K., Kumar P., Dubey R.K., Sharma S.K. Synthesis of Strong Red Emitting $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor by Potential Chemical Routes: Comparative Investigations on the Structural Evolutions, Photometric Properties and Judd–

- Ofelt Analysis // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 70887–70898.
282. Xu Z., Kang X., Li C., Hou Z., Zhang C., Yang D., Li G., Lin J. Ln^{3+} ($Ln = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm},$ and Er) Ion-Doped YVO_4 Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 6706–6715.
 283. Cui C., Jiang G., Huang P., Wang L., Liu D. Synthesis and Characterization of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ Nanotubes via Hydrothermal Method // *J. Lumin.* 2014. Vol. 145. P. 665–668.
 284. Tanner P.A., Pan Z., Rakov N., Maciel G.S. Luminescence of Eu^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 424. P. 347–349.
 285. Görrler-Walrand C., Binnemans K. Chapter 155 Rationalization of Crystal-Field Parametrization // *In.* 1996. P. 121–283.
 286. Porcher P., Caro P. Influence of J-Mixing on the Phenomenological Interpretation of the Eu^{3+} Ion Spectroscopic Properties // *J. Lumin.* 1980. Vol. 21. P. 207–216.
 287. Malta O.L. Lanthanide $f \leftrightarrow f$ Transitions Hypersensitive to the Environment // *Mol. Phys.* 1981. Vol. 42. P. 65–72.
 288. Chen X.Y., Liu G.K. The Standard and Anomalous Crystal-Field Spectra of Eu^{3+} // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 419–428.
 289. Jilavenkatesa A., Condrate R.A. The Infrared and Raman Spectra of β - and α -Tricalcium Phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) // *Spectrosc. Lett.* 1998. Vol. 31. P. 1619–1634.
 290. Yu M., Lin J., Wang Z., Fu J., Wang S., Zhang H.J., Han Y.C. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $\text{YVO}_4:A$ ($A = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) Phosphor Films via Sol–Gel Soft Lithography // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 2224–2231.
 291. Blasse G., Grabmaier B.C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. 1994. ISBN 978-3-540-58019-5.
 292. Tuan D.C., Olazcuaga R., Guillen F., Garcia A., Moine B., Fouassier C. Luminescent Properties of Eu^{3+} -Doped Yttrium or Gadolinium Phosphates // *J. Phys. IV* 2005. Vol. 123. P. 259–263.
 293. Moret E., Bünzli J.-C.G., Schenk K.J. Structural and Luminescence Study of Europium and Terbium Nitrate Hexahydrates // *Inorganica Chim. Acta* 1990. Vol. 178. P. 83–88.
 294. Jørgensen C.K. *Optical Properties of Ions in Crystals*. New York: Int. J. Quantum Chem. 1968. Vol. 2. P. 935–935.
 295. Zuev M.G., Karpov A.M., Shkvarin A.S. Synthesis and Spectral Characteristics of $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ Polycrystals // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 52–58.
 296. Zhang C., Yang J., Lin C., Li C., Lin J. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $M\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) in Air Condition // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 1673–1678.
 297. Vasin A.A., Zuev M.G., Zabolotskaya E. V., Baklanova I. V., Akashev L.A., Sammigulina R.F. Spectral Characteristics of Germanium Compounds Having Apatite Structure // *J. Lumin.* 2015. Vol. 168. P. 26–37.
 298. Jagannatha Reddy A., Kokila M.K., Nagabhushana H., Shivakumara C., Chakradhar R.P.S., Nagabhushana B.M., Hari Krishna R. Luminescence Studies and EPR Investigation of Solution Combustion Derived Eu Doped ZnO // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 132. P. 305–312.

299. Zhang, Y. Gong, W. Ning, G. Novel Red-Emitting $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor with High Thermal Stability and High Color Purity for Application in White Light-Emitting Diodes // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 10136–10143.
300. Wei B., Liu Z., Xie C., Yang S., Tang W., Gu A., Wong W.-T., Wong K.-L. Fast Synthesis of Red $\text{Li}_3\text{BaSrLn}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors for White LEDs under near-UV Excitation by a Microwave-Assisted Solid State Reaction Method and Photoluminescence Studies // *J. Mater. Chem. C* 2015. Vol. 3. P. 12322–12327.
301. Long S., Hou J., Zhang G., Huang F., Zeng Y. High Quantum Efficiency Red-Emission Tungstate Based Phosphor $\text{Sr}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Mg}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ for WLEDs Application // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 6013–6017.
302. Yin X., Wang Y., Wan D., Huang F., Yao J. Red-Luminescence Enhancement of ZrO_2 -Based Phosphor by Codoping Eu^{3+} and M^{5+} ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) // *Opt. Mater. (Amst)*. 2012. Vol. 34. P. 1353–1356.
303. Wu L., Bai Y., Wu L., Yi H., Kong Y., Zhang Y., Xu J. Sm^{3+} and Eu^{3+} Codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: A Red-Emitting Phosphor with Improved Thermal Stability // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 1146–1153.
304. Sun X.-D., Xiang X.-D. New Phosphor $(\text{Gd}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{O}_3^{-\delta}:\text{Eu}^{3+}$ with High Luminescent Efficiency and Superior Chromaticity // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 525–527.
305. Smet P.F., Parmentier A.B., Poelman D. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158. P. R37.
306. Cozzan C., Brady M.J., O’Dea N., Levin E.E., Nakamura S., DenBaars S.P., Seshadri R. Monolithic Translucent $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for Laser-Driven Solid State Lighting // *AIP Adv.* 2016. P. 6.
307. Dorenbos P. The Eu^{3+} Charge Transfer Energy and the Relation with the Band Gap of Compounds // *J. Lumin.* 2005. Vol. 111. P. 89–104.
308. Blasse G. The Europium(III)-Fluorine Charge-Transfer Transition // *J. Phys. Chem. Solids* 1989. Vol. 50. P. 99.
309. Deyneko D. V, Nikiforov I. V, Lazoryak B.I., Spassky D.A., Leonidov I.I., Stefanovich S.Y., Petrova D.A., Aksenov S.M., Burns P.C. $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$, Promising Red Phosphors for WLED Application // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 776. P. 897–903.
310. Yu X., Yuan D., Mi X. Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ White-Emitting Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2020. P. 157585.
311. Mishra K., Singh S.K., Singh A.K., Rai S.B. Optical Characteristics and Charge Transfer Band Excitation of Dy^{3+} Doped Y_2O_3 Phosphor // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 1339–1344.
312. Beskorovaynaya D.A., Deyneko D. V., Baryshnikova O. V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Optical Non-Linearity Tuning in $\text{Ca}_{8-x}\text{PbMBi}(\text{VO}_4)_7$ Whitlockite-Type Systems // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 674. P. 323–330.
313. Leonidov I.A., Khodos M.Y., Fotiev A.A., Zhukovskaya A.S. Effect of Vacancies on Ca45 Diffusion in the Solid Solutions $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{VO}_4)_2$ // *Inorg. Mater.* 1988. Vol. 24. P. 280–281.
314. Kiselev Y.M. Regularity in the Rare-Earth Row // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. Vol. 39. P. 1208–1217.

315. Simon Cotton Lanthanide and Actinide Chemistry, Derek W., Bob, C., David, A., Meyer Gerd, Eds., Oxford University Press, USA, 1991, ISBN 0195073665.
316. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A Tetrad Effect in the Liquid-Liquid Extraction Ordering of Lanthanides(III) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. Vol. 31. P. 2271–2272.
317. Akagi T. Rare Earth Element Tetrad Effect. In *Geochemistry* // Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. P. 543–544.
318. Kreidler E. Phase Equilibria in the System $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. P. 524–528.
319. Deyneko D. V., Aksenov S.M., Nikiforov I., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Symmetry Inhomogeneity of $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy. *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20. P. 6461–6468.
320. 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. Т. 62. С. 766.
321. Deyneko D. V., Morozov V.A., Vasin A.A., Aksenov S.M., Dikhtyar Y.Y., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. The Crystal Site Engineering and Turning of Cross-Relaxation in Green-Emitting $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Related Phosphors // *J. Lumin.* 2020. Vol. 223. P. 117196.
322. Zhu G., Ci Z., Shi Y., Que M., Wang Q., Wang Y. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Characteristics of a Novel Red Phosphor $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$ for Light Emitting Diodes and Field Emission Displays // *J. Mater. Chem. C* 2013. Vol. 1. P. 5960.
323. Skaudzius R., Katelnikovas A., Enseling D., Kareiva A., Jüstel T. Dependence of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Transitions of Eu^{3+} on the Local Environment in Phosphates and Garnets // *J. Lumin.* 2014. Vol. 147. P. 290–294.
324. Lazoriak B.I., Golubev V.N., Salmon R., Parent C., Hagenmuller P. Distribution of Eu^{3+} Ions in Whitlockite-Type $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$ Orthophosphates // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1989. Vol. 26. P. 455–463.
325. Wu X., Huang Y., Seo H.J. The Luminescence Spectroscopy and Thermal Stability of Red-Emitting Phosphor $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{VO}_4)_7$ // *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2323–2328.
326. Blasse G., Bril A., Nieuwpoort W.C. On the Eu^{3+} Fluorescence in Mixed Metal Oxides. Part I-The Crystal Structure Sensitivity of the Intensity Ratio of Electric and Magnetic Dipole Emission // *J. Phys. Chem. Solids* 1966. Vol. 27. P. 1587–1592.
327. Chong D., Wanjun T. Crystal Structure, Energy Transfer and Tunable Luminescence of $\text{Ca}_8(\text{Mg,Zn})\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Solid Solution Phosphor // *J. Lumin.* 2018. Vol. 194. P. 359–365.
328. Shang M., Liang S., Lian H., Lin J. Luminescence Properties of $\text{Ca}_{19}\text{Ce}(\text{PO}_4)_{14}:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) Phosphors with Abundant Colors: Abnormal Coexistence of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ and Energy Transfer of $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ and $\text{Tb}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 6131–6140.
329. Tanner P.A. Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 5090.
330. Li Y.Q., Hirosaki N., Xie R.J., Takeda T., Mitomo M. Yellow-Orange-Emitting $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor: Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 6704–6714.

331. Dorenbos P. 5d-Level Energies of Ce³⁺ and the Crystalline Environment. IV. Aluminates and “Simple” Oxides // *J. Lumin.* 2002. Vol. 99. P. 283–299.
332. Dorenbos P. Charge Transfer Bands in Optical Materials and Related Defect Level Location // *Opt. Mater. (Amst).* 2017. Vol. 69. P. 8–22.
333. Dorenbos P. Systematic Behaviour in Trivalent Lanthanide Charge Transfer Energies // *J. Phys. Condens. Matter* 2003. Vol. 15. P. 8417–8434.
334. Reisfeld R., Jørgensen C.K. Lasers and Excited States of Rare Earths. Inorganic Chemistry Concepts. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. 1977. Vol. 1. ISBN 978-3-642-66698-8.
335. Jørgensen C.K., Berthou H. Split Photo-Electron Signals from the Unique Closed-Shell Cation Lanthanum(III) // *Chem. Phys. Lett.* 1972. Vol. 13. P. 186–189.
336. Blasse G. The Ultraviolet Absorption Bands of Bi³⁺ and Eu³⁺ in Oxides // *J. Solid State Chem.* 1972. Vol. 4. P. 52–54.
337. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976. Vol. 32. P. 751–767.
338. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127. P. 750–761.
339. Sá Ferreira R.A., Nobre S.S., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. A Theoretical Interpretation of the Abnormal ⁵D₀→⁷F₄ Intensity Based on the Eu³⁺ Local Coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O Polyoxometalate // *J. Lumin.* 2006. Vol. 121. P. 561–567.
340. Goldschmidt V.M. Die Gesetze Der Krystallochemie // *Naturwissenschaften* 1926. Vol. 14. P. 477–485.
341. Nakanishi T., Tanabe S. Quantitative Analysis of Eu (II)/Eu (III) Ratio in Alkaline-Earth Silicate Phosphors by 151 Eu Mössbauer Spectroscopy // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2009. Vol. 1. P. 012027.
342. Hintzen H.T., Denissen C.J.M., Noort H. M. van 151Eu Mossbauer Spectroscopy Study of the Phosphore SrAl₁₂O₁₉:Eu with the Magnetoplumbite Structure // 1989. Vol. 24. P. 247–259.
343. Deyneko D. V., Petrova D.A., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Baryshnikova O. V., Fedotov S.S., Burns P.C., Kosmyna M.B., Shekhovtsov A.N., Lazoryak B.I. Ferroelectricity, Ionic Conductivity and Structural Paths for Large Cation Migration in Ca_{10.5-x}Pb_x(VO₄)₇ Single Crystals, x = 1.9, 3.5, 4.9 // *CrystEngComm* 2019. Vol. 21. P. 1309–1319.
344. Berdowski P.A.M., Blasse G. Non-Radiative Relaxation of the Eu³⁺ ⁵D₁ Level in NaGdTlO₄ // *Chem. Phys. Lett.* 1984. Vol. 107. P. 351–354.
345. US Department of Energy. Solid State Lighting Research and Development Plan. Available online: https://energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/ssl_rd-plan_%25%0A20jun2016_2.pdf.
346. Lazoryak B.I., Salmon R., Parent K., Hagenmuller P., Wieting B.N., Yaroslavtsev A. V. On the Binary Calcium and Cerium Orthophosphates with Whitlockite Structure // *Vestn. Mosk. Univ. Seriya 2 Khimiya* 1990. Vol. 31. P. 406–410.
347. Lazoryak B.I., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Dorbakov N.G., Belov D.A., Baryshnikova

- O. V., Morozov V.A., Manylov M.S., Lin Z. Ferroelectric Crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the Series of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ non-Linear Optical Materials ($R = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$) // J. Mater. Chem. C 2017. Vol. 5. P. 2301–2310.
348. Dorbakov N.G., Baryshnikova O.V., Morozov V.A., Belik A.A., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., Lazoryak B.I. Tuning of Nonlinear Optical and Ferroelectric Properties via the Cationic Composition of $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{Cd}(\text{VO}_4)_7$ Solid Solutions // Mater. Des. 2017. Vol. 116. P. 515–523.
 349. Lazoryak B.I., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Dorbakov N.G., Belov D.A., Baryshnikova O. V., Morozov V.A., Manylov M.S., Lin Z. Ferroelectric Crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the Series of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ Non-Linear Optical Materials ($R = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$) // J. Mater. Chem. C. 2017. Vol. 5. P. 2301.
 350. Wu H., Yuan F., Sun S., Huang Y., Zhang L., Lin Z., Wang G. Growth and Spectral Characteristics of a New Promising Stoichiometric Laser Crystal: $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ // J. Rare Earths 2015. Vol. 33. P. 239–243.
 351. Nakazawa E. Charge-Transfer Type Luminescence of Yb^{3+} Ions in LuPO_4 and YPO_4 // Chem. Phys. Lett. 1978. Vol. 56. P. 161–163.
 352. Nikl M., Yoshikawa A., Fukuda T. Charge Transfer Luminescence in Yb^{3+} -Containing Compounds // Opt. Mater. (Amst). 2004. Vol. 26. P. 545–549.
 353. Boulon G. Why so Deep Research on Yb^{3+} -Doped Optical Inorganic Materials? // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 451. P. 1–11.
 354. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic Properties, Concentration Quenching and Yb^{3+} Site Occupations in Vacancied Scheelite-Type Molybdates // J. Lumin. 2016. Vol. 169. P. 755–764.
 355. Orlova A.I., Pleskova S.N., Malanina N. V., Shushunov A.N., Gorshkova E.N., Pudovkina E.E., Gorshkov O.N. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$: An Upconversion Phosphor for in Vivo Imaging // Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. P. 696–700.
 356. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D. V., Spassky D.A., Lazoryak B.I., Stefanovich S.Y. A Novel High Color Purity Blue-Emitting Tm^{3+} -Doped $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Type Phosphor for WLED Application // Optik (Stuttg). 2021. Vol. 227. P. 166027.
 357. Nikiforov I. V., Deyneko D. V., Spassky D.A., Baryshnikova O. V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Tunable Luminescence and Energy Transfer in Eu^{3+} Doped $\text{Ca}_8M\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$) Phosphors // Mater. Res. Bull. 2020. Vol. 130. P. 110925.
 358. Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И. Зелёные люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит. // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. С. 1725.
 359. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D.V., Boldyrev K.N., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Morozov V.A., Lazoryak B.I. Crystal Structure, Dielectric and Optical Properties of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Type Phosphates $\text{Ca}_9\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Ho}^{3+}$ // J. Lumin. 2021. Vol. 236. P. 118083.
 360. Goodwin D.W. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals // Phys. Bull. 1969. Vol. 20. P. 525–525.
 361. Dikhtyar Y.Y., Spassky D.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Belik A.A., Baryshnikova O.V., Nikiforov I.V., Lazoryak B.I. 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. P. 164521.

362. van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Sovarna S., Meijerink A. 4fⁿ→4fⁿ-15d Transitions of the Light Lanthanides: Experiment and Theory // *Phys. Rev. B* 2002. Vol. 65. P. 045113.
363. Yang X., Li Q., Li X., Ma B. Color Tunable Dy³⁺-Doped Sr₉Ga(PO₄)₇ Phosphors for Optical Thermometric Sensing Materials // *Opt. Mater. (Amst)*. 2020. Vol. 107. P. 110133.
364. Tang W., Guo Q., Su K., Liu H., Zhang Y., Mei L., Liao L. Structure and Photoluminescence Properties of Dy³⁺ Doped Phosphor with Whitlockite Structure // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. P. 2177.
365. Burshtein A.I. Energy Transfer Kinetics in Disordered Systems // *J. Lumin.* 1985. Vol. 34. P. 167–188.
366. Carneiro Neto A.N., Kasprzycka E., Souza A.S., Gawryszewska P., Suta M., Carlos L.D., Malta O.L. On the Long Decay Time of the ⁷F₅ Level of Tb³⁺ // *J. Lumin.* 2022. Vol. 248. P. 118933.
367. Lamiri L., Guerbous L., Samah M., Boukerika A., Ouhenia S. Structural, Morphological and Steady State Photoluminescence Spectroscopy Studies of Red Eu³⁺ -Doped Y₂O₃ Nanophosphors Prepared by the Sol-Gel Method // *Luminescence 2015*. Vol. 30. P. 1336–1343.
368. Song H., Chen B., Sun B., Zhang J., Lu S. Ultraviolet Light-Induced Spectral Change in Cubic Nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 372. P. 368–372.
369. Xia S., Chen T., Duan C. Interpretation of the 4f-5d Excitation Spectra of Eu³⁺ and Tb³⁺ Doped in Crystals // *J. Rare Earths* 2006. Vol. 24. P. 400–407.
370. Quang V.X., Van Do P., Ca N.X., Thanh L.D., Tuyen V.P., Tan P.M., Hoa V.X., Hien N.T. Role of Modifier Ion Radius in Luminescence Enhancement from ⁵D₄ Level of Tb³⁺ Ion Doped Alkali-Alumino-Telluroborate Glasses // *J. Lumin.* 2020. Vol. 221. P. 117039.
371. Dillip G.R., Reddy C.M., Rajesh M., Chaurasia S., Raju B.D.P., Joo S.W. Green Fluorescence of Terbium Ions in Lithium Fluoroborate Glasses for Fibre Lasers and Display Devices // *Bull. Mater. Sci.* 2016. Vol. 39. P. 711–717.
372. Duan C.-K., Ko C.-C., Jia G., Chen X., Tanner P.A. ⁵D₃–⁵D₄ Cross-Relaxation of Tb³⁺ in a Cubic Host Lattice // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 506. P. 179–182.
373. Sales T.O., Amjad R.J., Jacinto C., Dousti M.R. Concentration Dependent Luminescence and Cross-Relaxation Energy Transfers in Tb³⁺ Doped Fluoroborate Glasses // *J. Lumin.* 2019. Vol. 205. P. 282–286.
374. Abdellaoui N., Starecki F., Boussard-Pledel C., Shpotyuk Y., Doualan J.-L., Braud A., Baudet E., Nemeč P., Chevire F., Dussauze M., et al. Tb³⁺ Doped Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{65-x}Te_x (x = 0-375) Chalcogenide Glasses and Fibers for MWIR and LWIR Emissions // *Opt. Mater. Express* 2018. Vol. 8. P. 2887.
375. Nandha Kumar P., Sheikh M.N.A., Kannan S. Formation of Discrete β-Ca₃(PO₄)₂-Y₂O₃ Phase Mixtures Influenced through Elevated Heat Treatments // *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 266. P. 264–273.
376. Frost R.L. Raman Spectroscopic Study of the Magnesium Carbonate Mineral Hydromagnesite (Mg₅[(CO₃)₄(OH)₂]·4H₂O) // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42. P. 1690–1694.
377. Johnson T.E., Martens W., Frost R.L., Ding Z., Theo Klopogge J. Structured Water in

- Hydroxalcalites of Formula $Mg_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$: A Raman Microscopic Study // *J. Raman Spectrosc.* 2002. Vol. 33. P. 604–609.
378. Tyimiński A., Grzyb T. Are Rare Earth Phosphates Suitable as Hosts for Upconversion Luminescence? Studies on Nanocrystalline $REPO_4$ ($RE=Y, La, Gd, Lu$) Doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} Ions // *J. Lumin.* 2017. Vol. 181. P. 411–420.
 379. Lee T.H., Heo J. Energy Transfer Processes and Ho^{3+} : I55 Level Population Dynamics in Chalcogenide Glasses // *Phys. Rev. B* 2006. Vol. 73. P. 144201.
 380. Titkov V.V., Latipov E.V., Baryshnikova O.V., Lazoryak B.I., Fedyunin F.D., Spassky D.A., Dzhevakov P.B., Deyneko D.V. Influence of Anionic Substitutions on the Luminescent Properties of $Ca_{9.75}Eu_{0.5}(VO_4)_7$ // *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 308. P. 122884.
 381. Deyneko D. V., Nikiforov I. V., Lazoryak B.I., Aksenov S.M. The Role of Anionic Heterovalent $[PO_4]^{3-} \rightarrow [GeO_4]^{4-}$ Substitution on the Luminescence Properties of Inorganic Phosphors with the β - $Ca_3(PO_4)_2$ -Type Structure: New Data Based on Accurate Crystal Structure Refinement // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 51. P. 655–663.
 382. Gaines R. V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B., Rosenzweig A. *DANA'S NEW MINERALOGY* (Eighth Edition). New York: John Wiley & Sons. 1997. 1872 p.
 383. Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Bokov A.I. Thermal Expansion of Phosphate–Sulfates of Eulytite Structure // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. Vol. 133. P. 199–205.
 384. Owen N.D., Cook N.J., Ram R., Etschmann B., Ehrig K., Schmandt D.S., Rollog M., Guagliardo P., Brugger J. The Dynamic Uptake of Lead and Its Radionuclides by Natural and Synthetic Aluminium-Phosphate-Sulfates // *Miner. Eng.* 2021. Vol. 160. P. 106659.
 385. Guo Q., Ma B., Liao L., Molokeyev M.S., Mei L., Liu H. Crystal Structure and Luminescence Properties of Novel $Sr_{10}-(SiO_4)_3(SO_4)_3O:xEu^{2+}$ Phosphor with Apatite Structure // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 11687–11691.
 386. Nouri F., Panczer G., Guyot Y., Trabelsi-Ayadi M., Ternane R. Synthesis and Luminescent Properties of Eu^{3+} -Doped Phosphate-Sulfate Fluorapatites $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x F_2$ // *J. Lumin.* 2017. Vol. 192. P. 590–594.
 387. Piotrowski A., Kahlenberg V., Fischer R.. The Solid Solution Series of the Sulfate Apatite System $Na_{6.45}Ca_{3.55}(SO_4)_6(F_xCl_{1-x})_{1.55}$ // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 163. P. 398–405.
 388. Yang F., Wang L., Ge Y., Huang L., Gao D., Bi J., Zou G. $K_4Sb(SO_4)_3Cl$: The First Apatite-Type Sulfate Ultraviolet Nonlinear Optical Material with Sharply Enlarged Birefringence // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 834. P. 155154.
 389. Thakre P.S., Gedam S.C., Dhoble S.J., Atram R.G. Luminescence Investigations on Sulfate Apatite $Na_6(SO_4)_2FCl:RE$ ($RE=Dy, Ce$ or Eu) Phosphors // *J. Lumin.* 2011. Vol. 131. P. 2683–2689.
 390. Liang C., You H., Fu Y., Teng X., Liu K., He J. Luminescence Properties of a Tunable Blue-Green-Emitting $Ca_{10}(PO_4)_6S:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ Phosphors for UV-Excited White LEDs // *Optik (Stuttg).* 2017. Vol. 131. P. 335–342.
 391. Faten N., Ternane R. Ayadi Malika Synthesis and Ionic Conductivity of Phosphate Sulfate Fluorapatites $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x F_2$ ($x = 0, 3, 6$). 2021.
 392. Nouri F., Panczer G., Trabelsi-ayadi M., Ternane R. Synthesis and Vibrational Study of Phosphate-Sulfate Fluorapatites // *Academic Discipline And Sub-Disciplines.* 2016. Vol.

12. P. 4975–4980.
393. Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Sukhanov M. V., Koval'skii A.M., Borovikova E.Y. Synthesis, Phase Formation, and Thermal Expansion of Sulfate Phosphates with the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. P. 623–629.
394. Frost R.L., Palmer S.J. A Vibrational Spectroscopic Study of the Mixed Anion Mineral Sanjuanite $\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. Vol. 79. P. 1210–1214.
395. Testa M., La Parola V., Mesrar F., Ouanji F., Kacimi M., Ziyad M., Liotta L. Use of Zirconium Phosphate-Sulphate as Acid Catalyst for Synthesis of Glycerol-Based Fuel Additives // *Catalysts* 2019. Vol. 9. P. 148.
396. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. USA: John Wiley & Sons. Inc. 2008. ISBN 9780470405840.
397. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D. V., Boldyrev K.N., Borovikova E.Y., Lipatiev A.S., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Luminescent Properties of Er^{3+} in Centrosymmetric and Acentric Phosphates $\text{Ca}_8M\text{Er}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$) and $\text{Ca}_9\text{-ZnLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$ // *Mater. Res. Bull.* 2021. Vol. 138. P. 111244.
398. Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Palmer S.J., Frost R.L. A Vibrational Spectroscopic Study of Hydrated Fe^{3+} Hydroxyl-Sulfates, Polymorphic Minerals Butlerite and Parabutlerite // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. Vol. 79. P. 1356–1363.
399. Adler H.H., Kerr P.F. Variations in Infrared Spectra, Molecular Symmetry and Site Symmetry of Sulfate Minerals // *Am. Mineral.* 1965. Vol. 50. P. 132–147.
400. Ivanovski V., Petruševski V.M., Gunde M.K. The IR Reflectance Spectra of the $\text{N}_3(\text{SO}_4^{2-})$ and $\text{N}_4(\text{SO}_4^{2-})$ Band Regions of Some Tutton Salts Using Polarized Radiation: Testing the Model Dielectric Function // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. Vol. 61. P. 67–76.
401. Xu W., Ding X., Wang Y. Structure, Photoluminescence and Influence of Temperature on Energy Transfer of Green-Emission Phosphor $\text{Ca}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_{0.75}(\text{PO}_4)_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 4735–4743.
402. Titkov V. V., Stefanovich S.Y., Deyneko D. V., Dikhtyar Y.Y., Aksenov S.M., Baryshnikova O. V., Belik A.A., Lazoryak B.I. Isovalent and Aliovalent Cation Substitutions in the Anion Sublattice of Whitlockite-Type Ferroelectrics $\text{Ca}_9RE(\text{VO}_4)_7$ with $RE = \text{Y}$ and Yb // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 279. P. 120966.
403. Lazoryak B.I., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Malakho A.P., Morozov V.A., Shel'menkova O.V., Leonidov I.A., Leonidova, et al. Phase Transition of Ferroelectric into Ionic Conductor in Nonlinear Optical Vanadates $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ // *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 2002. Vol. 384. P. 780–785.
404. Belik A.A., Izumi F., Ikeda T., Okui M., Malakho A.P., Morozov V.A., Lazoryak B.I. Whitlockite-Related Phosphates $\text{Sr}_9A(\text{PO}_4)_7$ ($A = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{and In}$): Structure Refinement of $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ with Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 168. P. 237–244.
405. Akiyama S., Moriyama R., Tanaka J., Sato Y., Kakihana M., Kato H. Effects of Particle Size of Raw Materials on Phase Formation and Optical Properties of Ce^{3+} -Doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Phosphors // *Opt. Mater. (Amst)*. 2021. Vol. 121. P. 111549.

406. Zhou Y., Li F., Wang X., Zhu Q., Li X., Sun X., Li J.-G. Facile Synthesis of Gd₂O₂SO₄:Tb and Gd₂O₂S:Tb Green Phosphor Nanopowders of Unimodal Size Distribution and Photoluminescence // *Adv. Powder Technol.* 2021. Vol. 32. P. 1911–1919.
407. Morgan G.F. Luminescent Materials // *Manuf. Chem. Aerosol News* 1950. Vol. 21. P. 335–339.
408. Antic-Fidancev E. Simple Way to Test the Validity of ^{2S+1}L_J Barycenters of Rare Earth Ions (e.g. 4f₂, 4f₃ and 4f₆ Configurations) // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 300. P. 2–10.
409. Ilichev V.A., Silantyeva L.I., Kukinov A.A., Bochkarev M.N. Photophysical Properties of IR Luminescent Lanthanide Complexes with Polyfluorinated Ligands // *INEOS OPEN* 2019. P. 2.
410. De La Flor G., Orobengoa D., Tasci E., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. Comparison of Structures Applying the Tools Available at the Bilbao Crystallographic Server // *J. Appl. Crystallogr.* 2016. Vol. 49. P. 653–664.
411. Bergerhoff G., Berndt M., Brandenburg K., Degen T. Concerning Inorganic Crystal Structure Types // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1999. Vol. 55. P. 147–156.
412. Capillas C., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. Maximal Symmetry Transition Paths for Reconstructive Phase Transitions // *J. Phys. Condens. Matter* 2007. Vol. 19. P. 275203.
413. Orobengoa D., Capillas C., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. AMPLIMODES : Symmetry-Mode Analysis on the Bilbao Crystallographic Server // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 820–833.
414. Li Y., Zheng J., Li Z., Yang X., Chen J., Chen C. Luminescence Properties of NaSrPO₄:Tm³⁺ as Novel Blue Emitting Phosphors with High Color Purity // *Optik (Stuttg.)* 2018. Vol. 169. P. 257–263.
415. Zheng J., Cheng Q., Wu S., Zhuang Y., Guo Z., Lu Y., Chen C. Structure, Electronic Properties, Luminescence and Chromaticity Investigations of Rare Earth Doped KMgBO₃ Phosphors // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 165. P. 168–176.
416. Zheng J.H., Cheng Q.J., Ying L.L., Cai L.H., Chen C. Luminescence Properties of a Novel Blue-Emitting Phosphor NaBaBO₃:Tm³⁺,K⁺ // *Mater. Sci. Forum* 2015. Vol. 833. P. 39–43.
417. Liu W.-R., Huang C.-H., Wu C.-P., Chiu Y.-C., Yeh Y.-T., Chen T.-M. High Efficiency and High Color Purity Blue-Emitting NaSrBO₃:Ce³⁺ Phosphor for near-UV Light-Emitting Diodes // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 6869.
418. Kim K.-B., Kim Y.-I., Chun H.-G., Cho T.-Y., Jung J.-S., Kang J.-G. Structural and Optical Properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphor // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 5045–5052.

Приложения

Таблица П1. Данные энерго-дисперсионного анализа для серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Образец	Данные анализа		Теоретические данные	
	Ca, ат. %	Cu, ат. %	Ca, ат. %	Cu, ат. %
$\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$	10.45±0.96	0.00	10.50	0.00
$\text{Ca}_{10.499}\text{Cu}_{0.001}(\text{PO}_4)_7$	10.49±0.94	0.01±0.01	10.495	0.001
$\text{Ca}_{10.17}\text{Cu}_{0.33}(\text{PO}_4)_7$	10.21±0.76	0.29±0.06	10.17	0.33
$\text{Ca}_{9.83}\text{Cu}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$	9.82±0.85	0.67±0.07	9.83	0.67
$\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}_{1.00}(\text{PO}_4)_7$	9.51±0.88	1.00±0.04	9.50	1.00
$\text{Ca}_{9.17}\text{Cu}_{1.33}(\text{PO}_4)_7$	9.16±0.71	1.32±0.08	9.17	1.33
$\text{Ca}_{8.92}\text{Cu}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$	8.90±0.87	1.58±0.05	8.92	1.58

Таблица П 2. Координаты атомов, параметры атомного смещения (U_{iso} , Å²) и заселенности позиций a_i в структурах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Atom	Wyckoff site	x	y	z	U_{iso} , Å ²	a_i
$\text{Ca}_{10.449}(\text{PO}_4)_7$						
M1	18b	0.7276(2)	0.8554(4)	0.4311(2)	0.0118(6)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6219(2)	0.8246(3)	0.2318(2)	0.0003(5)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1260(4)	й	0.3257(1)	0.0218(7)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1823(2)	0.001(3)	Ca _{0.449}
M5	6a	0	0	-0.0007(2)	0.0224(2)	Ca _{1.0}
P1	6a	0	0	0.2659(6)	0.0290(2)	P _{1.0}
P2	6a	0.6847(2)	0.8578(4)	0.1343(1)	0.0137(9)	P _{1.0}
P3	18b	0.6505(3)	0.8419(4)	0.0316(1)	0.0170(9)	P _{1.0}
O1	18b	0	0	0.3070(1)	0.008(4)	O _{1.0}
O2	6a	-0.0061(7)	0.8623(5)	0.2428(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O3	6a	0.7367(6)	0.9094(6)	0.1737(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O4	18b	0.8050(7)	0.8090(7)	0.1214(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O5	18b	0.7394(8)	0.0081(7)	0.1152(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O6	18b	0.5196(3)	0.7582(9)	0.1257(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O7	6a	0.5979(7)	0.9568(7)	0.0452(2)	0.008(3)	O _{1.0}

O8	18b	0.5834(6)	0.6943(7)	0.0521(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O9	18b	0.8231(6)	0.9179(9)	0.0396(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O10	18b	0.6344(6)	0.8335(8)	-0.0094(2)	0.008(2)	O _{1.0}

Ca_{10.486}Cu_{0.005}(PO₄)₇

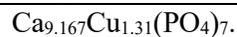
M1	18b	0.7277(3)	0.8521(5)	0.4309(9)	0.0013(7)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6228(3)	0.8218(5)	0.2319(8)	0.0015(7)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1240(5)	0.2701(3)	0.3260(9)	0.0076(7)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1820(3)	0.0080(4)	Ca _{0.491}
M5	6a	0	0	-0.0018(2)	0.0092(4)	Ca _{0.995} +Cu _{0.005}
P1	6a	0	0	0.2665(2)	0.0210(3)	P _{1.0}
P2	18b	0.6849(3)	0.8608(6)	0.1339(2)	0.0044(1)	P _{1.0}
P3	18b	0.6498(5)	0.8421(6)	0.0310(1)	0.0052(1)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3076(5)	0.008(6)	O _{1.0}
O2		-	0.8578(7)	0.2437(3)	0.008(3)	O _{1.0}
	6a	0.0117(9)				
O3	18b	0.7437(9)	0.9115(9)	0.1747(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O4	18b	0.7983(9)	0.8007(9)	0.1219(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O5	18b	0.7392(9)	0.0131(9)	0.1151(3)	0.008(4)	O _{1.0}
O6	6a	0.5215(8)	0.7634(9)	0.1264(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O7	18b	0.5999(9)	0.9574(9)	0.0447(3)	0.008(4)	O _{1.0}
O8	18b	0.5807(9)	0.6935(9)	0.0540(3)	0.008(4)	O _{1.0}
O9	18b	0.8259(8)	0.9229(14)	0.0426(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O10	18b	0.6378(9)	0.8301(12)	-0.00942(9)	0.008(3)	O _{1.0}

Ca_{10.21}Cu_{0.29}(PO₄)₇

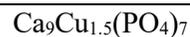
M1	18b	0.7233(2)	0.8517(3)	0.4311(6)	0.0019(5)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6193(2)	0.8202(3)	0.2313(6)	0.0052(5)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1228(3)	0.2718(2)	0.3255(6)	0.0073(5)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1808(2)	0.0220(3)	Ca _{0.5}
M5	6a	0	0	-0.0001(1)	0.0116(9)	Ca _{0.29} +Cu _{0.71}
P1	6a	0	0	0.2655(3)	0.0111(2)	P _{1.0}
P2	18b	0.6824(2)	0.8541(4)	0.1348(8)	0.0003(7)	P _{1.0}
P3	18b	0.6463(3)	0.8455(4)	0.03164(5)	0.0065(8)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3059(3)	0.008(4)	O _{1.0}
O2	6a	0.0060(6)	0.8672(4)	0.2457(2)	0.008(2)	O _{1.0}

O3	18b	0.7428(5)	0.9166(6)	0.1727(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O4	18b	0.7776(6)	0.7899(6)	0.1219(8)	0.008(3)	O _{1.0}
O5	18b	0.7399(7)	0.0118(6)	0.1128(7)	0.008(3)	O _{1.0}
O6	6a	0.5175(2)	0.7573(9)	0.1276(5)	0.008(2)	O _{1.0}
O7	18b	0.6023(6)	0.9552(6)	0.0450(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O8	18b	0.5703(6)	0.6901(6)	0.0507(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O9	18b	0.8213(5)	0.9207(8)	0.0412(8)	0.008(2)	O _{1.0}
O10	18b	0.6312(5)	0.8272(7)	-0.0088(5)	0.008(2)	O _{1.0}
<hr/> Ca_{9.83}Cu_{0.67}(PO₄)₇ <hr/>						
M1	18b	0.7257(2)	0.8521(4)	0.43151(8)	0.0100(6)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6226(3)	0.8217(4)	0.23092(8)	0.0134(7)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1254(4)	0.2727(3)	0.32572(8)	0.0177(7)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1821(2)	0.0056(5)	Ca _{0.486}
M5	6a	0	0	0	0.0272(1)	Ca _{0.33} +Cu _{0.67}
P1	6a	0	0	0.2647(2)	0.031(2)	P _{1.0}
P2	18b	0.6849(2)	0.8608(5)	0.1345(1)	0.0158(1)	P _{1.0}
P3	18b	0.6477(4)	0.8395(5)	0.0312(6)	0.0209(2)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3051(3)	0.008(4)	O _{1.0}
O2	6a	-0.0031(8)	0.8609(5)	0.2428(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O3	18b	0.7447(7)	0.9129(7)	0.1723(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O4	18b	0.7824(8)	0.7885(8)	0.1221(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O5	18b	0.7349(8)	0.0066(7)	0.1127(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O6	6a	0.5198(3)	0.7586(1)	0.1283(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O7	18b	0.6021(7)	0.9612(8)	0.0433(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O8	18b	0.5782(7)	0.6950(7)	0.0524(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O9	18b	0.8217(6)	0.9227(1)	0.0398(2)	0.008(2)	O _{1.0}
O10	18b	0.6286(6)	0.8297(1)	-0.0093(7)	0.008(2)	O _{1.0}
<hr/> Ca_{9.491}Cu(PO₄)₇ <hr/>						
M1	18b	0.7229(3)	0.8515(4)	0.4323(1)	0.0019(6)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6228(3)	0.8205(4)	0.2311(2)	0.0052(7)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1247(4)	0.2710(3)	0.3261(2)	0.0073(7)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1803(2)	0.0180(4)	Ca _{0.491}
M5	6a	0	0	0.0009(4)	0.0217(1)	Cu _{1.0}
P1	6a	0	0	0.2638(2)	0.0240(2)	P _{1.0}

P2	18b	0.6824(2)	0.8609(4)	0.1346(1)	0.0009(9)	P _{1.0}
P3	18b	0.6435(4)	0.8366(6)	0.0305(1)	0.0301(2)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3060(3)	0.008(5)	O _{1.0}
O2	6a	0.0048(8)	0.8659(6)	0.2399(3)	0.008(3)	O _{1.0}
O3	18b	0.7487(7)	0.9175(8)	0.1717(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O4	18b	0.7711(9)	0.7849(8)	0.1210(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O5	18b	0.7339(9)	0.0072(8)	0.1122(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O6	6a	0.5154(3)	0.7544(9)	0.1288(1)	0.008(3)	O _{1.0}
O7	18b	0.6032(8)	0.9643(8)	0.0420(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O8	18b	0.5731(7)	0.6915(8)	0.0521(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O9	18b	0.8140(7)	0.9172(9)	0.0405(2)	0.008(3)	O _{1.0}
O10	18b	0.6284(7)	0.8309(9)	-0.0102(7)	0.008(3)	O _{1.0}



M1	18b	0.7236(2)	0.8593(4)	0.43464(7)	0.0066(5)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6226(2)	0.8279(3)	0.23380(7)	0.0068(6)	Ca _{0.98} +Cu _{0.02}
M3	18b	0.1274(3)	0.2770(2)	0.32893(7)	0.0097(6)	Ca _{0.90} +Cu _{0.10}
M4 ₁	6a	0	0	0.1527(5)	0.038(3)	Ca _{0.14}
M4 ₂	6a	0	0	0.184704	0.0068(6)	Ca _{0.34}
M5	6a	0	0	0.18470(8)	0.0172(8)	Cu _{1.0}
P1	6a	0	0	0.26612(6)	0.0134(6)	P _{1.0}
P2	18b	0.68572(6)	0.8596(2)	0.13813(6)	0.0150(1)	P _{1.0}
P3	18b	0.64653(9)	0.8424(2)	0.03430(5)	0.0183(1)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.30826(6)	0.008	O _{1.0}
O2	6a	0.0238(7)	0.8679(5)	0.2584(2)	0.008	O _{1.0}
O3	18b	0.7595(5)	0.9281(6)	0.17517(7)	0.008	O _{1.0}
O4	18b	0.7572(3)	0.7690(3)	0.12489(4)	0.008	O _{1.0}
O5	18b	0.7410(8)	0.0139(7)	0.11572(7)	0.008	O _{1.0}
O6	6a	0.5149(2)	0.7593(1)	0.13531(8)	0.008	O _{1.0}
O7	18b	0.6082(4)	0.9592(3)	0.04927(5)	0.008	O _{1.0}
O8	18b	0.5691(6)	0.6969(3)	0.05714(1)	0.008	O _{1.0}
O9	18b	0.8112(2)	0.9147(9)	0.04745(4)	0.008	O _{1.0}
O10	18b	0.6221(6)	0.8216(8)	-0.00615(6)	0.008	O _{1.0}



M1	18b	0.7245(2)	0.8579(3)	0.4373(3)	0.0035(2)	Ca ₁
----	-----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------------

M2	18b	0.6261(2)	0.8264(1)	0.2352(2)	0.0026(5)	Ca ₁
M3	18b	0.1306(3)	0.2764(5)	0.3307(2)	0.0045(3)	Ca _{0.81} +Cu _{0.19}
M4 ₁	6a	0	0	0.1494(4)	0.0083(4)	Ca _{0.2}
M4 ₂	6a	0	0	0.1852(4)	0.0083(4)	Ca _{0.3}
M5	6a	0	0	0.0049(1)	0.0115(1)	Ca ₁
P1	6a	0	0	0.2667(5)	0.0067	P ₁
P2	18b	0.6909(8)	0.8666(2)	0.1364(2)	0.009	P ₁
P3	18b	0.6493(1)	0.8379(3)	0.03397	0.0032	P ₁
O1	6a	0	0	0.308018	0.008	O _{1.0}
O2	6a	-0.0054(3)	0.8618(3)	0.241775	0.008	O _{1.0}
O3	18b	0.7463(4)	0.9217(4)	0.174924	0.008	O _{1.0}
O4	18b	0.7494(1)	0.7675(2)	0.120352	0.008	O _{1.0}
O5	18b	0.7558(2)	0.0295(1)	0.114055	0.008	O _{1.0}
O6	6a	0.5232(6)	0.7505(2)	0.137306	0.008	O _{1.0}
O7	18b	0.6083(3)	0.9551(1)	0.046783	0.008	O _{1.0}
O8	18b	0.5620(4)	0.6899(1)	0.054911	0.008	O _{1.0}
O9	18b	0.8101(2)	0.9174(3)	0.048878	0.008	O _{1.0}
O10	18b	0.6207(1)	0.8090(3)	-0.006832	0.008	O _{1.0}

Таблица ПЗ. Параметры элементарных ячеек для серий твердых растворов Ca_{10.5-x}M_x(PO₄)₇, M = Ni²⁺, Co²⁺.

Формула	x, Ni ²⁺ или Co ²⁺	a, Å	c, Å	V, Å ³
Ca _{10.5} (PO ₄) ₇	0	10.4237(3)	37.395(2)	4063.1(7)
Ca _{10.17} Ni _{0.33} (PO ₄) ₇	0.33	10.3903(5)	37.334(1)	4030.5(4)
Ca _{9.83} Ni _{0.67} (PO ₄) ₇	0.67	10.3557(5)	37.217(8)	3991.2(3)
Ca _{9.5} Ni(PO ₄) ₇	1	10.3483(4)	37.186(9)	3982.1(8)
Ca _{9.17} Ni _{1.33} (PO ₄) ₇	1.33	10.3135(6)	37.171(3)	3953.8(8)
Ca _{8.92} Ni _{1.58} (PO ₄) ₇	1.58	10.3109(5)	37.168(8)	3951.5(1)
Ca _{10.17} Co _{0.33} (PO ₄) ₇	0.33	10.3965(6)	37.333(0)	4035.2(9)
Ca _{10.0} Co _{0.5} (PO ₄) ₇	0.5	10.3811(9)	37.262(6)	4015.7(1)
Ca _{9.83} Co _{0.67} (PO ₄) ₇	0.67	10.3723(3)	37.238(8)	4006.2(6)
Ca _{9.5} Co(PO ₄) ₇	1	10.3429(2)	37.179(5)	3997.3(4)

Таблица П4. Данные ИК спектроскопии для серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$.

полоса Образец	$\nu[\text{P-O-P}]$ в $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, cm^{-1}	$\nu_{3\text{as}}[\text{PO}_4^{3-}]$, cm^{-1}	$\nu_{1\text{s}}[\text{PO}_4^{3-}]$, cm^{-1}	$\nu_4[\text{PO}_4^{3-}]$, cm^{-1}
$\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$	-	1119, 1097, 1042	967, 941	605, 552, 542
$\text{Ca}_{10.17}\text{Ni}_{0.33}(\text{PO}_4)_7$	-	1121, 1100, 1040, 1021	998, 967	609, 590, 553, 542
$\text{Ca}_{9.83}\text{Ni}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$	-	1123, 1103, 1002	964, 941, 926	609, 595, 555
$\text{Ca}_{9.5}\text{Ni}(\text{PO}_4)_7$	1213	1189, 1125, 1158, 1068, 1030, 1008	976, 942	614, 597, 560
$\text{Ca}_{9.17}\text{Ni}_{1.33}(\text{PO}_4)_7$	-	1128, 998	970, 929	595, 555, 536
$\text{Ca}_{8.92}\text{Ni}_{1.58}(\text{PO}_4)_7$	-	1127, 1001	970, 926	594, 555, 539
$\text{Ca}_{10.17}\text{Co}_{0.33}(\text{PO}_4)_7$	-	1120, 1065, 1045, 1000	967, 941	603, 552, 539
$\text{Ca}_{10.0}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$	-	1120, 1065, 1046, 1000	967, 941	602, 552, 539
$\text{Ca}_{9.83}\text{Co}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$	-	1120, 1065, 1040, 1027, 997	960, 941, 932	601, 552, 539
$\text{Ca}_{9.5}\text{Co}(\text{PO}_4)_7$	-	1121, 1065, 1046, 1027, 1000	960, 941, 926	595, 553, 539

Таблица П5. Кристаллографические и ДСК данные для структур Ca₈MgR(PO₄)₇.

R	La ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Y ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺
T _c , К	735**	705*	763*	762*	786*	802*	862**	842*	834**	860**	838**	820**
ΔH, Дж/г, нагрев		5.53	10.54		8.21	8.44		5.89				
ΔH, Дж/г, охлаждение		5.02	6.11		7.75	9.45		4.95				
Элементарная ячейка												
a, Å	10.38590(4)	10.38012(5)	10.37567(3)	10.36545(6)	10.35951(3)	10.35804(3)	10.35210(5)	10.34949(5)	10.34880(4)	10.34607(3)	10.34409(3)	10.34209(3)
c, Å	37.2559(2)	37.2068(2)	37.1787(2)	37.1198(2)	37.0887(2)	37.0784(2)	37.0413(2)	37.0149(2)	37.0120(2)	36.9968(2)	36.9775(1)	36.9582(1)
V, Å ³	3480.3(2)	3471.8(3)	3466.2(2)	3453.9(4)	3447.1(3)	3445.1(2)	3437.7(3)	3433.6(3)	3432.8(2)	3429.6(2)	3426.5(2)	3425.5(2)
D _x , (г/см ³)	3.2882	3.3015	3.317	3.3464	3.3577	3.3749	3.387	3.4015	3.1886	3.4125	3.4223	3.4282
Кол-во отражений (все/рассм.)	576/561	490/478	573/543	551/533	550/517	576/550	576/568	576/564	576/571	576/572	618/616	408/408
R и R _w (%)	6.67/6.54	4.88/4.75	5.90/5.48	6.23/6.06	5.49/5.09	5.39/5.16	4.71/4.66	5.04/4.93	4.60/4.55	4.11/4.07	4.46/4.45	4.33/4.32
для бреггов. рефлексов (R _{all} /R _{obs})	и 7.44/7.42	и 5.23/5.22	и 6.10/6.06	и 6.64/6.63	и 5.47/5.44	и 5.66/5.64	и 5.16/5.16	и 552/5.51	и 5.69/5.68	и 4.95/4.94	и 5.61/5.60	и 5.48/5.48
R _p и R _{wp} ; R _{exp}	5.10, 6.77, 2.84	4.14, 5.42, 2.62	4.13, 5.36, 2.55	3.80, 5.17, 2.32	3.05, 3.99, 2.17	2.72, 3.62, 2.00	3.24, 4.33, 2.21	2.89, 3.85, 2.06	6.03, 8.17, 2.85	5.06, 6.67, 2.80	5.74, 7.54, 2.69	5.31, 7.54, 2.51
Макс./мин. остаточная плотность, Å ³	1.09/-1.43	0.71/-0.69	0.80/-1.09	1.05/-1.18	0.73/-1.08	0.99/-1.15	0.73/-1.16	0.87/-1.21	0.71/-0.89	0.85/-1.20	0.93/-1.05	0.72/-1.05
n _{f-Ca} M1	1.090	1.139(3)	1.166(3)	1.232(4)	1.237(3)	1.258(3)	1.281(3)	1.319(3)	1.157(2)	1.224(3)	1.371(3)	1.404(3)
n _{f-Ca} M3	0.767	0.726(2)	0.693(3)	0.633(3)	0.593(2)	0.567(2)	0.540(2)	0.534(2)	0.517(1)	0.514(2)	0.492(2)	0.508(2)
n _{f-Mg} M5	0.177	0.168(1)	0.165(1)	0.165(1)	0.163(1)	0.163(1)	0.163(1)	0.166(1)	0.164(1)	0.163(1)	0.164(1)	0.173(1)

* - данные ДСК, ** - данные диэлектрической спектроскопии.

Таблица Пб. Координаты атомов, параметры атомного смещения и заселенности позиций в структурах $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$.

Атом	R	Кратность позиции	x	y	z	U_{iso}	Заселенность, a_i
M1	La ³⁺	36f	0.72073(1)	0.8534(2)	0.43411(4)	0.0106(5)	0.9611 Ca ²⁺ + 0.0389 La ³⁺
	Pr ³⁺		0.7209(1)	0.8516(2)	0.43410(3)	0.0123(3)	0.9391 Ca ²⁺ + 0.0609 Pr ³⁺
	Nd ³⁺		0.7220(1)	0.8520(2)	0.43397(3)	0.0129(3)	0.9203 Ca ²⁺ + 0.0797 Nd ³⁺
	Sm ³⁺		0.7218(1)	0.8517(2)	0.43412(4)	0.0089(9)	0.8911 Ca ²⁺ + 0.1089 Sm ³⁺
	Eu ³⁺		0.72210(9)	0.8515(2)	0.43413(3)	0.0148(3)	0.8795 Ca ²⁺ + 0.1205 Eu ³⁺
	Gd ³⁺		0.72225(11)	0.8514(2)	0.43403(3)	0.0087(8)	0.8654 Ca ²⁺ + 0.1346 Gd ³⁺
	Tb ³⁺		0.72199(9)	0.8512(2)	0.43412(3)	0.0081(3)	0.8554 Ca ²⁺ + 0.1446 Tb ³⁺
	Dy ³⁺		0.72152(11)	0.8508(2)	0.43408(3)	0.0054(4)	0.8506 Ca ²⁺ + 0.1494 Dy ³⁺
	Ho ³⁺		0.72156(8)	0.8511(1)	0.43417(2)	0.0050(2)	0.8462 Ca ²⁺ + 0.1538 Ho ³⁺
	Y ³⁺		0.72182(8)	0.8512(1)	0.43411(2)	0.0120(2)	0.8487 Ca ²⁺ + 0.1513 Y ³⁺
	Er ³⁺		0.72110(8)	0.8509(1)	0.43409(2)	0.0075(5)	0.8333 Ca ²⁺ + 0.1667 Er ³⁺
	Tm ³⁺		0.72092(10)	0.8514(2)	0.43405(3)	0.0099(3)	0.8333 Ca ²⁺ + 0.1667 Tm ³⁺
	Yb ³⁺		0.72092(10)	0.8515(2)	0.43410(3)	0.0107(3)	0.8333 Ca ²⁺ + 0.1667 Yb ³⁺
Lu ³⁺	0.72072(10)	0.8520(2)	0.43412(3)	0.0045(3)	0.8333 Ca ²⁺ + 0.1667 Lu ³⁺		
M3	La ³⁺	36f	0.1354(3)	0.2788(2)	0.32730(4)	0.0127(5)	0.3722 Ca ²⁺ + 0.1278 La ³⁺
	Pr ³⁺		0.1325(3)	0.2763(2)	0.32713(4)	0.0181(5)	0.3945 Ca ²⁺ + 0.1055 Pr ³⁺
	Nd ³⁺		0.1324(3)	0.2777(2)	0.32630(4)	0.0168(5)	0.413 Ca ²⁺ + 0.087 Nd ³⁺
	Sm ³⁺		0.1305(4)	0.2757(3)	0.32706(6)	0.0117(7)	0.4423 Ca ²⁺ + 0.0577 Sm ³⁺
	Eu ³⁺		0.1316(3)	0.2769(2)	0.32659(5)	0.0192(8)	0.4539 Ca ²⁺ + 0.0461 Eu ³⁺
	Gd ³⁺		0.1323(4)	0.2770(3)	0.32682(6)	0.0114(7)	0.4679 Ca ²⁺ + 0.0321 Gd ³⁺
	Tb ³⁺		0.1320(4)	0.2771(2)	0.32686(5)	0.0120(6)	0.4780 Ca ²⁺ + 0.0220 Tb ³⁺
	Dy ³⁺		0.1323(4)	0.2768(3)	0.32699(6)	0.0102(8)	0.4827 Ca ²⁺ + 0.0173 Dy ³⁺

	Ho ³⁺		0.1323(3)	0.2778(2)	0.32674(5)	0.0141(7)	0.4871 Ca ²⁺ + 0.0128 Ho ³⁺
	Y ³⁺		0.1320(3)	0.2774(2)	0.32719(5)	0.01859(5)	0.4846 Ca ²⁺ + 0.0154 Y ³⁺
	Er ³⁺		0.1334(3)	0.2787(2)	0.32675(5)	0.0063(7)	0.5 Ca ²⁺
	Tm ³⁺		0.1326(4)	0.2781(3)	0.32710(6)	0.0074(8)	0.5 Ca ²⁺
	Yb ³⁺		0.1325(4)	0.2772(3)	0.32729(6)	0.0067(7)	0.5 Ca ²⁺
	Lu ³⁺		0.1328(4)	0.2770(3)	0.32714(6)	0.0044(7)	0.5 Ca ²⁺
M5	La ³⁺	6b	0	0	0	0.004(1)	0.971Mg ²⁺ +0.029Ca ²⁺
	Pr ³⁺		0	0	0	0.006(1)	Mg ²⁺
	Nd ³⁺		0	0	0	0.009(1)	Mg ²⁺
	Sm ³⁺		0	0	0	0.002(2)	Mg ²⁺
	Eu ³⁺		0	0	0	0.012(1)	Mg ²⁺
	Gd ³⁺		0	0	0	0.003(2)	Mg ²⁺
	Tb ³⁺		0	0	0	0.0093(14)	Mg ²⁺
	Dy ³⁺		0	0	0	0.0026(15)	Mg ²⁺
	Ho ³⁺		0	0	0	0.0098(11)	Mg ²⁺
	Y ³⁺		0	0	0	0.0066(10)	Mg ²⁺
	Er ³⁺		0	0	0	0.0069(11)	Mg ²⁺
	Tm ³⁺		0	0	0	0.0010(9)	0.982Mg ²⁺ +0.018Ca ²⁺
	Yb ³⁺		0	0	0	0.0051(13)	Mg ²⁺
Lu ³⁺	0	0	0	0.0010(9)	0.927Mg ²⁺ +0.083Ca ²⁺		
P1	La ³⁺	12c	0	0	0.2667(2)	0.028(2)	0.5
	Pr ³⁺		0	0	0.2686(2)	0.034(2)	
	Nd ³⁺		0	0	0.2681(2)	0.029(2)	
	Sm ³⁺		0	0	0.2677(2)	0.054(3)	
	Eu ³⁺		0	0	0.2683(2)	0.037(2)	

	Gd ³⁺		0	0	0.2676(2)	0.044(3)	
	Tb ³⁺		0	0	0.2674(2)	0.028(2)	
	Dy ³⁺		0	0	0.2678(2)	0.036(2)	
	Ho ³⁺		0	0	0.26804(13)	0.0225(14)	
	Y ³⁺		0	0	0.26783(12)	0.0220(13)	
	Er ³⁺		0	0	0.26786(14)	0.0205(15)	
	Tm ³⁺		0	0	0.2674(2)	0.031(2)	
	Yb ³⁺		0	0	0.26768(16)	0.022(2)	
	Lu ³⁺		0	0	0.26778(17)	0.021(2)	
P2	La ³⁺	36f	0.3201(2)	0.1721(3)	0.36566(6)	0.0073(5)	1
	Pr ³⁺		0.3195(1)	0.1730(2)	0.36533(5)	0.0132(5)	
	Nd ³⁺		0.3193(2)	0.1753(2)	0.36531(5)	0.0095(5)	
	Sm ³⁺		0.3193(2)	0.1739(3)	0.36572(7)	0.0092(6)	
	Eu ³⁺		0.3192(1)	0.1751(2)	0.36503(5)	0.0115(5)	
	Gd ³⁺		0.3198(2)	0.1741(3)	0.36553(6)	0.0060(5)	
	Tb ³⁺		0.3194(1)	0.1748(2)	0.36510(5)	0.0059(5)	
	Dy ³⁺		0.3198(2)	0.1743(3)	0.36514(6)	0.0036(5)	
	Ho ³⁺		0.3196(1)	0.1753(2)	0.36519(4)	0.0059(3)	
	Y ³⁺		0.31946(11)	0.1748(2)	0.36523(4)	0.0092(3)	
	Er ³⁺		0.31999(13)	0.1752(2)	0.36521(4)	0.0041(4)	
	Tm ³⁺		0.31939(15)	0.1744(3)	0.36551(5)	0.0074(5)	
	Yb ³⁺		0.31986(15)	0.1732(2)	0.36553(5)	0.0064(7)	
	Lu ³⁺		0.31946(15)	0.1735(3)	0.36552(5)	0.0041(5)	
O1	La ³⁺	12c	0	0	0.3094(2)	0.035(3)	0.5
	Pr ³⁺		0	0	0.3117(2)	0.026(2)	

	Nd ³⁺		0	0	0.3105(2)	0.018(2)	
	Sm ³⁺		0	0	0.3109(2)	0.015(3)	
	Eu ³⁺		0	0	0.3107(2)	0.009(2)	
	Gd ³⁺		0	0	0.3099(2)	0.026(3)	
	Tb ³⁺		0	0	0.3109(1)	0.010(2)	
	Dy ³⁺		0	0	0.3109(2)	0.009(2)	
	Ho ³⁺		0	0	0.3111(2)	0.020(2)	
	Y ³⁺		0	0	0.3099(2)	0.022(2)	
	Er ³⁺		0	0	0.3109(1)	0.018(2)	
	Tm ⁺		0	0	0.3111(2)	0.008(2)	
	Yb ³⁺		0	0	0.3109(2)	0.025(2)	
	Lu ³⁺		0	0	0.3111(2)	0.024(3)	
O2	La ³⁺	36f	0.018(2)	-0.129(1)	0.2539(6)	0.035(3)	0.5
	Pr ³⁺		0.010(2)	-0.1311(9)	0.2554(4)	0.026(2)	
	Nd ³⁺		0.015(1)	-0.1325(9)	0.2562(3)	0.018(2)	
	Sm ⁺		0.017(2)	-0.133(1)	0.2554(5)	0.015(3)	
	Eu ³⁺		0.0106(11)	-0.1333(7)	0.2569(3)	0.009(2)	
	Gd ³⁺		0.0085(17)	-0.138(1)	0.2564(5)	0.026(3)	
	Tb ³⁺		0.0124(13)	-0.1350(8)	0.2561(4)	0.010(2)	
	Dy ³⁺		0.0128(15)	-0.135(1)	0.2559(4)	0.009(2)	
	Ho ³⁺		0.0090(16)	-0.1377(9)	0.2544(4)	0.020(2)	
	Y ³⁺		0.0085(14)	-0.1355(8)	0.2549(4)	0.022(2)	
	Er ³⁺		0.008(2)	-0.138(1)	0.2546(4)	0.018(2)	
	Tm ³⁺		0.0228(14)	-0.1292(9)	0.2536(4)	0.008(2)	
	Yb ³⁺		0.014(2)	-0.136(1)	0.2527(7)	0.025(2)	

	Lu ³⁺		0.017(2)	-0.133(1)	0.2537(5)	0.024(3)	
O3	La ³⁺	36f	0.2795(4)	0.1684(4)	0.3261(1)	0.0063(6)	1
	Pr ³⁺		0.2819(3)	0.1689(4)	0.32604(9)	0.0133(5)	
	Nd ³⁺		0.2832(3)	0.1683(4)	0.3258(1)	0.0101(5)	
	Sm ³⁺		0.2787(4)	0.1738(5)	0.3264(1)	0.0054(7)	
	Eu ³⁺		0.2806(3)	0.1695(4)	0.32625(9)	0.0119(5)	
	Gd ³⁺		0.2837(4)	0.1738(4)	0.3264(1)	0.0069(6)	
	Tb ³⁺		0.2832(3)	0.1698(4)	0.32539(9)	0.0062(5)	
	Dy ³⁺		0.2807(4)	0.1715(4)	0.32632(10)	0.0033(6)	
	Ho ³⁺		0.2838(3)	0.1690(3)	0.32539(8)	0.0118(4)	
	Y ³⁺		0.2828(3)	0.1685(3)	0.32605(8)	0.0143(4)	
	Er ³⁺		0.2822(3)	0.1680(3)	0.32583(9)	0.0097(5)	
	Tm ³⁺		0.2803(4)	0.1702(4)	0.32619(10)	0.0070(6)	
	Yb ³⁺		0.2796(4)	0.1688(4)	0.3260(1)	0.0147(9)	
	Lu ³⁺		0.2810(4)	0.1685(4)	0.32583(10)	0.0046(6)	
O4	La ³⁺	36f	0.2520(5)	0.0152(5)	0.3815(1)	0.0063(6)	1
	Pr ³⁺		0.2491(4)	0.0192(4)	0.3814(1)	0.0133(5)	
	Nd ³⁺		0.2486(4)	0.0169(5)	0.3820(1)	0.0101(5)	
	Sm ³⁺		0.2473(5)	0.0198(5)	0.3813(2)	0.0054(7)	
	Eu ³⁺		0.2466(4)	0.0205(4)	0.38239(11)	0.0119(5)	
	Gd ³⁺		0.2487(4)	0.0219(5)	0.3814(1)	0.0069(6)	
	Tb ³⁺		0.2481(4)	0.0205(4)	0.3819(1)	0.0062(5)	
	Dy ³⁺		0.2476(4)	0.0206(5)	0.38183(14)	0.0033(6)	
	Ho ³⁺		0.2486(3)	0.0195(3)	0.38187(10)	0.0118(4)	
	Y ³⁺		0.2480(3)	0.0203(3)	0.38160(10)	0.0143(4)	

	Er ³⁺		0.2475(4)	0.0191(4)	0.3816(1)	0.0097(7)	
	Tm ³⁺		0.2483(4)	0.0187(5)	0.38111(13)	0.0070(6)	
	Yb ³⁺		0.2479(4)	0.0184(5)	0.38056(14)	0.0147(6)	
	Lu ³⁺		0.2466(5)	0.0164(5)	0.38124(14)	0.0046(6)	
O5	La ³⁺	36f	0.2750(5)	0.2750(5)	0.3824(2)	0.0063(6)	1
	Pr ³⁺		0.2745(4)	0.2762(4)	0.3821(1)	0.0133(5)	
	Nd ³⁺		0.2701(4)	0.2797(4)	0.3827(1)	0.0101(5)	
	Sm ³⁺		0.2788(5)	0.2818(5)	0.3818(2)	0.0054(7)	
	Eu ³⁺		0.2718(4)	0.2781(4)	0.38278(12)	0.0119(5)	
	Gd ³⁺		0.2753(5)	0.2798(5)	0.38247(15)	0.0069(6)	
	Tb ³⁺		0.2723(4)	0.2797(4)	0.38252(13)	0.0062(5)	
	Dy ³⁺		0.2747(5)	0.2797(4)	0.38299(15)	0.0033(6)	
	Ho ³⁺		0.2714(4)	0.2789(3)	0.38284(11)	0.0118(4)	
	Y ³⁺		0.2718(3)	0.2788(3)	0.38260(10)	0.0143(4)	
	Er ³⁺		0.2732(4)	0.2797(4)	0.38295(12)	0.0097(5)	
	Tm ³⁺		0.2787(5)	0.2822(4)	0.38221(14)	0.0070(6)	
	Yb ³⁺		0.2768(5)	0.2793(5)	0.38201(15)	0.0147(6)	
	Lu ³⁺		0.2741(5)	0.2777(5)	0.38243(15)	0.0046(6)	
O6	La ³⁺	36f	0.4904(4)	0.2477(7)	0.3699(1)	0.0063(6)	1
	Pr ³⁺		0.4893(3)	0.2492(5)	0.3703(1)	0.0133(5)	
	Nd ³⁺		0.4924(4)	0.2491(6)	0.3704(1)	0.0101(5)	
	Sm ³⁺		0.4879(4)	0.2499(8)	0.3702(1)	0.0054(7)	
	Eu ³⁺		0.4904(3)	0.2497(6)	0.37044(9)	0.0119(5)	
	Gd ³⁺		0.4879(4)	0.2478(7)	0.37024(11)	0.0069(6)	

Tb ³⁺	0.4911(3)	0.2489(6)	0.37071(9)	0.0062(5)
Dy ³⁺	0.4886(4)	0.2482(7)	0.37110(10)	0.0033(6)
Ho ³⁺	0.4910(3)	0.2486(5)	0.37099(8)	0.0118(4)
Y ³⁺	0.4911(3)	0.2495(4)	0.37087(8)	0.0143(4)
Er ³⁺	0.4901(3)	0.2473(5)	0.37112(9)	0.0097(5)
Tm ³⁺	0.4893(4)	0.2494(6)	0.37111(10)	0.0070(6)
Yb ³⁺	0.4907(4)	0.2473(7)	0.37111(11)	0.0147(6)
Lu ³⁺	0.4919(4)	0.2489(7)	0.37137(11)	0.0046(6)

Таблица П7. Межатомные расстояния в структурах Ca₈MgR(PO₄)₇.

Полиэдр	Расстояния e, Å	La ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Y ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
M1O ₉	M1-O2	2.362(19)	2.436(14)	2.396(13)	2.354(17)	2.435(11)	2.414(15)	2.393(12)	2.376(15)	2.408(13)	2.379(14)	2.379(16)	2.295(13)	2.32(2)	2.324(18)
	M1-O2	2.504(11)	2.447(8)	2.455(8)	2.459(10)	2.429(6)	2.392(9)	2.424(7)	2.422(9)	2.415(7)	2.402(8)	2.392(9)	2.504(8)	2.438(13)	2.462(11)
	M1-O3	2.400(4)	2.387(3)	2.380(4)	2.414(5)	2.396(3)	2.394(4)	2.353(4)	2.389(4)	2.374(3)	2.344(3)	2.365(3)	2.387(4)	2.377(4)	2.365(4)
	M1-O4	2.394(6)	2.394(5)	2.357(5)	2.390(6)	2.355(5)	2.391(6)	2.369(5)	2.367(6)	2.375(4)	2.365(4)	2.367(5)	2.384(6)	2.399(6)	2.372(6)
	M1-O4	2.688(6)	2.714(4)	2.704(5)	2.729(6)	2.723(4)	2.716(5)	2.708(5)	2.713(5)	2.710(4)	2.697(4)	2.709(4)	2.710(5)	2.718(5)	2.721(5)
	M1-O5	2.442(7)	2.452(5)	2.394(6)	2.470(7)	2.409(5)	2.431(6)	2.413(6)	2.410(6)	2.408(4)	2.399(5)	2.401(5)	2.445(6)	2.446(6)	2.418(6)
	M1-O5	2.535(7)	2.556(6)	2.574(6)	2.514(8)	2.567(6)	2.542(7)	2.561(6)	2.536(7)	2.565(5)	2.563(5)	2.546(6)	2.502(7)	2.523(7)	2.535(7)
	M1-O6	2.441(7)	2.440(6)	2.413(6)	2.444(8)	2.418(6)	2.418(7)	2.401(6)	2.404(7)	2.403(5)	2.395(5)	2.390(5)	2.419(6)	2.390(7)	2.397(7)
	M1-O6	2.476(5)	2.461(4)	2.463(5)	2.443(6)	2.448(4)	2.462(5)	2.453(4)	2.449(5)	2.445(3)	2.450(4)	2.461(4)	2.437(5)	2.458(5)	2.440(5)
	<M1-O>	2.471	2.476	2.460	2.469	2.464	2.462	2.453	2.452	2.456	2.444	2.446	2.454	2.452	2.448
M3O ₈	M3-O1	2.595(2)	2.550(1)	2.564(2)	2.548(2)	2.554(2)	2.563(2)	2.555(2)	2.555(3)	2.569(2)	2.556(2)	2.566(2)	2.561(3)	2.556(3)	2.550(3)
	M3-O3	2.295(6)	2.318(5)	2.348(6)	2.259(7)	2.310(6)	2.296(7)	2.329(6)	2.287(7)	2.338(5)	2.343(5)	2.333(6)	2.299(7)	2.297(7)	2.308(7)

	M3-O3	2.740(5)	2.714(4)	2.705(4)	2.738(5)	2.706(4)	2.750(5)	2.710(5)	2.731(5)	2.697(4)	2.703(4)	2.704(4)	2.718(5)	2.704(5)	2.701(5)
	M3-O3	2.841(6)	2.860(5)	2.868(5)	2.774(7)	2.829(5)	2.811(6)	2.848(6)	2.809(7)	2.846(5)	2.854(5)	2.847(5)	2.807(6)	2.824(6)	2.841(6)
	M3-O4	2.453(6)	2.456(4)	2.485(5)	2.440(6)	2.493(5)	2.466(6)	2.470(5)	2.468(6)	2.448(4)	2.468(4)	2.460(5)	2.429(6)	2.404(6)	2.420(6)
	M3-O4	2.520(5)	2.571(4)	2.546(4)	2.585(5)	2.595(4)	2.579(5)	2.581(5)	2.581(5)	2.579(4)	2.563(4)	2.549(4)	2.546(5)	2.538(5)	2.534(5)
	M3-O5	2.528(6)	2.522(5)	2.530(6)	2.529(7)	2.536(5)	2.531(6)	2.514(6)	2.537(7)	2.506(4)	2.522(5)	2.529(5)	2.525(6)	2.506(6)	2.508(6)
	M3-O5	2.354(7)	2.326(5)	2.256(6)	2.289(7)	2.283(5)	2.294(7)	2.275(6)	2.303(7)	2.285(5)	2.274(5)	2.283(5)	2.288(7)	2.300(7)	2.303(7)
	<M3-O>	2.541	2.540	2.538	2.520	2.538	2.536	2.535	2.534	2.534	2.535	2.534	2.522	2.516	2.521
M5O ₈	6×M5-O6	2.089(4)	2.106(3)	2.086(3)	2.110(4)	2.097(3)	2.108(4)	2.096(3)	2.124(7)	2.099(3)	2.103(5)	2.111(3)	2.116(4)	2.105(4)	2.102(4)
P1O ₄	P1-O1	1.590(6)	1.606(5)	1.575(6)	1.603(8)	1.575(6)	1.571(7)	1.611(6)	1.593(7)	1.555(4)	1.594(5)	1.590(5)	1.615(6)	1.596(6)	1.600(6)
	3×P1-O2	1.518(18)	1.496(13)	1.523(12)	1.547(16)	1.499(10)	1.533(15)	1.524(12)	1.535(12)	1.525(12)	1.557(13)	1.553(15)	1.555(11)	1.582(18)	1.556(18)
	<P1-O>	1.536	1.524	1.536	1.561	1.518	1.543	1.546	1.550	1.533	1.566	1.562	1.570	1.586	1.567
P2O ₄	P2-O3	1.530(5)	1.509(4)	1.507(4)	1.519(5)	1.487(4)	1.500(5)	1.512(4)	1.494(5)	1.492(3)	1.512(3)	1.500(4)	1.504(4)	1.514(4)	1.512(4)
	P2-O4	1.531(5)	1.507(4)	1.555(5)	1.500(6)	1.530(4)	1.487(5)	1.517(4)	1.511(5)	1.513(3)	1.528(4)	1.526(4)	1.511(5)	1.494(5)	1.523(5)
	P2-O5	1.502(7)	1.502(5)	1.549(6)	1.501(7)	1.528(5)	1.521(6)	1.537(6)	1.537(6)	1.532(4)	1.536(5)	1.535(5)	1.507(6)	1.504(6)	1.509(6)
	P2-O6	1.542(4)	1.539(3)	1.573(4)	1.526(4)	1.553(3)	1.522(4)	1.558(3)	1.532(4)	1.557(3)	1.556(3)	1.545(3)	1.539(4)	1.548(4)	1.563(4)
	<P2-O>	1.526	1.514	1.546	1.512	1.525	1.508	1.531	1.519	1.524	1.533	1.527	1.515	1.515	1.527
	M3-M3	1.083(2)	1.131(2)	1.137(2)	1.144(3)	1.138(3)	1.128(3)	1.125(3)	1.120(3)	1.109(2)	1.116(3)	1.101(3)	1.100(3)	1.107(3)	1.114(3)
	P1-P1	1.242(9)	1.380(8)	1.349(8)	1.311(12)	1.354(8)	1.302(10)	1.286(8)	1.319(10)	1.320(6)	1.335(7)	1.321(8)	1.288(9)	1.306(9)	1.313(9)

Таблица П8. Координаты атомов, параметры атомного смещения и заселенности позиций в структурах $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$.

Атом	Образец	x	y	z	U_{iso}	Заселенность, a_i
M1	II	0.72156(12)	0.8514(2)	0.43413(4)	0.0224(4)	0.8877Ca ²⁺ +0.1123Eu ³⁺
	III	0.7214(2)	0.8507(3)	0.43394(4)	0.0221(4)	0.8749Ca ²⁺ +0.1251Eu ³⁺
M3	II	0.1337(5)	0.2780(3)	0.32646(6)	0.0348(8)	0.4457Ca ²⁺ +0.0543Eu ³⁺
	III	0.1336(6)	0.2777(3)	0.32644(7)	0.0294(9)	0.4584Ca ²⁺ +0.0416Eu ³⁺
M5	II	0	0	0	0.020(2)	Mg ²⁺
	III	0	0	0	0.028(3)	Mg ²⁺
P1	II	0	0	0.2694(2)	0.045(3)	0.5
	III	0	0	0.2703(3)	0.047(3)	0.5
P2	II	0.3191(2)	0.1733(4)	0.36495(7)	0.0232(7)	1
	III	0.3192(2)	0.1727(4)	0.36478(8)	0.0236(8)	1
O1	II	0	0	0.3118(4)	0.028(3)	0.5
	III	0	0	0.3134(6)	0.041(4)	0.5
O2	II	0.0097(12)	-0.1365(10)	0.2594(3)	0.028(3)	0.5
	III	0.0096(19)	-0.1356(13)	0.2577(5)	0.041(4)	0.5
O3	II	0.2825(4)	0.1704(5)	0.32570(12)	0.0193(8)	1
	III	0.2812(5)	0.1703(6)	0.32581(14)	0.0167(9)	1
O4	II	0.2464(5)	0.0234(6)	0.38194(16)	0.0193(8)	1
	III	0.2474(6)	0.0234(7)	0.3820(2)	0.0167(9)	1
O5	II	0.2726(6)	0.2769(5)	0.3828(2)	0.0193(8)	1
	III	0.2719(7)	0.2775(6)	0.3829(2)	0.0167(9)	1
O6	II	0.4890(4)	0.2508(8)	0.37043(12)	0.0193(8)	1
	III	0.4894(5)	0.2511(9)	0.37082(14)	0.0167(9)	1

Таблица П9. Межатомные расстояния в структурах $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ (II и III, полученных в различных условиях).

Полиэдр	Расстояние, Å	Образец II	Образец III
M1O ₈	M1-O2	2.454(1)	2.431(2)
	M1-O2	2.386(8)	2.397(1)
	M1-O3	2.368(5)	2.383(5)
	M1-O4	2.385(7)	2.375(8)
	M1-O5	2.416(8)	2.407(9)
	M1-O5	2.562(8)	2.572(9)
	M1-O6	2.442(8)	2.437(9)
	M1-O6	2.436(6)	2.436(7)
	<M1-O>	2.466	2.463
	M3-O1	2.554(4)	2.540(5)
M3O ₈	M3-O3	2.311(8)	2.298(9)
	M3-O3	2.733(6)	2.732(7)
	M3-O3	2.843(7)	2.836(9)
	M3-O4	2.507(7)	2.511(8)
	M3-O4	2.592(6)	2.593(7)
	M3-O5	2.540(8)	2.537(9)
	M3-O5	2.298(8)	2.293(9)
	<M3-O>	2.547	2.543
6×M5-O6	2.107(4)	2.114(5)	
M5O ₆	P1-O1	1.573(18)	1.60(2)
	P1O ₄	3×P1-O2	1.514(10)
		<P1-O>	1.529
P2O ₄	P2-O3	1.501(5)	1.496(6)
	P2-O4	1.485(6)	1.485(7)
	P2-O5	1.530(8)	1.550(9)
	P2-O6	1.540(4)	1.546(5)
	<P2-O>	1.514	1.519

Таблица П10. Кристаллографические данные для структур $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$) ($\text{SG } R\bar{3}c, Z = 6, T = 293\text{K}$).

Состав образца	La	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho
Параметры эл. яч.:							
$a, \text{Å}$	10.3970(1)	10.37675(2)	10.37299(3)	10.37079(9)	10.361082(9)	10.358250(8)	10.35424(9)
$c, \text{Å}$	37.2654(8)	37.18292(7)	37.14008(9)	37.1215(6)	37.06516(6)	37.04020(5)	37.02014(7)
$V, \text{Å}^3$	3488.6(4)	3467.343(9)	3460.841(2)	3457.64(8)	3445.932(7)	3441.729(6)	3437.204(9)
Рассчитанная плотность, г/см^3	3.398(1)	3.4339	3.4580	3.4810	3.4977	3.4971	3.5240
Данные съемки							
Дифрактометр	BL15XU beamline of Spring-8						
Излучение/Длина волны ($\lambda, \text{Å}$)	Синхротрон/0.65298						
2θ диапазон ($^\circ$)	3.041 - 59.391						
Шаг (2θ)	0.003						
I_{\max}	906016	566041	447615	498765	531438	500720	799152
Число точек	18751						
Уточнение							
Метод уточнения	Ритвельд						
Функция фона	Псевдо-Войт, 15 terms						
Число рефлексов (всех/наблюдаемых)	763/637	762/644	762/657	762/655	761/678	761/669	758/664
Число уточненных параметров/уточненных атомных параметров	62/40	60/38	60/38	60/38	58/38	55/38	57/40
R и R_w (%) для отражений Брэгга ($R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$)	9.85/8.29,	8.84/7.27,	8.20/6.89,	7.63/6.48,	7.51/6.55,	7.93/7.29,	8.20/6.80,
R_p и R_{wp} ; R_{exp} (%)	9.83/9.73	7.93/7.82	7.76/7.65	7.61/7.32	7.51/7.47	8.02/7.99	8.23/8.16
Max/Min остаточная плотность (e) (Å^3)	2.11, 2.97, 0.48	2.28, 3.18, 0.66	2.37, 3.40, 0.67	2.09, 2.81, 0.44	2.36, 3.30, 0.68	2.10, 3.04, 0.66	2.27, 3.19, 0.47
$\rho_{\text{Ca}}M1$	1.46/-2.11	1.36/-1.97	1.22/-1.75	1.23/-1.71	1.26/-2.05	1.30/-2.57	1.50/-1.65
$\rho_{\text{Ca}}M3$	1.097(4)	1.128(5)	1.210(8)	1.289(3)	1.444(6)	1.450(6)	1.482(8)
$\rho_{\text{Zn}}M5$	0.727(3)	0.652(3)	0.561(5)	0.635(8)	0.525(4)	0.508(4)	0.497(4)
	0.989(6)	0.982(1)	0.991(8)	0.996(2)	0.988(6)	0.981(6)	0.998(1)

Таблица П11. Атомные координаты, симметрия позиций, параметры изотропного смещения и заселенности позиций для соединений $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$).

Атом	Симметрия позиции	x	y	z	$U_{\text{iso}} \cdot 100$	Заселенность позиции
$\text{Ca}_8\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7$						
M1	36f	0.7211(1)	0.8535(3)	0.43436(4)	1.18(4)	0.9519(1)Ca ²⁺ +0.0481(2)La ³⁺
M3	36f	0.124(7)	0.272(6)	0.3263(3)	1.31(1)	0.3815(2) Ca ²⁺ 0.1185(4) La ³⁺
M5	6b	0	0	0	1.83(7)	1 (Zn ²⁺)
P1	12c	0	0	0.2683(2)	1.8(2)	0.5
P2	36f	0.3204(2)	0.1744(4)	0.3650(1)	1.32(6)	1
O1	12c	0	0	0.3112(4)	2.4(3)	0.5
O2	36f	0.012(2)	0.865(9)	0.2573(4)	2.4(3)	0.5
O3	36f	0.2842(4)	0.1646(7)	0.32548(12)	1.24(2)	1
O4	36f	0.2547(6)	0.0161(6)	0.38291(16)	0.3(2)	1
O5	36f	0.2708(7)	0.2773(7)	0.3817(2)	3.1(2)	1
O6	36f	0.4929(4)	0.2457(9)	0.37021(11)	0.2(1)	1
$\text{Ca}_8\text{ZnNd}(\text{PO}_4)_7$						
M1	36f	0.7206(9)	0.8521(2)	0.43439(3)	1.34(4)	0.9177(6) Ca ²⁺ 0.0823(6) Nd ³⁺
M3	36f	0.1296(7) 0.1352(9)	0.2894(6) 0.2626(9)	0.3272(2) 0.3248(2)	1.07(9)	0.4156(6) Ca ²⁺ 0.0844(6) Nd ³⁺
M5	6b	0	0	0	1.88(6)	Zn ²⁺
P1	12c	0	0	0.2693(9)	2.6(2)	0.5P
P2	36f	0.3202(8)	0.1749(3)	0.36505(6)	1.30(5)	P
O1	12c	0	0	0.3118(4)	3.33(3)	0.5O
O2	36f	0.0137(2)	-0.1338(7)	0.2562(4)	3.33(3)	0.5O
O3	36f	0.2857(4)	0.1707(5)	0.32510(12)	1.66(6)	O
O4	36f	0.2506(5)	0.0194(5)	0.38235(14)	1.66(6)	O
O5	36f	0.2721(5)	0.2819(5)	0.38170(16)	1.66(6)	O
O6	36f	0.4918(4)	0.2473(7)	0.36992(10)	1.66(6)	O

<hr/>						
$\text{Ca}_8\text{ZnSm}(\text{PO}_4)_7$						
M1	36f	0.7212(8)	0.8593(6)	0.4349(9)	0.86(6)	0.8792(9) Ca ²⁺
		0.7175(9)	0.8358(8)	0.4332(4)		0.1208(9) Sm ³⁺
M3	36f	0.1308(5)	0.2753(3)	0.32626(7)	1.22(9)	0.4541(1) Ca ²⁺
						0.0459(9) Sm ³⁺
M5	6b	0	0	0	2.20(9)	Zn ²⁺
P1	12c	0	0	0.2684(2)	2.6(3)	0.5P
P2	36f	0.3199(2)	0.1756(4)	0.36492(7)	0.67(7)	P
O1	12c	0	0	0.3084(5)	2.1(3)	0.5O
O2	36f	0.011(2)	-0.1362(2)	0.2551(6)	2.1(3)	0.5O
O3	36f	0.2890(5)	0.1678(7)	0.3263(2)	1.37(8)	O
O4	36f	0.2497(7)	0.0183(7)	0.3822(2)	1.37(8)	O
O5	36f	0.2709(7)	0.2797(7)	0.3821(2)	1.37(8)	O
O6	36f	0.4921(5)	0.2465(8)	0.3704(1)	1.37(8)	O
<hr/>						
$\text{Ca}_8\text{ZnGd}(\text{PO}_4)_7$						
M1	36f	0.7217(3)	0.8506(4)	0.43402(8)	0.54(1)	0.8805(1) Ca ²⁺
						0.1195(1) Gd ³⁺
M3	36f	0.1304(9)	0.2720(6)	0.32804(9)	1.51(2)	0.4528(3) Ca ²⁺
						0.0472(3) Gd ³⁺
M5	6b	0	0	0	1.17(2)	Zn ²⁺
P1	12c	0	0	0.2689(5)	2.9(6)	0.5P
P2	36f	0.3180(4)	0.1734(7)	0.3647(1)	0.08(2)	P
O1	12c	0	0	0.3183(8)	0.04(3)	0.5O
O2	36f	0.018(4)	-0.1341(2)	0.2536(9)	0.04(3)	0.5O
O3	36f	0.2621(9)	0.1702(8)	0.3220(3)	0.04(3)	O
O4	36f	0.2420(9)	0.0132(9)	0.3801(3)	0.04(3)	O
O5	36f	0.2813(8)	0.2923(7)	0.3814(4)	0.04(3)	O
O6	36f	0.4904(8)	0.2566(2)	0.3692(3)	0.04(3)	O
<hr/>						
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$						
M1	36f	0.72000(9)	0.8513(2)	0.43416(3)	1.24(3)	0.8433(7) Ca ²⁺
						0.1567(7) Tb ³⁺
M3	36f	0.1335(5)	0.2774(3)	0.32622(6)	0.81(8)	0.4900(1) Ca ²⁺
						0.0100(7) Tb ³⁺

M5	6b	0	0	0	1.98(7)	Zn ²⁺
P1	12c	0	0	0.2675(2)	1.36(2)	0.5P
P2	36f	0.3208(2)	0.1754(3)	0.36488(6)	1.07(6)	P
O1	12c	0	0	0.3099(4)	2.06(3)	0.5O
O2	36f	0.01(2)	-0.137(9)	0.2572(4)	2.6(3)	0.5O
O3	36f	0.2865(4)	0.1660(6)	0.3257(2)	2.2(2)	O
O4	36f	0.2507(5)	0.0175(6)	0.3835(3)	1.6(2)	O
O5	36f	0.2682(6)	0.2784(6)	0.3831(2)	2.12(2)	O
O6	36f	0.4905(4)	0.2485(7)	0.3715(9)	0.05(2)	O
<hr/>						
Ca ₈ ZnDy(PO ₄) ₇ (Ca _{8.206} Zn _{0.793} Dy(PO ₄) ₇)						
M1	36f	0.7205(1)	0.8529(1)	0.4343(1)	1.35(3)	0.8333 Ca ²⁺ 0.1667 Dy ³⁺
M3	36f	0.1336(1)	0.2776(2)	0.3259(1)	0.68(1)	0.5 Ca ²⁺
M5	6b	0	0	0	1.74(7)	0.7931 Zn ²⁺ 0.2065 Ca ²⁺
P1	12c	0	0	0.2692(1)	1.82(1)	0.5P
P2	36f	0.3211(2)	0.1769(1)	0.3651(2)	1.39(3)	P
O1	12c	0	0	0.3113(2)	1.45(9)	0.5O
O2	36f	0.0039(1)	-0.1407(1)	0.2586(3)	1.45(9)	0.5O
O3	36f	0.2836(4)	0.1658(3)	0.3253(2)	1.53(3)	O
O4	36f	0.2541(6)	0.0182(3)	0.3819(2)	2.25(4)	O
O5	36f	0.2697(3)	0.2764(1)	0.3817(1)	1.08(1)	O
O6	36f	0.4933(2)	0.2468(6)	0.3708(1)	0.02(1)	O
<hr/>						
Ca ₈ ZnHo(PO ₄) ₇ (Ca _{8.081} Zn _{0.923} Ho _{0.996} (PO ₄) ₇)						
M1	36f	0.7204(9)	0.8435(8)	0.4342(3)	1.57(5)	0.8333 Ca ²⁺ 0.1667 Ho ³⁺
		0.7186(9)	0.8610(9)	0.4341(4)		
M3	36f	0.1346(7)	0.2788(3)	0.32608(8)	1.05(8)	0.5 Ca ²⁺
M5	6b	0	0	0	2.48(1)	0.9232 Zn ²⁺ 0.0768 Ca ²⁺
P1	12c	0	0	0.2688(2)	2.60(9)	0.5P
P2	36f	0.3199(2)	0.1750(4)	0.36534(7)	1.25(7)	P
O1	12c	0	0	0.3094(5)	2.81(3)	0.5O
O2	36f	0.019(2)	-0.1294(9)	0.2543(6)	2.81(3)	0.5O
O3	36f	0.2874(5)	0.1640(8)	0.3254(2)	2.30(2)	O
O4	36f	0.2501(7)	0.0181(7)	0.3831(2)	1.78(2)	O
O5	36f	0.2680(7)	0.2778(7)	0.3826(2)	2.29(1)	O
O6	36f	0.4915(5)	0.2481(9)	0.3714(1);	0.75(1)	O

Таблица П12. Межатомные расстояния (Å) в структурах $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$).

Полиэдр	Расстояние	d, Å (La)	d, Å (Nd)	d, Å (Sm)	d, Å (Gd)	d, Å (Tb)	d, Å (Dy)	d, Å (Ho)
$M1O_8$	$M1-O2$	2.432(1)	2.3923(2)	2.41(2)	2.32(4)	2.4113(2)	2.4652(1)	2.32(2)
	$M1-O2'$	2.429(2)	2.4371(9)	2.451(2)	2.46(2)	2.389(9)	2.3409(2)	2.463(9)
	$M1-O3$	2.352(4)	2.329(4)	2.345(8)	2.341(9)	2.340(5)	2.3389(3)	2.320(9)
	$M1-O4$	2.364(7)	2.380(6)	2.4301(8)	2.387(8)	2.323(7)	2.3845(1)	2.290(9)
	$M1-O4$	2.653(7)	2.594(6)	2.7653(9)	2.758(9)	2.668(6)	2.6617(2)	2.598(8)
	$M1-O5$	2.437(9)	2.435(7)	2.3911(9)	2.463(9)	2.372(8)	2.4191(6)	2.434(7)
	$M1-O5$	2.565(9)	2.548(7)	2.4874(9)	2.485(9)	2.575(9)	2.5695(8)	2.658(9)
	$M1-O6$	2.398(9)	2.415(8)	2.4241(9)	2.503(9)	2.409(7)	2.3895(2)	2.351(9)
	$M1-O6$	2.492(6)	2.483(6)	2.431(9)	2.421(9)	2.451(5)	2.4719(3)	2.501(7)
	< $M1-O$ >	2.458(9)	2.448(8)	2.459(8)	2.459(7)	2.438(2)	2.4491(5)	2.439(2)
$M3O_9$	$M3-O1$	2.52(7)	2.668(7)	2.562(6)	2.470(7)	2.562(4)	2.5487(2)	2.576(5)
	$M3-O2$	2.91(2)	3.0361(2)	2.97(3)	3.05(5)	2.9031(2)	2.8654(6)	2.97(2)
	$M3-O3$	2.42(9)	2.4793(9)	2.401(9)	2.116(9)	2.383(8)	2.3562(1)	2.408(9)
	$M3-O3$	2.60(8)	2.711(7)	2.683(8)	2.725(8)	2.688(7)	2.6882(3)	2.679(9)
	$M3-O3$	2.92(8)	2.7251(9)	2.922(9)	2.753(9)	2.922(8)	2.9046(3)	2.943(7)
	$M3-O4$	2.49(9)	2.454(9)	2.491(8)	2.437(9)	2.538(7)	2.5079(4)	2.535(8)
	$M3-O4$	2.61(7)	2.588(8)	2.570(7)	2.547(9)	2.566(6)	2.5213(2)	2.549(8)
	$M3-O5$	2.55(6)	2.5322(8)	2.521(9)	2.477(9)	2.524(7)	2.5068(3)	2.511(9)
	$M3-O5$	2.25(9)	2.1582(9)	2.252(9)	2.279(9)	2.264(8)	2.2436(3)	2.248(9)
	< $M3-O$ >	2.59(9)	2.595(2)	2.597(8)	2.593(9)	2.595(1)	2,5714(4)	2,603(1)
$M5O_6$	$6 \times M5-O6$	2.082(4)	2.079(8)	2.0861(9)	2.073(9)	2.119(3)	2.0835(2)	2.111(4)
$P1O_4$	$P1-O1$	1.598(9)	1.5823(2)	1.48(2)	1.52(3)	1.5701(2)	1.558(1)	1.50(2)
	$3 \times P1-O2$	1.521(8)	1.5441(2)	1.56(3)	1.56(3)	1.5159(1)	1.5293(2)	1.55(2)
	< $P1-O$ >	1.541(9)	1.5542(2)	1.53(3)	1.55(3)	1.529(5)	1.5365(2)	1,540(1)
$P2O_4$	$P2-O3$	1.510(5)	1.523(5)	1.463(6)	1.516(3)	1.488(5)	1.5123(3)	1.508(6)
	$P2-O4$	1.580(7)	1.541(6)	1.554(7)	1.549(9)	1.578(6)	1.5593(2)	1.555(8)
	$P2-O5$	1.534(9)	1.555(7)	1.544(9)	1.586(7)	1.571(8)	1.5094(1)	1.551(9)
	$P2-O6$	1.573(4)	1.559(4)	1.568(5)	1.557(8)	1.547(4)	1.5678(3)	1.561(5)
	< $P2-O$ >	1.549(6)	1.545(6)	1.532(7)	1.552(7)	1.547(2)	1.5372(2)	1,545(1)

[†]два разных атома O2. Один из них входит в полиэдр.

Таблица П13. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и заселенности позиций в структурах $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$.

Атом	Образец	x	y	z	U_{iso}	Заселенность, a_i
M1	II	0.7203(2)	0.8500(4)	0.43422(6)	0.008(1)	0.885(1)Ca ²⁺ + 0.115(1)Eu ³⁺
	III	0.7216(1)	0.8502(2)	0.43464(3)	0.0044(4)	0.8812(8)Ca ²⁺ + 0.1188(8)Eu ³⁺
M3	II	0.1287(7)	0.2738(4)	0.32640(9)	0.004(1)	0.449(1)Ca ²⁺ + 0.051(1)Eu ³⁺
	III	0.1328(5)	0.2765(3)	0.32624(6)	0.018(1)	0.4521(8)Ca ²⁺ + 0.0479(8)Eu ³⁺
M5	II	0	0	0	0.005(1)	Zn ²⁺
	III	0	0	0	0.0107(7)	Zn ²⁺
P1	II	0	0	0.2704(2)	0.0310(3)	0.5
	III	0	0	0.2669(2)	0.0431(3)	0.5
P2	II	0.3204(3)	0.1723(3)	0.36536(9)	0.0036(6)	1
	III	0.3218(2)	0.1754(3)	0.36435(6)	0.0079(7)	1
O1	II	0	0	0.3124(4)	0.012(2)	0.5
	III	0	0	0.3094(4)	0.012(3)	0.5
O2	II	0.011(4)	0.863(2)	0.253(1)	0.012(2)	0.5
	III	0.0066(7)	0.861(1)	0.2570(4)	0.012(3)	0.5
O3	II	0.2758(5)	0.1635(8)	0.3247(2)	0.003(2)	1
	III	0.281(1)	0.1684(5)	0.3258(4)	0.0039(7)	1
O4	II	0.2506(8)	0.0144(8)	0.3805(2)	0.003(2)	1
	III	0.2486(5)	0.0187(6)	0.3824(2)	0.0039(7)	1
O5	II	0.2668(9)	0.2800(8)	0.3825(3)	0.003(2)	1
	III	0.2744(6)	0.2832(5)	0.3825(2)	0.0039(7)	1
O6	II	0.4927(5)	0.2496(14)	0.3679(2)	0.003(2)	1
	III	0.4920(4)	0.2513(8)	0.3689(1)	0.0039(7)	1

Таблица П14. Межатомные расстояния в структурах $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$

Полиэдр	Расстояние, Å	Образец II	Образец III
$M1O_8$	M1-O2	2.42(2)	2.438(16)
	M1-O2	2.34(3)	2.376(10)
	M1-O3	2.351(6)	2.3600(12)
	M1-O4	2.395(9)	2.361(7)
	M1-O4	2.670(9)	2.683(6)
	M1-O5	2.388(3)	2.443(8)
	M1-O5	2.602(4)	2.543(8)
	M1-O6	2.457(14)	2.441(8)
	M1-O6	2.514(10)	2.466(6)
	<M1-O>	2.460	2.457
	$M3O_9$	M3-O1	2.515(3)
M3-O2		3.03(4)	2.924(18)
M3-O3		2.320(12)	2.311(5)
M3-O3		2.630(10)	2.709(4)
M3-O3		2.878(12)	2.863(5)
M3-O4		2.410(9)	2.509(7)
M3-O4		2.518(8)	2.566(6)
M3-O5		2.510(5)	2.533(8)
M3-O5		2.235(5)	2.259(8)
<M3-O>		2.561	2.582
$M5O_6$		M5-O6×6	2.021(15)
	<M5-O>	2.021	2.052
$P1O_4$	P1-O1	1.559(11)	1.579(9)
	P1-O2×3	1.61(3)	1.522(13)
	<P1-O>	1.585	1.551
$P2O_4$	P2-O3	1.567(7)	1.484(2)
	P2-O4	1.529(9)	1.561(6)
	P2-O5	1.607(6)	1.578(8)
	P2-O6	1.553(6)	1.541(4)
	<P2-O>	1.564	1.541

Таблица П15. Переходы на спектрах излучения ФЛ для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, $R^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 156 \text{ нм}$).

R^{3+}	Переход	Длина волны, нм
Ce	$5d-4f$	380
		247
	$5d-4f$	281
Pr		349
	$^3P_0 - ^3H_4$	488
	$^3P_1 - ^3H_5$	534
	$^3P_0 - ^3H_6$	614
	$^3P_0 - ^7F_2$	646
Nd	$^4F_{5/2+2} - ^4I_{9/2}$	820
	$^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$	895
	$^4F_{3/2} - ^4I_{11/2}$	1066
Sm	$^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$	562
	$^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$	602
	$^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$	647
	$^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$	709
Eu	$^5D_0 - ^7F_1$	590
	$^5D_0 - ^7F_2$	613
	$^5D_0 - ^7F_3$	652
	$^5D_0 - ^7F_4$	696
Gd	$^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$	311
Tb	$^5D_4 - ^7F_6$	486
	$^5D_4 - ^7F_5$	543
	$^5D_4 - ^7F_4$	585
	$^5D_4 - ^7F_3$	621
	$^5D_4 - ^7F_{2,1,0}$	~ 675
Dy	$^4I_{15/2} - ^6H_{15/2}$	484
	$^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$	575
	$^4F_{9/2} - ^6H_{11/2}$	665
	$^4F_{9/2} - ^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$	758
Ho	$^5G_4 - ^5I_8$	398

	${}^5F_3 - {}^5I_8$	487
	${}^5S_2 + {}^5F_4 - {}^5I_8$	545
	${}^5F_5 - {}^5I_8$	655
Er	${}^2P_{3/2} - {}^4I_{15/2}$	315
	${}^4F_{5/2, 3/2} - {}^4I_{15/2}$	402
	${}^4F_{7/2} - {}^4I_{15/2}$	468
	${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$	547
	${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$	614
Tm	${}^3P_0 - {}^3H_6$	287
	${}^1D_2 - {}^3H_6$	344
	${}^1D_2 - {}^3F_4$	450
	${}^1G_4 - {}^3H_6$	514
Yb	${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$	984

Таблица П16. Переходы на спектрах возбуждения ФЛ фосфатов $Ca_8ZnR(PO_4)_7$, $R^{3+} = Ce$ ($\lambda_{em} = 380$ нм), Pr ($\lambda_{em} = 280$ нм), Nd ($\lambda_{em} = 1060$ нм), Tb ($\lambda_{em} = 545$ нм), Gd ($\lambda_{em} = 310$ нм), Yb ($\lambda_{em} = 980$ нм), Dy ($\lambda_{em} = 570$ нм), Tm ($\lambda_{em} = 451$ нм), Sm ($\lambda_{em} = 600$ нм), Eu ($\lambda_{em} = 620$ нм).

R^{3+}	Переход	Длина волны, нм
Ce	$4f-5d^5$	223
	$4f-5d^4$	243
	$4f-5d^3$	265
	$4f-5d^2$	291
	$4f-5d^1$	317
Pr	$4f-5d$	214
Nd	${}^4I_{9/2} - {}^2I_{13/2}$	332
	${}^4I_{9/2} - {}^2I_{11/2}$	358
	${}^4I_{9/2} - {}^2P_{3/2}$	383
	${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$	432
	${}^4I_{9/2} - {}^4G_{11/2}$	474
Sm	${}^6H_{5/2} - {}^3H_{7/2}$	346
	${}^6H_{5/2} - {}^3H_{7/2}$	363
	${}^6H_{5/2} - {}^4D_{5/2}$	377

	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^6\text{P}_{7/2}$	392
	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^4\text{K}_{11/2}$	404
	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^6\text{P}_{5/2} + {}^4\text{M}_{19/2}$	417
	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^4\text{G}_{9/2} + {}^4\text{I}_{15/2}$	438
	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^4\text{F}_{5/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$	463
	${}^6\text{H}_{5/2} - {}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{M}_{15/2}$	478
Eu	${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{H}_6$	319
	${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_{2,4}$	382
	${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$	396
	${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$	466
Gd	${}^8\text{S}_{7/2} - {}^6\text{D}_J$	250
	${}^8\text{S}_{7/2} - {}^6\text{I}_J$	275
Tb	$4f-5d$	220
	${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_1$	319
	${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{L}_8$	342
	${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{G}_5$	353
	${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_3$	374
	${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_4$	486
Dy	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{P}_{3/2}$	325
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{P}_{7/2}$	351
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{P}_{5/2}$	365
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{I}_{5/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$	389
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{G}_{11/2}$	427
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{G}_{15/2}$	453
	${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$	484
Tm	${}^3\text{H}_6 - {}^1\text{D}_2$	360
	${}^3\text{H}_6 - {}^3\text{P}_J$	

Таблица П17. Температуры фазовых переходов для $\text{Ca}_8\text{CdR}(\text{PO}_4)_7$, установленные методом ДСК.

R^{3+}	T_c^+ , К	T_c^- , К
$\text{Ca}_8\text{CdLa}(\text{PO}_4)_7$	856	838
$\text{Ca}_8\text{CdCe}(\text{PO}_4)_7$	868	842
$\text{Ca}_8\text{CdPr}(\text{PO}_4)_7$	866	839
$\text{Ca}_8\text{CdNd}(\text{PO}_4)_7$	857	835
$\text{Ca}_8\text{CdSm}(\text{PO}_4)_7$	854	827
$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$	860	834
$\text{Ca}_8\text{CdGd}(\text{PO}_4)_7$	854	832
$\text{Ca}_8\text{CdTb}(\text{PO}_4)_7$	862	840
$\text{Ca}_8\text{CdDy}(\text{PO}_4)_7$	861	843
$\text{Ca}_8\text{CdEr}(\text{PO}_4)_7$	869	840

Таблица П18. Координаты атомов, тепловые параметры и заселенности позиций в структурах $\text{Ca}_{8.223}\text{Cd}_{0.777}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Атом	Заселенность	x	y	z	U_{iso}
M1	0.8729(5)Ca ²⁺ + 0.1271(5)Eu ³⁺	0.71982(9)	0.85012(17)	0.43365(3)	0.0053(3)
M3	0.4604(5)Ca ²⁺ + 0.0396(5)Eu ³⁺	0.1313(4)	0.2760(2)	0.32652(5)	0.0136(8)
M5	0.777(4)Cd ²⁺ + 0.223(4)Ca ²⁺	0	0	0	0.0115(6)
P1	0.5	0	0	0.26939(16)	0.0146(16)
P2	1	0.68075(16)	0.8561(3)	0.13451(5)	0.0080(5)
O1	0.5	0	0	0.3118(3)	0.006(2)
O2	0.5	-0.1462(8)	-0.0113(12)	0.2579(3)	0.006(2)
O3	1	0.7076(3)	0.8785(5)	0.17437(11)	0.0191(14)
O4	1	0.7552(4)	0.7718(4)	0.11810(13)	0.0047(14)
O5	1	0.7321(5)	0.0114(5)	0.11762(15)	0.0153(16)
O6	1	0.5133(3)	0.7613(6)	0.12559(9)	0.0008(10)

Таблица П19. Соотнесение переходов и их длин волн (нм) на спектре возбуждения ФЛ для $\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$.

Длина волны (нм)	Соотнесение переходов
288	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{I}_6$
295	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{F}_4$
299	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{F}_2$
319	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{H}_6$
321	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{H}_4$
328	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{H}_7$
363	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_4$
367	${}^7\text{F}_1\text{--}{}^5\text{D}_4$
374–384	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{G}_{J(2,4)}$
395	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$
402	${}^7\text{F}_1\text{--}{}^5\text{L}_6$
417	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_3$
466	${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_2$

Таблица П20. Избранные межатомные расстояния в структуре $\text{Ca}_{8.223}\text{Cd}_{0.777}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Полиэдр	Расстояние	Å	Полиэдр	Расстояние	Å
$^a\text{M1O}_8$	<i>M1-O2</i>	2.424(7)	M3O_{7+2}	<i>M3-O1</i>	2.556(3)
	<i>M1-O2'</i>	2.409(11)		<i>M3-O2</i>	2.905(11)
	<i>M1-O3</i>	2.352(4)		<i>M3-O3</i>	2.425(7)
	<i>M1-O4</i>	2.750(5)		<i>M3-O3</i>	2.732(7)
	<i>M1-O4</i>	2.353(5)		<i>M3-O3</i>	2.934(8)
	<i>M1-O5</i>	2.614(8)		<i>M3-O4</i>	2.475(6)
	<i>M1-O5</i>	2.395(6)		<i>M3-O4</i>	2.576(5)
	<i>M1-O6</i>	2.432(5)		<i>M3-O5</i>	2.516(6)
	<i>M1-O6</i>	2.400(7)		<i>M3-O5</i>	2.259(7)
	< <i>M1-O</i> >	2.46 (CN=8) 2.47 (CN=8)		< <i>M3-O</i> >	2.51 (CN=7), 2.60 (CN=9)
M5O_6	6× <i>M5-O6</i>	2.235(3)	P2O_4	<i>P2-O3</i>	1.509(5)
P1O_4	<i>P1-O1</i>	1.583(13)		<i>P2-O4</i>	1.562(6)
	<i>P1-O2</i> ×3	1.532(8)		<i>P2-O5</i>	1.562(5)
	< <i>P1-O</i> >	1.56		<i>P2-O6</i>	1.555(3)
	Distance	Å		< <i>P2-O</i> >	1.55
	<i>M1-M1</i>	3.551(2)		Distance	Å
	<i>M1-M1</i>	3.883(2)		<i>M1-M3</i>	3.830(4)
	<i>M1-M3</i>	3.632(2)		<i>M1-M5</i>	3.5426(9)
	<i>M1-M3</i>	3.826(3)		<i>M3-M3</i>	1.162(3)

$^a\text{M1O}_8$ полиэдр образован атомом O2 либо O2'.

Таблица П21. Уточненные координаты атомов, параметры изотропного смещения и заселенности позиций в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Атом	x	y	z	U_{iso}	Заселенность a_i, M
<i>x</i> = 0.12					
M1	0.7251(4)	0.8559(6)	0.43287(6)	0.0142(2)	0.981(4) Ca^{2+} + 0.019(4) Eu^{3+}
M2	0.6164(4)	0.8205(6)	0.23155(6)	0.0115(1)	0.986(4) Ca^{2+} + 0.014(4) Eu^{3+}
M3	0.1247(5)	0.2736(3)	0.32609(6)	0.0109(1)	0.993(3) Ca^{2+} + 0.007(3) Eu^{3+}
M4	0	0	0.1866(4)	0.021(5)	0.441(9) Ca^{2+}
M5	0	0	0	0.002(2)	Mg^{2+}
P1	0	0	0.2653(2)	0.014(2)	1
P2	0.6864(4)	0.8613(7)	0.1344(2)	0.0090(2)	1
P3	0.6563(6)	0.8483(7)	0.0308(2)	0.017(2)	1
O1	0	0	0.3067(5)	0.020(3)	1
O2	-0.1447(10)	-0.0086(1)	0.2509(4)	0.020(3)	1
O3	0.7441(9)	0.9178(8)	0.1731(3)	0.0040(9)	1
O4	0.7583(15)	0.7692(13)	0.1216(3)	0.0040(9)	1
O5	0.7191(14)	1.0012(11)	0.1123(3)	0.0040(9)	1
O6	0.5130(10)	0.7626(16)	0.1334(3)	0.0040(9)	1
O7	0.6056(12)	0.9556(12)	0.0446(3)	0.0040(9)	1
O8	0.5772(14)	0.6942(12)	0.0515(3)	0.0040(9)	1
O9	0.8250(10)	0.9210(16)	0.0390(3)	0.0040(9)	1
O10	0.6234(8)	0.8238(11)	-0.0086(2)	0.0040(9)	1
<i>x</i> = 0.22					
M1	0.7244(5)	0.8547(7)	0.43313(7)	0.0140(2)	0.968(4) Ca^{2+} + 0.032(4) Eu^{3+}
M2	0.6175(4)	0.8206(7)	0.23196(7)	0.0122(2)	0.972(4) Ca^{2+} + 0.028(4) Eu^{3+}
M3	0.1264(5)	0.2746(3)	0.32645(6)	0.0103(2)	0.986(3) Ca^{2+} + 0.014(3) Eu^{3+}
M4	0	0	0.1864(4)	0.008(6)	0.389(10) Ca^{2+}
M5	0	0	0	0.007(3)	Mg^{2+}
P1	0	0	0.2663(2)	0.020(3)	1
P2	0.6851(5)	0.8622(8)	0.1344(2)	0.0059(2)	1
P3	0.6542(8)	0.8451(9)	0.0310(2)	0.023(2)	1
O1	0	0	0.305952	0.031(3)	1
O2	-0.1456(8)	-0.0056(2)	0.2492(4)	0.031(3)	1
O3	0.7422(9)	0.9142(9)	0.1730(3)	0.0045(1)	1
O4	0.7615(2)	0.7716(15)	0.1229(3)	0.0045(1)	1

O5	0.7218(2)	1.0052(13)	0.1122(3)	0.0045(1)	1
O6	0.5129(1)	0.7637(19)	0.1331(3)	0.0045(1)	1
O7	0.6072(1)	0.9556(15)	0.0459(4)	0.0045(1)	1
O8	0.5807(2)	0.6937(14)	0.0515(3)	0.0045(1)	1
O9	0.8217(2)	0.9181(18)	0.0393(3)	0.0045(1)	1
O10	0.6244(4)	0.828431	-0.008238	0.0045(1)	1

$x = 0.30$

M1	0.7239(4)	0.8537(6)	0.43321(6)	0.0116(6)	0.951(4) Ca ²⁺ + 0.049(4) Eu ³⁺
M2	0.6182(4)	0.8201(7)	0.23200(6)	0.0077(3)	0.971(3) Ca ²⁺ + 0.029(3) Eu ³⁺
M3	0.1274(5)	0.2757(3)	0.32647(6)	0.0073(2)	0.979(3) Ca ²⁺ + 0.021(3) Eu ³⁺
M4	0	0	0.1847(6)	0.0369	0.352(9) Ca ²⁺
M5	0	0	0	0.001(2)	Mg ²⁺
P1	0	0	0.2666(2)	0.019(2)	1
P2	0.6848(5)	0.8626(7)	0.1349(2)	0.0068(8)	1
P3	0.6548(7)	0.8452(8)	0.0316(6)	0.0170(2)	1
O1	0	0	0.3071(5)	0.0270(3)	1
O2	-0.1479(1)	-0.0071(3)	0.2490(4)	0.0270(3)	1
O3	0.7385(1)	0.9128(1)	0.1736(3)	0.0063(8)	1
O4	0.7605(2)	0.7702(4)	0.1228(3)	0.0063(8)	1
O5	0.7213(6)	1.0053(3)	0.1115(3)	0.0063(8)	1
O6	0.5132(1)	0.7655(8)	0.1328(3)	0.0063(8)	1
O7	0.6045(3)	0.9515(4)	0.0458(4)	0.0063(8)	1
O8	0.5835(4)	0.6930(4)	0.0507(3)	0.0063(8)	1
O9	0.8239(1)	0.9157(3)	0.0383(3)	0.0063(8)	1
O10	0.6268(9)	0.8259(2)	-0.0081(2)	0.0063(8)	1

$x = 0.53$

M1	0.7234(4)	0.8548(6)	0.43349(7)	0.0124(2)	0.927(3) Ca ²⁺ + 0.073(3) Eu ³⁺
M2	0.6194(4)	0.8209(7)	0.23208(6)	0.0079(2)	0.948(4) Ca ²⁺ + 0.052(4) Eu ³⁺
M3	0.1265(5)	0.2758(3)	0.32656(6)	0.0109(3)	0.948(4) Ca ²⁺ + 0.052(4) Eu ³⁺
M4	0	0	0.1854(8)	0.0110(1)	0.235(9) Ca ²⁺
M5	0	0	0	0.004(2)	Mg ²⁺
P1	0	0	0.2676(2)	0.017(3)	1
P2	0.6845(5)	0.8624(8)	0.13505(7)	0.011(2)	1
P3	0.6551(7)	0.8453(9)	0.03162(8)	0.017(2)	1
O1	0	0	0.3087(6)	0.033(3)	1

O2	-0.1447	-0.0086	0.250901	0.033(3)	1
O3	0.7411(1)	0.9138(9)	0.1740(3)	0.0034(9)	1
O4	0.7550(6)	0.7678(5)	0.1224(3)	0.0034(9)	1
O5	0.7239(7)	1.0031(3)	0.1118(3)	0.0034(9)	1
O6	0.5146(1)	0.7672(9)	0.1319(3)	0.0034(9)	1
O7	0.6090(4)	0.9549(5)	0.0464(4)	0.0034(9)	1
O8	0.5789(5)	0.6895(5)	0.0520(3)	0.0034(9)	1
O9	0.8244(2)	0.918(2)	0.0392(3)	0.0034(9)	1
O10	0.6279(9)	0.8261(13)	-0.0076(2)	0.0034(9)	1

$x = 0.67$

M1	0.7230(4)	0.8546(7)	0.43205(8)	0.0135(8)	0.916(4) Ca ²⁺ + 0.084(4) Eu ³⁺
M2	0.6187(5)	0.8204(7)	0.23067(6)	0.0071(5)	0.930(4) Ca ²⁺ + 0.070(4) Eu ³⁺
M3	0.1271(6)	0.2763(3)	0.32522(6)	0.0082(6)	0.947(4) Ca ²⁺ + 0.053(4) Eu ³⁺
M4	0	0	0.1809(1)	0.025(6)	0.188(1) Ca ²⁺
M5	0	0	0	0.004(3)	Mg ²⁺
P1	0	0	0.2663(2)	0.027(3)	1
P2	0.6842(5)	0.8609(9)	0.1334(2)	0.012(2)	1
P3	0.6557(8)	0.8468(9)	0.0304(2)	0.012(2)	1
O1	0	0	0.3091(6)	0.037(4)	1
O2	-0.1447	-0.0086	0.250908	0.037(4)	1
O3	0.7396(1)	0.9125(1)	0.1729(3)	0.0021(1)	1
O4	0.7521(8)	0.7660(2)	0.1202(4)	0.0021(1)	1
O5	0.7225(8)	1.0026(4)	0.1103(3)	0.0021(1)	1
O6	0.5152(2)	0.7650(2)	0.1308(4)	0.0021(1)	1
O7	0.6043(5)	0.9537(6)	0.0448(4)	0.0021(1)	1
O8	0.5807(6)	0.6892(7)	0.0497(4)	0.0021(1)	1
O9	0.8255(3)	0.9200(2)	0.0381(3)	0.0021(1)	1
O10	0.6285(9)	0.8249(4)	-0.0094(2)	0.0021(1)	1

$x = 0.72$

M1	0.7209(5)	0.8531(8)	0.43419(8)	0.0105(9)	0.897(5) Ca ²⁺ + 0.103(5) Eu ³⁺
M2	0.6198(5)	0.8205(9)	0.23309(8)	0.0093(7)	0.923(5) Ca ²⁺ + 0.077(5) Eu ³⁺
M3	0.1275(6)	0.2777(4)	0.32730(7)	0.0100(9)	0.939(5) Ca ²⁺ + 0.061(5) Eu ³⁺
M4	0	0	0.1764(15)	0.06(4)	0.139(2) Ca ²⁺
M5	0	0	0	0	Mg ²⁺
P1	0	0	0.2685(3)	0.023(4)	1

P2	0.6813(6)	0.8617(1)	0.1353(2)	-0.001(2)	1
P3	0.6522(1)	0.8436(3)	0.0330(2)	0.034(3)	1
O1	0	0	0.3103(5)	0.0064(1)	1
O2	-0.1447	-0.0086	0.2509	0.0064(1)	1
O3	0.7404(2)	0.9075(3)	0.1737(3)	0.0064(1)	1
O4	0.7564(3)	0.7717(2)	0.1229(4)	0.0064(1)	1
O5	0.724(2)	1.0049(7)	0.1122(4)	0.0064(1)	1
O6	0.5141(4)	0.764(3)	0.1331(4)	0.0064(1)	1
O7	0.6061(7)	0.9517(4)	0.0467(5)	0.0064(1)	1
O8	0.5858(7)	0.6861(5)	0.0519(4)	0.0064(1)	1
O9	0.8233(6)	0.916(3)	0.0384(4)	0.0064(1)	1
O10	0.6292(1)	0.8331(5)	-0.0072(3)	0.0064(1)	1

Таблица П22. Избранные межатомные расстояния для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Полиэдр	Расстояние, Å	$x = 0.12$	$x = 0.22$	$x = 0.30$	$x = 0.53$	$x = 0.57$	$x = 0.72$
$M1O_8$	M1-O2	2.468(2)	2.444(4)	2.439(3)	2.461(3)	2.447(4)	2.447(4)
	M1-O4	2.816(2)	2.847(2)	2.827(2)	2.789(2)	2.760(1)	2.800(1)
	M1-O5	2.440(2)	2.460(2)	2.450(2)	2.470(1)	2.460(3)	2.460(3)
	M1-O6	2.489(1)	2.479(2)	2.466(2)	2.434(2)	2.464(2)	2.480(2)
	M1-O6	2.520(2)	2.520(2)	2.530(2)	2.530(2)	2.520(2)	2.530(3)
	M1-O7	2.470(2)	2.455(2)	2.460(2)	2.459(3)	2.441(2)	2.460(2)
	M1-O8	2.290(3)	2.293(2)	2.317(2)	2.275(2)	2.300(2)	2.290(2)
	M1-O10	2.358(8)	2.356(3)	2.349(9)	2.351(9)	2.335(1)	2.328(1)
	<M1-O>	2.481	2.482	2.480	2.471	2.466	2.474
$M2O_8$	M2-O2	2.319(9)	2.290(1)	2.265(1)	2.293(4)	2.317(4)	2.281(5)
	M2-O3	2.478(1)	2.479(1)	2.446(1)	2.440(1)	2.425(1)	2.472(2)
	M2-O4	2.459(1)	2.487(1)	2.487(1)	2.489(5)	2.471(7)	2.490(2)
	M2-O5	2.361(1)	2.323(2)	2.297(1)	2.304(5)	2.307(6)	2.280(2)
	M2-O7	2.582(2)	2.560(2)	2.580(2)	2.530(2)	2.570(2)	2.560(3)
	M2-O8	2.718(2)	2.688(2)	2.672(2)	2.692(1)	2.680(2)	2.620(2)
	M2-O9	2.426(2)	2.430(2)	2.420(1)	2.430(1)	2.440(2)	2.460(3)
	M2-O9	2.410(3)	2.434(1)	2.478(5)	2.458(5)	2.433(7)	2.500(2)
	<M2-O>	2.469	2.461	2.456	2.455	2.455	2.458

M3O ₉	M3-O1	2.557(6)	2.578(3)	2.577(6)	2.563(6)	2.552(6)	2.574(6)
	M3-O2	3.121(4)	3.198(7)	2.629(6)	3.143(3)	3.099(3)	3.042(5)
	M3-O3	2.599(4)	2.627(5)	2.629(6)	2.625(6)	2.634(7)	2.670(2)
	M3-O4	2.475(4)	2.446(5)	2.436(5)	2.466(6)	2.482(8)	2.483(2)
	M3-O5	2.406(6)	2.398(9)	2.417(2)	2.424(9)	2.430(2)	2.41(2)
	M3-O7	2.412(3)	2.442(5)	2.431(2)	2.471(15)	2.434(6)	2.447(2)
	M3-O8	2.578(1)	2.579(3)	2.557(1)	2.569(13)	2.543(5)	2.540(8)
	M3-O10	2.538(3)	2.502(6)	2.546(1)	2.564(15)	2.580(6)	2.526(8)
	M3-O10	2.525(1)	2.583(5)	2.570(1)	2.565(12)	2.560(4)	2.638(4)
	<M3-O>	2.511	2.519	2.520	2.531	2.527	2.536
M4O ₆	M4-O2×3	2.79(2)	2.76(2)	2.820(2)	2.84(3)	2.98(3)	2.992(2)
	M4-O3×3	2.395(8)	2.404(8)	2.422(9)	2.401(1)	2.396(1)	2.360(2)
	M4-O4×3	3.434(5)	3.375(6)	3.321(1)	3.400(2)	3.36(3)	3.321(2)
	<M4 ₁ -O>	2.594	2.582	2.621	2.621	2.688	2.743
M5O ₆	M5-O6×3	2.030(1)	2.036(1)	2.050(2)	2.080(2)	2.030(2)	2.050(3)
	M5-O9×3	2.136(1)	2.164(1)	2.126(1)	2.140(2)	2.200(2)	2.130(3)
	<M5-O>	2.083	2.100	2.088	2.110	2.115	2.090
P1O ₄	P1-O1	1.540(2)	1.474(8)	1.50(2)	1.53(2)	1.59(2)	1.55(2)
	P1-O2×3	1.550(1)	1.609(2)	1.632(11)	1.582(3)	1.565(3)	1.597(4)
	<P1-O>	1.545	1.542	1.566	1.556	1.578	1.574
P2O ₄	P2-O3	1.553(1)	1.540(1)	1.535(1)	1.552(2)	1.571(3)	1.529(4)
	P2-O4	1.547(8)	1.560(2)	1.574(2)	1.560(2)	1.550(2)	1.550(3)
	P2-O5	1.545(3)	1.566(5)	1.588(5)	1.563(5)	1.569(6)	1.574(2)
	P2-O6	1.559(9)	1.550(1)	1.544(1)	1.532(1)	1.523(1)	1.510(3)
	<P2-O>	1.574	1.554	1.560	1.552	1.553	1.541
	P3O ₄	P3-O7	1.534(7)	1.550(2)	1.527(2)	1.540(2)	1.540(2)
	P3-O8	1.579(2)	1.557(4)	1.539(4)	1.589(5)	1.586(7)	1.580(2)
	P3-O9	1.547(1)	1.536(2)	1.543(3)	1.550(3)	1.555(4)	1.555(8)
	P3-O10	1.493(1)	1.481(7)	1.495(1)	1.477(1)	1.498(1)	1.508(4)
	<P3-O>	1.538	1.531	1.526	1.539	1.545	1.538

Таблица П23. Основные кристаллографические данные структур $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

	$x=0.167$	$x=0.333$	$x=0.50$	$x=0.667$	$x=0.833$	$x=0.9$	$x=1$
Образец	$\text{Ca}_{10.328}\text{Yb}_{0.115}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10.064}\text{Yb}_{0.29}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.811}\text{Yb}_{0.459}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.557}\text{Yb}_{0.629}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.337}\text{Yb}_{0.775}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9.208}\text{Yb}_{0.861}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$
Параметры ячейки							
a , Å	10.42192(4)	10.42044(5)	10.42075(2)	10.41817(5)	10.42114(5)	10.42155(4)	10.42951(4)
c , Å	37.3755(2)	37.3688(2)	37.35314(16)	37.3439(2)	37.3214(2)	37.29625(18)	37.3265(2)
V , Å ³	3515.71(3)	3514.08(3)	3512.818(18)	3510.21(3)	3510.10(3)	3508.01(3)	3516.22(2)
D_x , г/см ³	3.113(14)	3.17(2)	3.22(2)	3.28(2)	3.33(2)	3.36(2)	3.40(3)
Уточнение структуры методом Ритвельда							
Количество брегговских отражений (всего/рассмотренные)	1632/1632	1518/1518	1632/1632	1444/1442	1638/1636	967/965	991/989
Количество уточняемых параметров/уточняемых атомных параметров	84/57	84/57	84/57	84/57	84/57	84/57	
R и R_w (%) для брегговских рефлексов ($R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$)	2.91 и 3.94	3.19 и 4.11	3.72 и 4.80	3.53 и 4.42	3.90 и 5.05	4.93 и 3.71	4.60 и 5.34
R_p и R_{wp} ; R_{exp}	3.27, 5.27, 1.47	3.23, 5.18, 1.47	3.28, 5.10, 1.49	3.22, 4.97, 1.47	3.61, 5.59, 1.42	2.83, 4.17, 1.33	5.46, 7.33, 2.71
GOF	3.58	3.52	3.43	3.22	3.94	3.13	2.70
Макс./мин. остаточная плотность, Å ³	0.60/-0.75	0.75/-1.24	0.84/-1.64	0.78/-1.99	1.04/-2.45	0.74/-1.61	1.63/-2.73
Выборочные данные о кристаллической структуре							
$n_{f-\text{Ca}M1}$	1.018(5)	1.085(5)	1.139(6)	1.187(7)	1.231(7)	1.259(10)	1.207(8)
$n_{f-\text{Ca}M2}$	1.033(5)	1.064(6)	1.057(6)	1.090(7)	1.122(7)	1.132(9)	1.119(7)
$n_{f-\text{Ca}M3}$	1	1	1	1	1	1	1
$n_{f-\text{Ca}M4_1}$	0.444(6)	0.380(7)	0.327(7)	0.243(8)	0.178(8)	0.106(8)	
$n_{f-\text{Ca}M5}$	1.240(6)	1.503(7)	1.695(7)	1.906(8)	2.069(9)	2.160(11)	2.472(10)

Таблица П24. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомного смещения в структурах фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

Атом	x	Заселенность	x	y	z	U_{iso}
M1	0.115	0.993(2)Ca ²⁺ +0.007(2)Yb ³⁺	0.7246(4)	0.8576(4)	0.43145(4)	0.0065(11)
	0.29	0.981(2)Ca ²⁺ +0.019(2)Yb ³⁺	0.7235(4)	0.8564(5)	0.43063(5)	0.0048(12)
	0.459	0.962(2)Ca ²⁺ +0.038(2)Yb ³⁺	0.7219(4)	0.8546(5)	0.43144(5)	0.0064(11)
	0.629	0.942(3)Ca ²⁺ +0.058(3)Yb ³⁺	0.7228(4)	0.8546(7)	0.43045(6)	0.0082(13)
	0.775	0.923(3)Ca ²⁺ +0.077(3)Yb ³⁺	0.7222(4)	0.8537(6)	0.43066(7)	0.0083(12)
	0.861	0.915(3)Ca ²⁺ +0.085(4)Yb ³⁺	0.7217(4)	0.8539(6)	0.43207(9)	0.0072(10)
	1	0.942(3)Ca ²⁺ +0.058(3)Yb ³⁺	0.7192(4)	0.8498(6)	0.43256(4)	0.0035(14)
M2	0.115	0.995(2)Ca ²⁺ +0.005(2)Yb ³⁺	0.6182(3)	0.8230(5)	0.23211(4)	0.0093(12)
	0.29	0.979(2)Ca ²⁺ +0.021(2)Yb ³⁺	0.6191(4)	0.8226(6)	0.23176(5)	0.0112(13)
	0.459	0.970(1)Ca ²⁺ +0.030(1)Yb ³⁺	0.6187(4)	0.8221(6)	0.23249(4)	0.0126(13)
	0.629	0.959(3)Ca ²⁺ +0.041(3)Yb ³⁺	0.6195(4)	0.8212(6)	0.23169(5)	0.0104(14)
	0.775	0.951(3)Ca ²⁺ +0.049(3)Yb ³⁺	0.6195(4)	0.8206(6)	0.23184(6)	0.0091(14)
	0.861	0.945(2)Ca ²⁺ +0.055(2)Yb ³⁺	0.6203(4)	0.8189(6)	0.23323(8)	0.0076(14)
	1	0.943(3)Ca ²⁺ +0.057(3)Yb ³⁺	0.6184(3)	0.8198(5)	0.23351(4)	0.0058(14)
M3	0.115	Ca ²⁺	0.1264(4)	0.2735(3)	0.32610(7)	0.0185(9)
	0.29	Ca ²⁺	0.1282(4)	0.2752(3)	0.32556(8)	0.0184(9)
	0.459	Ca ²⁺	0.1308(5)	0.2767(3)	0.32630(8)	0.0194(9)
	0.629	Ca ²⁺	0.1322(6)	0.2776(3)	0.32561(9)	0.0171(11)
	0.775	Ca ²⁺	0.1335(6)	0.2785(3)	0.3257(1)	0.0174(10)
	0.861	Ca ²⁺	0.1347(7)	0.2782(3)	0.32678(12)	0.0190(12)
	1	Ca ²⁺	0.1341(5)	0.2769(3)	0.32656(9)	0.0107(9)
M4 ₁	0.115	0.443(4)Ca ²⁺	0	0	0.1802(3)	0.049(5)
	0.29	0.355(5)Ca ²⁺	0	0	0.1819(4)	0.042(6)
	0.459	0.270(5)Ca ²⁺	0	0	0.1833(5)	0.026(7)
	0.629	0.185(6)Ca ²⁺	0	0	0.1820(8)	0.024(12)
	0.775	0.111(6)Ca ²⁺	0	0	0.1830(12)	0.007(15)
	0.861	0.069(5)Ca ²⁺	0	0	0.194(2)	0.022(15)
M5	0.115	0.923(3)Ca ²⁺ +0.077(3)Yb ³⁺	0	0	0	0.0134(12)

P1	0.29	0.827(3)Ca ²⁺ +0.173(3)Yb ³⁺	0	0	0	0.0195(12)
	0.459	0.744(3)Ca ²⁺ +0.259(3)Yb ³⁺	0	0	0	0.0247(10)
	0.629	0.669(3)Ca ²⁺ +0.331(3)Yb ³⁺	0	0	0	0.0236(10)
	0.775	0.602(3)Ca ²⁺ +0.398(3)Yb ³⁺	0	0	0	0.0242(7)
	0.861	0.558(3)Ca ²⁺ +0.455(4)Yb ³⁺	0	0	0	0.0255(9)
	1	0.35(1)Ca ²⁺ +0.65(1)Yb ³⁺	0	0	0	0.0243(7)
	0.115	P	0	0	0.26597(16)	0.0127(17)
	0.29		0	0	0.26615(18)	0.017(2)
P2	0.459		0	0	0.26689(18)	0.021(2)
	0.629		0	0	0.2665(2)	0.021(2)
	0.775		0	0	0.2674(2)	0.024(2)
	0.861		0	0	0.2687(2)	0.028(3)
	1		0	0	0.26759(19)	0.0104(17)
	0.115	P	0.6857(4)	0.8583(5)	0.13333(13)	0.0099(14)
	0.29		0.6839(4)	0.8559(6)	0.13313(14)	0.0090(17)
	0.459		0.6811(4)	0.8521(8)	0.13295(15)	0.0058(19)
P3	0.629		0.6813(4)	0.8503(9)	0.13199(18)	0.0096(14)
	0.775		0.6788(4)	0.8478(9)	0.13197(18)	0.008(1)
	0.861		0.6775(4)	0.8454(9)	0.13281(19)	0.008(2)
	1		0.6784(4)	0.8446(7)	0.13392(15)	0.001(2)
	0.115	P	0.6519(5)	0.8478(5)	0.03224(12)	0.0071(14)
	0.29		0.6510(6)	0.8486(6)	0.03169(13)	0.0054(16)
	0.459		0.6494(6)	0.8489(6)	0.03210(14)	0.0063(15)
	0.629		0.6510(6)	0.8491(7)	0.03136(16)	0.002(1)
O1	0.775		0.6500(6)	0.8477(7)	0.0314(2)	0.001(1)
	0.861		0.6512(7)	0.8494(8)	0.03228(17)	0.008(2)
	1		0.6583(7)	0.8484(8)	0.03195(16)	0.0143(14)
	0.115	O	0	0	0.3058(4)	0.0108(7)
	0.29		0	0	0.3068(5)	0.0109(7)
	0.459		0	0	0.3079(4)	0.0096(7)
	0.629		0	0	0.3069(5)	0.0067(8)
	0.775		0	0	0.3081(4)	0.0049(8)

	0.861		0	0	0.3108(4)	0.0045(8)
	1		0	0	0.3106(3)	0.0033(7)
O2	0.115	O	0.0077(10)	0.8652(7)	0.2541(3)	0.0108(7)
	0.29		0.0097(12)	0.8643(8)	0.2518(4)	0.0109(7)
	0.459		0.0068(13)	0.8626(8)	0.2509(4)	0.0096(7)
	0.629		0.0115(13)	0.8640(9)	0.2523(4)	0.0067(8)
	0.775		0.0120(13)	0.8648(9)	0.2516(4)	0.0049(8)
	0.861		0.0086(13)	0.8626(9)	0.2516(4)	0.0045(8)
	1		0.0173(11)	0.8678(8);	0.2553(3)	0.0033(7)
O3	0.115	O	0.7267(9)	0.9108(7)	0.1736(3)	0.0108(7)
	0.29		0.7243(9)	0.9063(9)	0.1719(3)	0.0109(7)
	0.459		0.7173(8)	0.8987(8)	0.1729(2)	0.0096(7)
	0.629		0.7175(7)	0.8978(8)	0.1724(3)	0.0067(8)
	0.775		0.7104(8)	0.8924(9)	0.1734(2)	0.0049(8)
	0.861		0.7064(8)	0.8879(10)	0.1733(3)	0.0045(8)
	1		0.730(2)	0.9128(12)	0.1729(2)	0.0033(7)
O4	0.115	O	0.7598(13)	0.7773(12)	0.1197(2)	0.0108(7)
	0.29		0.7527(15)	0.7698(14)	0.1189(3)	0.0109(7)
	0.459		0.7558(12)	0.7748(14)	0.1175(2)	0.0096(7)
	0.629		0.7580(17)	0.7734(17)	0.1183(4)	0.0067(8)
	0.775		0.7679(14)	0.7807(13)	0.1181(3)	0.0049(8)
	0.861		0.7531(18)	0.7696(18)	0.1180(4)	0.0045(8)
	1		0.7478(18)	0.7599(15)	0.1190(4)	0.0033(7)
O5	0.115	O	0.7306(9)	0.0087(8)	0.1137(2)	0.0108(7)
	0.29		0.7381(12)	0.0078(6)	0.1122(4)	0.0109(7)
	0.459		0.7379(10)	0.0064(9)	0.1148(3)	0.0096(7)
	0.629		0.7362(12)	0.0037(11)	0.1150(3)	0.0067(8)
	0.775		0.7376(12)	0.0010(11)	0.1152(3)	0.0049(8)
	0.861		0.7401(13)	0.9983(12)	0.1147(3)	0.0045(8)
	1		0.7309(19)	0.0052(14)	0.1147(4)	0.0033(7)
O6	0.115	O	0.5146(8)	0.7536(13)	0.1286(3)	0.0108(7)
	0.29		0.512(1)	0.7581(18)	0.1277(3)	0.0109(7)
	0.459		0.5110(9)	0.7507(17)	0.1290(3)	0.0096(7)
	0.629		0.5092(8)	0.7519(17)	0.1280(2)	0.0067(8)
	0.775		0.5090(10)	0.7466(16)	0.1279(3)	0.0049(8)

O7	0.861	O	0.5082(10)	0.7409(16)	0.1302(3)	0.0045(8)
	1		0.5164(12)	0.7746(14)	0.1243(4)	0.0033(7)
	0.115		0.6017(12)	0.9511(11)	0.0451(4)	0.0108(7)
	0.29		0.6052(10)	0.9543(12)	0.0455(3)	0.0109(7)
	0.459		0.6039(13)	0.9528(14)	0.0471(3)	0.0096(7)
	0.629		0.6051(11)	0.9539(13)	0.0473(4)	0.0067(8)
	0.775		0.6047(14)	0.9549(12)	0.0472(3)	0.0049(8)
	0.861		0.6049(12)	0.9537(11)	0.0468(4)	0.0045(8)
O8	1	O	0.6062(15)	0.9430(15)	0.0487(5)	0.0033(7)
	0.115		0.5712(11)	0.6870(11)	0.0484(3)	0.0108(7)
	0.29		0.5685(12)	0.6847(12)	0.0472(3)	0.0109(7)
	0.459		0.5748(8)	0.683(1)	0.0461(3)	0.0096(7)
	0.629		0.5792(14)	0.6855(14)	0.0462(4)	0.0067(8)
	0.775		0.5888(10)	0.6871(11)	0.0460(3)	0.0049(8)
	0.861		0.5817(15)	0.6843(15)	0.0454(4)	0.0045(8)
	1		0.5725(14)	0.6866(14)	0.0467(4)	0.0033(7)
O9	0.115	O	0.8184(8)	0.9185(12)	0.0438(3)	0.0108(7)
	0.29		0.8185(9)	0.9127(16)	0.0429(3)	0.0109(7)
	0.459		0.8180(9)	0.9161(14)	0.0444(3)	0.0096(7)
	0.629		0.8183(8)	0.9157(13)	0.0443(4)	0.0067(8)
	0.775		0.8196(10)	0.9211(14)	0.0446(3)	0.0049(8)
	0.861		0.8188(10)	0.9182(16)	0.0465(3)	0.0045(8)
	1		0.8252(11)	0.9106(16)	0.0410(4)	0.0033(7)
	0.115		0.6342(7)	0.8255(10)	-0.00814(19)	0.0108(7)
O10	0.29	O	0.6351(8)	0.8265(11)	-0.0086(2)	0.0109(7)
	0.459		0.6341(8)	0.8256(12)	-0.0079(2)	0.0096(7)
	0.629		0.6390(8)	0.8295(12)	-0.0076(2)	0.0067(8)
	0.775		0.6339(7)	0.8275(11)	-0.0081(2)	0.0049(8)
	0.861		0.6344(8)	0.8276(10)	-0.0083(2)	0.0052(8)
	1		0.6447(7)	0.8314(11)	-0.0096(2)	0.0033(7)

Таблица П25. Основные межатомные расстояния в структурах $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

Полиэдр	Расстояние, Å	$x=0.115$	$x=0.29$	$x=0.459$	$x=0.629$	$x=0.775$	$x=0.861$	$x=1$
$M1O_8$	$M1-O2$	2.461(7)	2.459(8)	2.434(8)	2.446(9)	2.453(9)	2.437(4)	2.451(7)
	$M1-O4$	2.889(15)	2.809(18)	2.813(6)	2.83(2)	2.918(7)	2.77(2)	2.67(2)
	$M1-O5$	2.549(14)	2.622(6)	2.647(17)	2.66(2)	2.684(19)	2.69(2)	2.60(3)
	$M1-O6$	2.529(11)	2.483(15)	2.566(14)	2.542(14)	2.592(14)	2.653(14)	2.324(14)
	$M1-O6$	2.405(16)	2.46(2)	2.406(19)	2.415(19)	2.361(19)	2.333(19)	2.51(2)
	$M1-O7$	2.430(3)	2.386(4)	2.366(4)	2.338(5)	2.347(5)	2.385(5)	2.42(2)
	$M1-O8$	2.324(14)	2.320(15)	2.373(12)	2.353(18)	2.380(15)	2.411(19)	2.393(18)
	$M1-O10$	2.401(7)	2.407(8)	2.402(2)	2.435(8)	2.415(3)	2.364(3)	2.261(8)
	<M1-O>	2.499	2.493	2.501	2.502	2.519	2.505	2.454
	$M2O_8$	$M2-O2$	2.368(10)	2.312(15)	2.314(12)	2.300(13)	2.293(13)	2.292(3)
$M2-O3$		2.421(9)	2.452(10)	2.414(9)	2.384(2)	2.345(2)	2.382(10)	2.5085(19)
$M2-O4$		2.421(12)	2.415(14)	2.357(4)	2.395(17)	2.373(4)	2.363(19)	2.357(17)
$M2-O5$		2.347(10)	2.291(3)	2.350(11)	2.386(13)	2.389(13)	2.325(14)	2.325(14)
$M2-O7$		2.670(5)	2.603(6)	2.594(6)	2.571(7)	2.566(7)	2.558(7)	2.60(2)
$M2-O8$		2.779(14)	2.811(15)	2.762(11)	2.731(17)	2.652(13)	2.748(18)	2.828(16)
$M2-O9$		2.403(14)	2.457(13)	2.388(16)	2.392(5)	2.435(16)	2.423(18)	2.370(18)
$M2-O9$		2.395(10)	2.363(17)	2.408(12)	2.395(4)	2.348(12)	2.359(13)	2.534(14)

	<M2-O>	2.476	2.463	2.448	2.444	2.425	2.431	2.473
<i>M3O₉</i>	<i>M3-O1</i>	2.585(5)	2.581(3)	2.592(5)	2.602(6)	2.598(5)	2.581(5)	2.571(4)
	<i>M3-O2</i>	3.038(12)	2.673(15)	2.735(13)	3.063(16)	3.089(16)	3.133(5)	2.968(13)
	<i>M3-O3</i>	2.648(13)	2.555(14)	2.606(3)	2.741(6)	2.792(6)	2.829(16)	2.652(5)
	<i>M3-O4</i>	2.584(12)	2.399(4)	2.360(14)	2.538(17)	2.548(4)	2.552(19)	2.488(17)
	<i>M3-O5</i>	2.360(12)	2.989(8)	2.955(8)	2.355(17)	2.375(16)	2.446(18)	2.39(2)
	<i>M3-O7</i>	2.394(3)	2.455(4)	2.468(4)	2.484(5)	2.475(5)	2.434(6)	2.527(19)
	<i>M3-O8</i>	2.472(11)	2.448(12)	2.400(11)	2.444(16)	2.461(13)	2.405(17)	2.440(15)
	<i>M3-O10</i>	2.629(11)	2.625(13)	2.612(5)	2.620(14)	2.585(7)	2.573(8)	2.635(13)
	<i>M3-O10</i>	2.577(10)	2.602(11)	2.616(4)	2.665(12)	2.658(6)	2.669(7)	2.709(11)
	<M3-O>	2.587	2.592	2.594	2.612	2.620	2.625	2.598
<i>M4₁O₆</i>	<i>M4₁-O2×3</i>	3.119(15)	2.996(19)	2.92(2)	3.01(3)	2.95(4)	2.60(6)	
	<i>M4₁-O3×3</i>	2.528(7)	2.558(10)	2.614(8)	2.607(4)	2.667(6)	2.79(2)	
	<i>M4₁-O4×3</i>	3.310(12)						
	<M4₁-O>	2.986	2.777	2.767	2.809	2.809	2.695	
<i>M5O₆</i>	<i>M5-O6×3</i>	2.169(9)	2.175(10)	2.135(9)	2.145(8)	2.148(10)	2.089(11)	2.298(12)
	<i>M5-O9×3</i>	2.318(9)	2.293(10)	2.335(9)	2.335(2)	2.330(10)	2.384(10)	2.194(12)
	<M5-O>	2.244	2.234	2.235	2.240	2.239	2.237	2.246
<i>P1O₄</i>	<i>P1-O1</i>	1.489(15)	1.525(7)	1.531(17)	1.509(19)	1.522(18)	1.573(17)	1.604(15)

P2O ₄	P1-O2×3	1.513(10)	1.563(10)	1.585(11)	1.572(13)	1.588(11)	1.610(3)	1.548(11)
	<P1-O>	1.507	1.554	1.572	1.556	1.572	1.601	1.562
	P2-O3	1.586(10)	1.526(11)	1.557(10)	1.594(7)	1.602(7)	1.559(12)	1.588(5)
	P2-O4	1.490(16)	1.499(19)	1.488(7)	1.48(2)	1.500(8)	1.47(2)	1.50(2)
	P2-O5	1.576(10)	1.595(6)	1.563(11)	1.539(14)	1.529(13)	1.543(14)	1.646(16)
	P2-O6	1.568(8)	1.567(9)	1.552(9)	1.565(8)	1.550(9)	1.545(10)	1.516(12)
P3O ₄	<P2-O>	1.555	1.547	1.540	1.545	1.545	1.529	1.563
	P3-O7	1.481(6)	1.491(7)	1.495(7)	1.514(8)	1.521(8)	1.500(9)	1.48(2)
	P3-O8	1.572(11)	1.589(12)	1.587(11)	1.579(15)	1.562(13)	1.579(16)	1.561(14)
	P3-O9	1.569(9)	1.582(11)	1.600(10)	1.593(6)	1.612(11)	1.611(12)	1.556(14)
	P3-O10	1.524(8)	1.520(9)	1.508(5)	1.465(10)	1.491(6)	1.524(6)	1.560(10)
	<P3-O>	1.537	1.546	1.548	1.538	1.547	1.554	1.539
	<i>M1-M1</i> ×2	4.306(7)	4.323(8)	4.349(8)	4.334(6)	4.344(9)	4.352(9)	4.397(8)
	<i>M1-M2</i>	3.538(5)	3.525(6)	3.515(7)	3.519(8)	3.518(7)	3.802(9)	3.498(7)
	<i>M1-M2</i>	3.857(7)	3.840(8)	3.841(8)	3.832(9)	3.830(9)	3.535(8)	3.844(8)
	<i>M1-M5</i>	3.570(2)	3.599(3)	3.588(3)	3.607(3)	3.604(3)	3.568(3)	3.575(3)
<i>M2-M2</i> ×2	4.461(7)	4.473(8)	4.466(5)	4.478(6)	4.478(6)	4.489(9)	4.464(8)	
<i>M2-M5</i> ×3	3.552(2)	3.548(3)	3.562(3)	3.547(3)	3.550(3)	3.589(3)	3.587(2)	

Таблица П26. Анализ распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора.

Образец	$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$
d_{10} , мкм	7.72, 7.25, 8.56, 8.88	11.82, 12.01, 11.37, 11.50	19.94, 19.69, 19.36, 18.71
d_{50} , мкм	20.11, 20.25, 20.54, 20.92	26.47, 26.46, 25.64, 25.56	58.17, 56.54, 57.41, 56.56
d_{90} , мкм	35.66, 35.80, 33.70, 34.50	43.26, 41.46, 41.63, 40.44	102.87, 97.30, 98.89, 97.93
$\langle d \rangle$, мкм	20.96, 20.97, 20.79, 21.25	26.99, 26.52, 26.01, 25.71	60.34, 58.01, 58.81, 57.99

Таблица П27. Вычисленный размер кристаллитов для некоторых представителей $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ с помощью формулы Дебая.

2θ		θ	θ , рад	FWHM	B , рад.	FWHM(LaB ₆)	B , рад.	β , рад.	D_{hkl}
Ca₉Eu(PO₄)₇									
25.67	1 0 10	12.833	0.293	0.095	0.00166	0.065	0.00113	0.00121	123
26.38	1 2 2	13.192	0.312	0.095	0.00166	0.065	0.00113	0.00121	123
27.66	2 1 4	13.832	0.344	0.090	0.00157	0.065	0.00113	0.00109	137
30.91	0 2 10	15.455	0.344	0.097	0.00169	0.065	0.00113	0.00126	120
32.31	1 2 8	16.155	0.344	0.096	0.00168	0.065	0.00113	0.00123	122
34.20	2 2 0	17.101	0.344	0.091	0.00159	0.065	0.00113	0.00111	136
								$\langle D_{hkl} \rangle$	127
								±	8
Ca₈MgEu(PO₄)₇									
29.777	0 2 10	14.889	0.344	0.083	0.00145	0.065	0.00113	0.00090	166
32.606	1 2 8	16.303	0.344	0.079	0.00138	0.065	0.00113	0.00078	193
33.176	2 2 0	16.588	0.344	0.100	0.00175	0.065	0.00113	0.00133	114
								$\langle D_{hkl} \rangle$	158
								±	10
Ca₈ZnEu(PO₄)₇									
25.989	1 0 10	12.995	0.293	0.069	0.00120	0.065	0.00113	0.00040	368
28.007	1 2 2	14.004	0.312	0.073	0.00127	0.065	0.00113	0.00058	258
29.872	2 1 4	14.936	0.344	0.079	0.00138	0.065	0.00113	0.00078	191
31.280	0 2 10	15.640	0.344	0.07	0.00122	0.065	0.00113	0.00045	332
32.701	1 2 8	16.351	0.344	0.078	0.00136	0.065	0.00113	0.00075	201
35.860	2 2 0	17.930	0.344	0.068	0.00119	0.065	0.00113	0.00035	437
								$\langle D_{hkl} \rangle$	298
								±	22
Ca₈CdEu(PO₄)₇									
25.772	1 0 10	12.886	0.293	0.092	0.00161	0.065	0.00113	0.00114	131
27.755	1 2 2	13.878	0.312	0.094	0.00164	0.065	0.00113	0.00119	126
31.034	2 1 4	15.517	0.344	0.100	0.00175	0.065	0.00113	0.00133	113
32.428	0 2 10	16.214	0.344	0.107	0.00187	0.065	0.00113	0.00148	102
32.984	1 2 8	16.492	0.344	0.089	0.00155	0.065	0.00113	0.00106	142

33.494	1 1 12	16.747	0.293	0.088	0.00154	0.065	0.00113	0.00104	146
34.310	2 2 0	17.155	0.293	0.091	0.00159	0.065	0.00113	0.00111	136
								<D _{hkl} >	128
								±	16
Ca ₉ Dy(PO ₄) ₇									
25.688	1 0 10	12.844	0.293	0.108	0.00188	0.065	0.00113	0.00151	99
27.698	1 2 2	13.849	0.312	0.112	0.00195	0.065	0.00113	0.00159	94
29.561	2 1 4	14.781	0.344	0.132	0.00230	0.065	0.00113	0.00201	75
30.965	0 2 10	15.483	0.344	0.108	0.00188	0.065	0.00113	0.00151	100
34.259	2 2 0	17.130	0.293	0.123	0.00215	0.065	0.00113	0.00182	83
								<D _{hkl} >	90
								±	11
Ca ₈ MgDy(PO ₄) ₇									
25.891	1 0 10	12.946	0.293	0.111	0.00194	0.065	0.00113	0.00157	95
26.636	2 1 1	13.318	0.312	0.103	0.00180	0.065	0.00113	0.00139	107
27.933	1 2 2	13.967	0.344	0.1	0.00175	0.065	0.00113	0.00133	113
29.809	2 1 4	14.905	0.344	0.129	0.00225	0.065	0.00113	0.00194	77
31.201	0 2 10	15.601	0.344	0.12	0.00209	0.065	0.00113	0.00176	85
32.618	1 2 8	16.309	0.293	0.124	0.00216	0.065	0.00113	0.00184	82
33.198	1 1 12	16.599	0.293	0.129	0.00225	0.065	0.00113	0.00194	78
34.548	2 2 0	17.274	0.293	0.115	0.00201	0.065	0.00113	0.00166	92
								<D _{hkl} >	91
								±	7
Ca ₈ ZnDy(PO ₄) ₇									
29.826	2 1 4	14.913	0.344	0.112	0.00195	0.065	0.00113	0.00159	94
31.258	0 2 10	15.629	0.344	0.079	0.00138	0.065	0.00113	0.00078	192
34.572	2 2 0	17.286	0.293	0.071	0.00124	0.065	0.00113	0.00050	304
								<D _{hkl} >	197
								±	15

Таблица П28. CIE цветовые координаты для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$.

	$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	
	x	y	x	y
$x = 0.25$	0.634	0.356	0.639	0.338
$x = 0.50$	0.645	0.348	0.646	0.343
$x = 0.75$	0.653	0.343	0.648	0.343
$x = 1.00$	0.650	0.342	0.646	0.344

Таблица П29. CIE цветовые координаты для фосфатов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$.

	$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$	
	x	y	x	y	x	y
$x = 0.25$	0.363	0.418	0.362	0.422	0.363	0.422
$x = 0.5$	0.359	0.400	0.362	0.422	0.361	0.423
$x = 0.7$	0.366	0.421	0.362	0.422	0.362	0.423
$x = 0.9$	0.364	0.417	0.358	0.414	0.361	0.414
$x = 1.0$	0.362	0.411	0.364	0.410	0.363	0.413

Таблица П30. Значения сигналов ГВГ $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ для серий со-допированных фосфатов, а также температуры фазовых переходов.

x	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$	T_c, K	$\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ho}^{3+}$	T_c, K
0	0.81	0.9	830	0.5	0.88	0.87	808
0.2	0.75						
0.25		0.60	809	0.6	0.62	0.60	
0.5	0.60	0.35	787	0.7	0.32	0.24	
0.6	0.42	0.15	778		0.20	0.20	702
0.7	0.38						
0.75				0.6			
0.8	0.12	0.05	762		0.14	0.15	698
0.9	0.02						
1.0	0.0	0.0	750	0.5	0.0	0.0	698

Таблица П31. CIE цветовые координаты для $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$.

	$\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	
	x	y	x	y	x	y
0.00	0.334	0.557	0.333	0.559	0.331	0.557
0.25	0.437	0.477	0.436	0.479	0.438	0.478
0.50	0.497	0.447	0.499	0.446	0.498	0.448
0.75	0.548	0.387	0.549	0.388	0.547	0.388

Таблица П32. CIE цветовые координаты для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$

Образец	CIE, (x, y)	Цветовая чистота, %	Ссылка
$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}$			
$x = 0.00$	(0.1798, 0.1123)	77	
$x = 0.25$	(0.1753, 0.1020)	80	
$x = 0.50$	(0.1673, 0.0771)	87	
$x = 0.60$	(0.1695, 0.0806)	85	
$x = 0.80$	(0.1614, 0.0580)	92	
$x = 1.00$	(0.1593, 0.0519)	93	
$\text{NaSrPO}_4:\text{Tm}^{3+}$	(0.1531, 0.0432)	95	[414]
$\text{KMgBO}_3:\text{Tm}^{3+}$	(0.1459, 0.0623)	94	[415]
$\text{NaBaBO}_3:\text{Tm}^{3+}, \text{K}^+$	(0.1470, 0.1090)	86	[416]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$	(0.1417, 0.1072)	88	[417,418], коммерческий люминофор

Таблица П33. Положение переходов на спектрах ФЛ для фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$.

Переход	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$
$^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_6$	382 нм	-
$^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_5$	413 нм	-
$^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_4$	436 нм	-
$^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_3$	456 нм	-
$^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_2$	472 нм	-
$^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$	489 нм	490 нм
$^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$	544 нм	543 нм
$^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$	586 нм	587 нм
$^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$	621 нм	621 нм

Таблица ПЗ4. Координаты атомов, параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности позиций (SOFs) в $\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$.

Atom	Wyckoff site	x	y	z	U_{iso}	SOF
Ca1	18b	0.7229(5)	0.8530(1)	0.4321(2)	0.0041(2)	Ca _{1.0}
Ca2	18b	0.6214(6)	0.8175(2)	0.2331(2)	0.0041(2)	Ca _{1.0}
Ca3	18b	0.1219(1)	0.2708(6)	0.3274(2)	0.0041(2)	Ca _{1.0}
Ca4	6a	0	0	0.1821(6)	0.0041(2)	Ca _{0.445}
Ca5	6a	0	0	0	0.0041(2)	Ca _{1.0}
T1	6a	0	0	0.2678(4)	0.0041(2)	P _{1.0}
T2	18b	0.6882(6)	0.8654(1)	0.1358(3)	0.0041(2)	P _{0.963} +S _{0.037}
T3	18b	0.6498(8)	0.8457(1)	0.0341(2)	0.0041(2)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3068(8)	0.004(1)	O _{1.0}
O2	6a	-0.0014(2)	0.8670(1)	0.2532(8)	0.004(1)	O _{1.0}
O3	18b	0.7287(2)	0.9060(2)	0.1736(4)	0.004(1)	O _{1.0}
O4	18b	0.7595(3)	0.7825(2)	0.1255(5)	0.004(1)	O _{1.0}
O5	18b	0.7314(1)	1.0094(5)	0.1141(6)	0.004(1)	O _{1.0}
O6	6a	0.5332(1)	0.7639(3)	0.1300(5)	0.004(1)	O _{1.0}
O7	18b	0.6007(2)	0.9526(6)	0.0463(6)	0.004(1)	O _{1.0}
O8	18b	0.5552(2)	0.6806(2)	0.0510(5)	0.004(1)	O _{1.0}
O9	18b	0.8323(3)	0.9259(2)	0.0448(5)	0.004(1)	O _{1.0}
O10	18b	0.6287(2)	0.8235(2)	-0.0056(4)	0.004(1)	O _{1.0}

Таблица П35. Координаты атомов, параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности позиций (SOFs) в $\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$.

Atom	Wyckoff site	x	y	z	U_{iso}	SOF
Ca1	18b	0.7209(3)	0.8440(2)	0.4334(3)	0.0060(2)	Ca _{1.0}
Ca2	18b	0.6240(2)	0.8136(2)	0.2328(3)	0.0060(2)	Ca _{1.0}
Ca3	18b	0.1404(2)	0.2856(1)	0.3303(3)	0.0060(2)	Ca _{1.0}
Ca4	6a	0	0	0.1897(3)	0.0060(2)	Ca _{0.127(1)}
Ca5	6a	0	0	-0.004(1)	0.0060(2)	Ca _{0.229(4)} +Mg _{0.771(4)}
T1	6a	0	0	0.2664(5)	0.0060(2)	P _{1.0}
T2	18b	0.6893(1)	0.8628(2)	0.1358(3)	0.0060(2)	P _{0.671(4)} +S _{0.329(4)}
T3	18b	0.6499(1)	0.8379(2)	0.0320(3)	0.0060(2)	P _{1.000(3)}
O1	6a	0	0	0.3070(1)	0.0060(2)	O _{1.0}
O2	18b	-0.0006(2)	0.8726(2)	0.2403(7)	0.0060(2)	O _{1.0}
O3	18b	0.7320(1)	0.9000(2)	0.1750(6)	0.0060(2)	O _{1.0}
O4	18b	0.7572(2)	0.7776(2)	0.1232(6)	0.0060(2)	O _{1.0}
O5	18b	0.7315(2)	1.0056(2)	0.1158(8)	0.0060(2)	O _{1.0}
O6	18b	0.5364(2)	0.7682(5)	0.1292(5)	0.0060(2)	O _{1.0}
O7	18b	0.6115(2)	0.9419(2)	0.0452(7)	0.0060(2)	O _{1.0}
O8	18b	0.5808(2)	0.6838(2)	0.0489(6)	0.0060(2)	O _{1.0}
O9	18b	0.8421(2)	0.9317(4)	0.0403(6)	0.0060(2)	O _{1.0}
O10	18b	0.6047(2)	0.7942(5)	-0.0066(5)	0.0060(2)	O _{1.0}

Таблица ПЗ6. Координаты атомов, параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности позиций (SOFs) в $\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_6.9(\text{SO}_4)_{0.1}$.

Atom	Wyckoff site	x	y	z	U_{iso}	SOF
M1	18b	0.7246(5)	0.8487(9)	0.4319(2)	0.0105(2)	Ca _{1.0}
M2	18b	0.6190(5)	0.8138(2)	0.2314(2)	0.0105(2)	Ca _{1.0}
M3	18b	0.1217(3)	0.2723(1)	0.3258(2)	0.0105(2)	Ca _{1.0}
M4	6a	0	0	0.1852(5)	0.0105(2)	Ca _{0.45}
M5	6a	0	0	-0.0019(7)	0.0105(2)	Ca _{0.14(1)} +Mg _{0.86(1)}
T1	6a	0	0	0.2676(3)	0.0105(2)	P _{1.0}
T2	18b	0.6836(6)	0.8531(1)	0.1351(3)	0.0105(2)	P _{0.967} +S _{0.033}
T3	18b	0.6508(7)	0.8507(1)	0.0325(3)	0.0105(2)	P _{1.0}
O1	6a	0	0	0.3078(7)	0.011(2)	O _{1.0}
O2	18b	0.0011(1)	0.8689(2)	0.2454(6)	0.011(2)	O _{1.0}
O3	18b	0.7533(1)	0.9203(4)	0.1729(4)	0.011(2)	O _{1.0}
O4	18b	0.7775(4)	0.7831(1)	0.1243(4)	0.011(2)	O _{1.0}
O5	18b	0.7406(2)	1.0116(2)	0.1121(5)	0.011(2)	O _{1.0}
O6	18b	0.5276(1)	0.7677(4)	0.1309(4)	0.011(2)	O _{1.0}
O7	18b	0.6088(2)	0.9581(1)	0.0457(6)	0.011(2)	O _{1.0}
O8	18b	0.5673(4)	0.6943(1)	0.0510(5)	0.011(2)	O _{1.0}
O9	18b	0.8347(1)	0.9272(2)	0.0390(4)	0.011(2)	O _{1.0}
O10	18b	0.6256(3)	0.8184(3)	-0.0090(3)	0.011(2)	O _{1.0}

Таблица П37. Избранные межатомные расстояния в $\text{Ca}_{10.5-0.5x-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$.

	$\text{Ca}_{10.445}(\text{PO}_4)_{6.89}(\text{SO}_4)_{0.11}$	$\text{Ca}_{9.59}\text{Mg}_{0.86}(\text{PO}_4)_{6.9}(\text{SO}_4)_{0.1}$	$\text{Ca}_{9.356}\text{Mg}_{0.771}(\text{PO}_4)_{6.013}(\text{SO}_4)_{0.987}$
Abbreviation	CaS0.1	CaMgS0.1	CaMgS1
Bond	Length (Å)	Length (Å)	Length (Å)
Ca1—O2	2.434(1)	2.506(1)	2.580(2)
Ca1—O4	2.930(2)	2.957(2)	2.756(3)
Ca1—O5	2.587(3)	2.690(3)	2.662(3)
Ca1—O6	2.603(3)	2.554(3)	2.602(4)
Ca1—O6	2.446(3)	2.455(4)	2.386(5)
Ca1—O7	2.405(3)	2.464(2)	2.611(3)
Ca1—O8	2.210(2)	2.230(2)	2.293(3)
Ca1—O10	2.481(2)	2.366(1)	2.480(2)
<M1—O>	2.512	2.528	2.546
Ca2—O2	2.437(2)	2.372(3)	2.345(2)
Ca2—O3	2.453(2)	2.516(2)	2.383(2)
Ca2—O4	2.641(2)	2.559(2)	2.589(3)
Ca2—O5	2.280(2)	2.204(2)	2.311(3)
Ca2—O7	2.581(3)	2.459(2)	2.483(4)
Ca2—O8	2.973(2)	2.901(2)	2.773(3)
Ca2—O9	2.461(2)	2.493(2)	2.551(4)
Ca2—O9	2.347(2)	2.354(2)	2.364(3)
<M2—O>	2.522	2.482	2.475
Ca3—O1	2.567(1)	2.535(8)	2.705(4)

Ca3—O3	2.692(2)	2.603(2)	2.717(3)
Ca3—O4	2.573(2)	2.444(2)	2.494(3)
Ca3—O5	2.376(2)	2.358(2)	2.425(3)
Ca3—O7	2.428(2)	2.480(2)	2.331(3)
Ca3—O8	2.458(2)	2.551(2)	2.410(3)
Ca3—O10	2.615(2)	2.622(3)	2.601(5)
Ca3—O10	2.518(2)	2.451(3)	2.409(5)
<M3—O>	2.529	2.505	2.512
Ca4—O2 × 3	2.996(3)	2.617(3)	2.297(1)
Ca4—O3 × 3	2.509(2)	2.300(4)	2.491(3)
<M4—O>	2.753	2.459	2.394
Ca5—O6 × 3	2.255(2)	2.146(5)	2.208(3)
Ca5—O9 × 3	2.275(2)	2.122(2)	2.178(3)
<M5—O>	2.265	2.134	2.193
P1—O1	1.458(3)	1.491(3)	1.512(4)
P1—O2 × 3	1.483(2)	1.593(2)	1.637(3)
<T1—O>	1.471	1.542	1.575
P2/S1—O3	1.476(2)	1.572(7)	1.520(2)
P2/S1—O4	1.447(2)	1.526(2)	1.455(3)
P2/S1—O5	1.563(2)	1.674(2)	1.512(3)
P2/S1—O6	1.439(3)	1.409(1)	1.407(6)
<T2—O>	1.481	1.545	1.473
P3—O7	1.511(2)	1.466(2)	1.412(3)

P3—O8	1.623(7)	1.562(6)	1.523(3)
P3—O9	1.700(5)	1.672(2)	1.752(7)
P3—O10	1.501(2)	1.569(6)	1.507(2)
<T3-O>	1.584	1.567	1.548

Таблица П38. Избранные углы в $\text{Ca}_{10.5-0.5x-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{SO}_4)_x$.

T1 tetrahedra	Angle, °		
	Ca_{10.445}(PO₄)_{6.89}(SO₄)_{0.11}	Ca_{9.59}Mg_{0.86}(PO₄)_{6.9}(SO₄)_{0.1}	Ca_{9.356}Mg_{0.771}(PO₄)_{6.013}(SO₄)_{0.987}
O1 - O2	111.578	121.235	126.476
O2 - O2	107.284	95.547	88.274
T2 tetrahedra			
O6 - O4	104.159	118.363	103.719
O6 - O3	114.192	120.285	115.463
O6 - O5	107.881	106.812	105.661
O4 - O3	105.509	100.676	107.186
O4 - O5	116.636	109.495	116.353
T3 tetrahedra			
O10 - O7	109.438	114.163	113.521
O10 - O8	104.845	105.346	99.500
O10 - O9	110.485	105.728	115.597
O7 - O8	114.570	114.626	119.396
O7 - O9	105.972	106.949	100.954
O8 - O9	111.573	109.662	108.587

Таблица П39. Основные кристаллографические данные для смешанного фосфата $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$.

Phase	$\text{Ca}_{8.1}\text{EuZnGe}_{0.2}\text{P}_{6.8}\text{O}_{28}$
M_r	1215.1
Temperature, K	300
Crystal system, space group	Trigonal, $R3c$
a, c (Å)	10.37486(2), 37.15296(7)
V (Å ³)	3463.318(9)
Z	6
D_x (Mg M^{-3})	3.4956
Radiation type	Cu $K\alpha$
Diffractometer	Rigaku SmartLab SE
θ -Range	2.5–40, step size (°) 0.02
R_{wp}	0.066
R_p	0.061
R_{Bragg}	0.048
S	2.02
No. of parameters	79

Таблица П40. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и заселенности (site-occupancy factors (SOFs)) для $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$.

Atom	Wyckoff site	x	y	z	U_{iso}	e_{calc}	e_{ref}	SOF
M1	18b	0.7239(1)	0.8724(5)	0.1715(8)	0.0113(6)	27.49	27.44	$\text{Ca}_{0.827(1)}\text{Eu}_{0.173(1)}$
M2	18b	0.6232(3)	0.8267(4)	-0.0295(1)	0.0113(6)	24.24	24.30	$\text{Ca}_{0.900(1)}\text{Eu}_{0.100(1)}$
M3	18b	0.7224(2)	0.8570(5)	0.0657(5)	0.0113(6)	22.58	22.62	$\text{Ca}_{0.939(1)}\text{Eu}_{0.061(1)}$
M4	6a	0	0	-0.0644(1)	0.0113(6)	2.09	2.0	$\text{Ca}_{0.10(1)}$
Zn1	6a	0	0	0.7373(1)	0.0113(6)	29.94	30.0	$\text{Zn}_{1.0}$
T1	6a	0	0	0.0065(9)	0.016(3)	15.04	15.0	$\text{P}_{1.0}$
T2	18b	0.6901(2)	0.8580(4)	0.8702(6)	0.016(3)	14.93	15.0	$\text{P}_{1.0}$
T3	18b	0.6646(2)	0.8569(3)	0.7686(3)	0.016(3)	16.11	16.14	$\text{P}_{0.933(1)}\text{Ge}_{0.067(1)}$
O1	18b	0.7359(3)	0.9063(5)	0.9075(9)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O2	18b	0.7531(3)	0.7625(5)	0.8561(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O3	18b	0.7464(3)	1.0006(4)	0.8537(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O4	18b	0.5248(3)	0.7629(1)	0.8639(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O5	18b	0.6249(3)	0.9827(5)	0.7865(3)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O6	18b	0.5909(3)	0.6880(5)	0.7835(3)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O7	18b	0.8231(3)	0.9111(8)	0.7761(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O8	18b	0.6194(3)	0.8460(5)	0.7283(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O9	18b	0.0105(4)	0.8697(3)	-0.0195(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$
O10	6a	0	0	0.0479(1)	0.011(3)			$\text{O}_{1.0}$

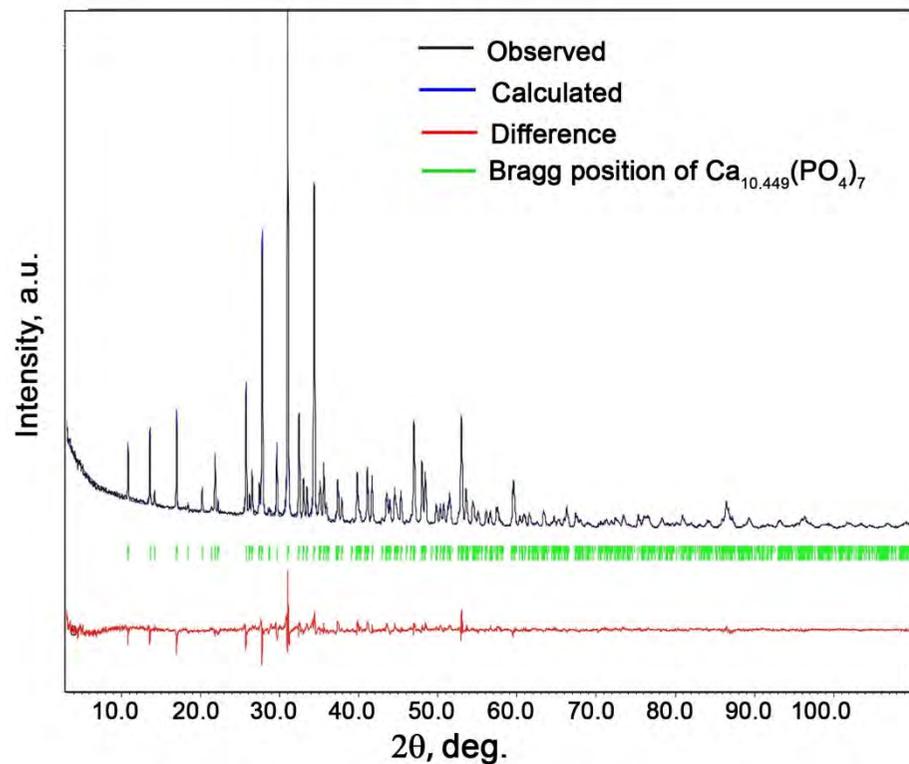
Таблица П41. Избранные межатомные расстояния для $\text{Ca}_{8.1}\text{EuZn}(\text{PO}_4)_{6.8}(\text{GeO}_4)_{0.2}$.

$M1-O2^i$	2.894(6)	$M4-O1^x$	2.623(4)
$M1-O3^{ii}$	2.566(8)	$M4-O1^{xi}$	2.623(5)
$M1-O4^{ii}$	2.329(1)	$M4-O1^{xii}$	2.623(4)
$M1-O4^i$	2.473(1)	$M4-O9^{xiii}$	2.190(3)
$M1-O5^{ii}$	2.332(1)	$M4-O9^{xiv}$	2.190(3)
$M1-O6^i$	2.580(6)	$M4-O9^{xv}$	2.190(3)
$M1-O8^{iii}$	2.360(5)	$\langle M4-O \rangle$	2.408
$M1-O9^{iv}$	2.662(4)	$M5-O4^{xvi}$	2.274(4)
$\langle M1-O \rangle$	2.525	$M5-O4^{xvii}$	2.274(3)
$M2-O1^v$	2.563(4)	$M5-O4^{xviii}$	2.274(4)
$M2-O2^{vi}$	2.317(6)	$M5-O7^{xix}$	2.146(5)
$M2-O3^{vii}$	2.385(6)	$M5-O7^{xx}$	2.146(8)
$M2-O5^{vii}$	2.364(8)	$M5-O7^{viii}$	2.146(5)
$M2-O6^{vi}$	2.589(6)	$\langle M5-O \rangle$	2.210
$M2-O7^{vi}$	2.409(8)	$T1-O9^{xiii}$	1.708(5)
$M2-O7^{vii}$	2.590(6)	$T1-O9^{xiv}$	1.708(5)
$M2-O9^{viii}$	2.202(4)	$T1-O9^{xv}$	1.708(6)
$\langle M2-O \rangle$	2.427	$T1-O10$	1.538(8)
$M3-O1^{vii}$	2.692(5)	$\langle T1-O \rangle$	1.666
$M3-O2^{vi}$	2.508(6)	$T2-O1$	1.465(4)
$M3-O3^{vii}$	2.434(5)	$T2-O2$	1.528(6)
$M3-O5^{ii}$	2.493(9)	$T2-O3$	1.430(5)
$M3-O6^i$	2.393(6)	$T2-O4$	1.509(4)

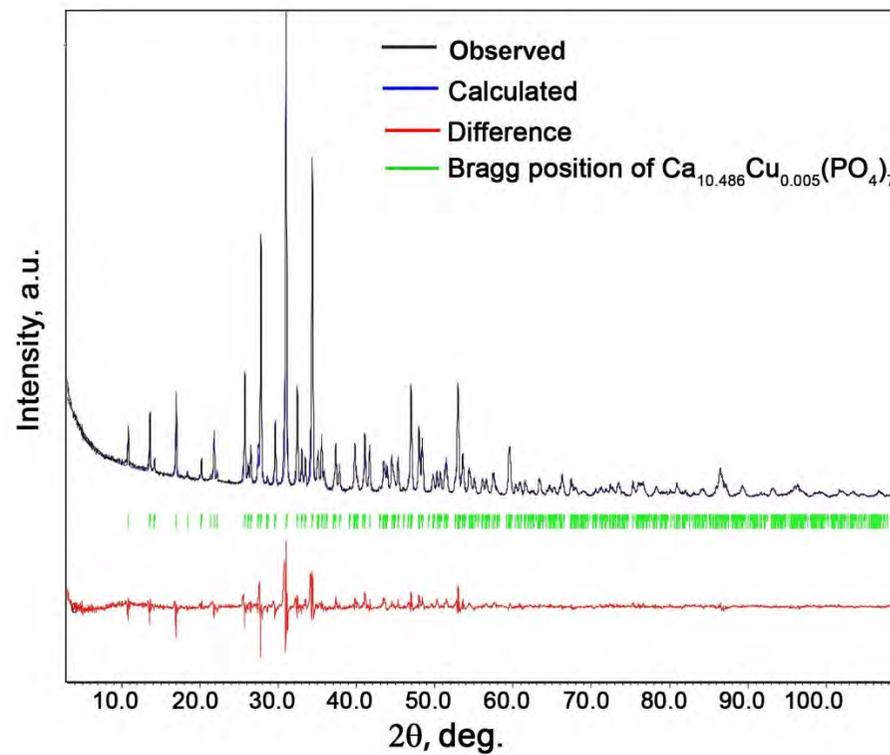
$M3-O8^{ii}$	2.266(7)	$\langle T2-O \rangle$	1.483
$M3-O8^i$	2.828(7)	$T3-O5$	1.688(7)
$M3-O10^{ix}$	2.581(2)	$T3-O6$	1.621(5)
$\langle M3-O \rangle$	2.524	$T3-O7$	1.474(4)
		$T3-O8$	1.557(5)
		$\langle T3-O \rangle$	1.586

Symmetry codes: (i) $-x+y+2/3, -x+4/3, z-2/3$; (ii) $-y+5/3, x-y+4/3, z-2/3$; (iii) $x, x-y+1, z-1/2$; (iv) $-y+4/3, -x+2/3, z+7/6$; (v) $x, y, z-1$; (vi) $-y+4/3, -x+5/3, z+1/6$; (vii) $-x+y+1/3, y-1/3, z+1/6$; (viii) $-x+y, -x+1, z$; (ix) $x+1, y+1, z$; (x) $x-1, y-1, z-1$; (xi) $-y+1, x-y, z-1$; (xii) $-x+y, -x+1, z-1$; (xiii) $x, y-1, z$; (xiv) $-y+1, x-y+1, z$; (xv) $-x+y-1, -x, z$; (xvi) $-y+2/3, -x+1/3, z-1/6$; (xvii) $-x+y-1/3, y-2/3, z-1/6$; (xviii) $x-1/3, x-y+1/3, z-1/6$; (xix) $x-1, y-1, z$; (xx) $-y+1, x-y, z$

Приложения рисунки

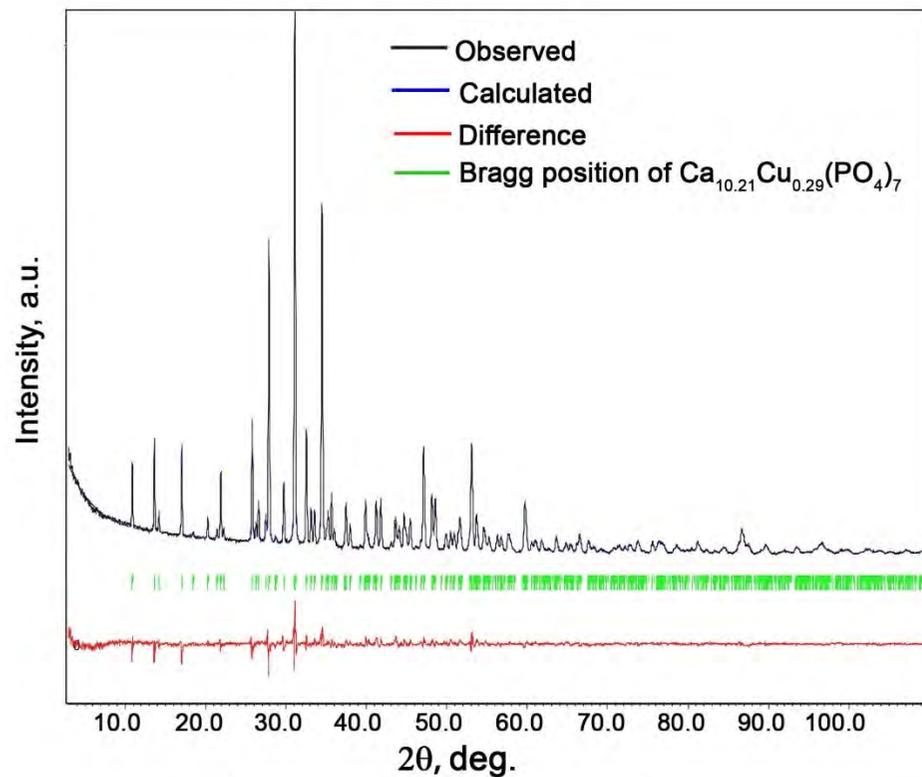


(a)

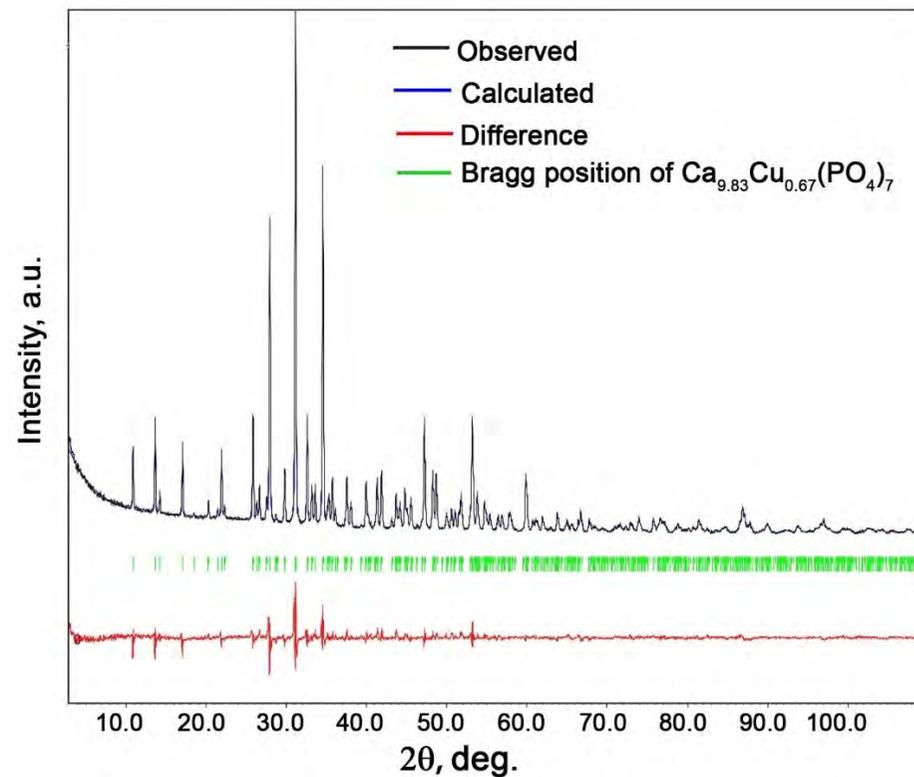


(б)

Рис. П1. Дифрактограммы для $\text{Ca}_{10.449}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_{10.486}\text{Cu}_{0.005}(\text{PO}_4)_7$ (б). Наблюдаемый профиль дифрактограммы представлен черной линией, вычисленной – синей, разностная дифрактограмма – красной линия, положения Брегговских рефлексов отмечены зелеными вертикальными полосами.

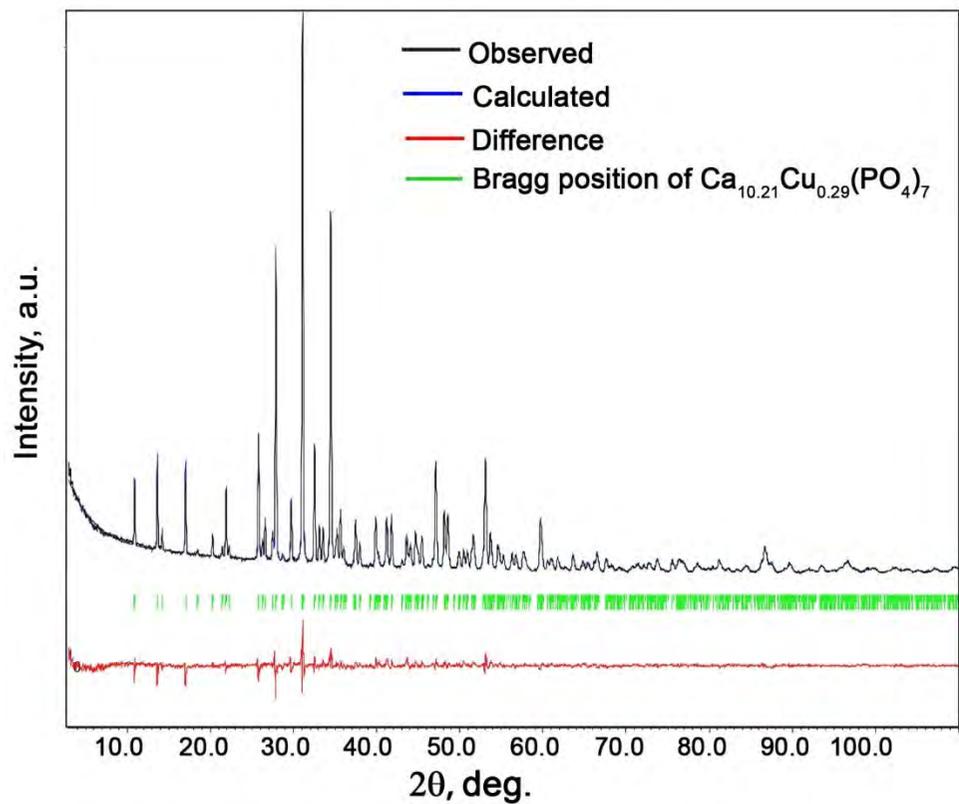


(a)

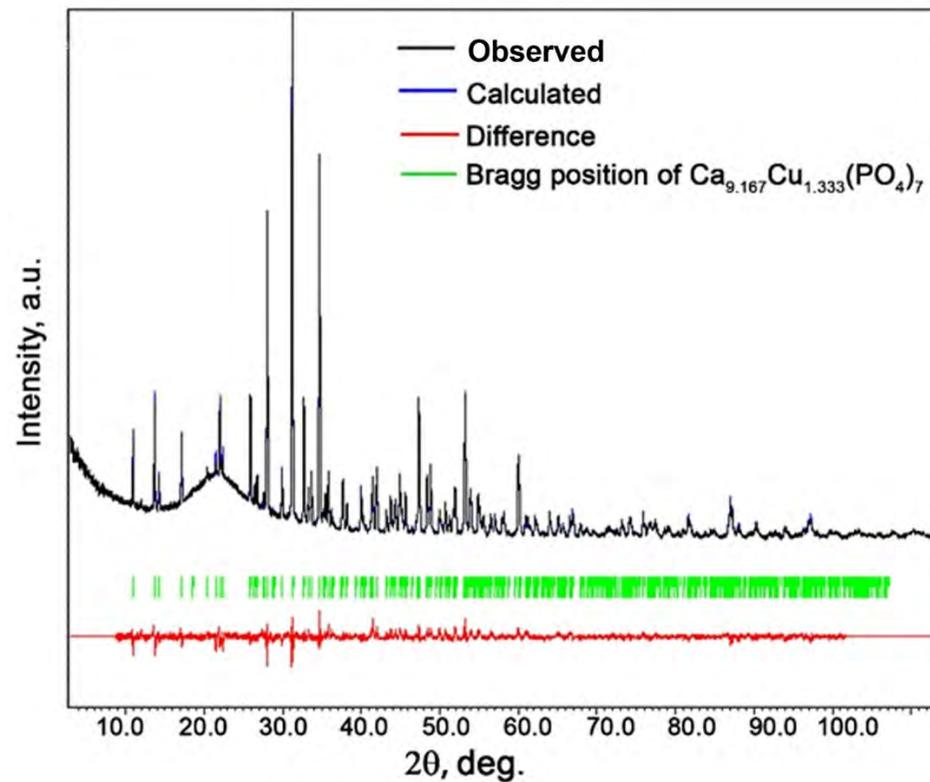


(б)

Рис. П2. Дифрактограммы для $\text{Ca}_{10.21}\text{Cu}_{0.29}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_{9.83}\text{Cu}_{0.67}(\text{PO}_4)_7$ (б). Наблюдаемый профиль дифрактограммы представлен черной линией, вычисленной – синей, разностная дифрактограмма – красной линией, положения Брегговских рефлексов отмечены зелеными вертикальными полосами.



(a)



(b)

Рис. ПЗ. Дифрактограммы для $\text{Ca}_{9.491}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_{9.167}\text{Cu}_{1.333}(\text{PO}_4)_7$ (б). Наблюдаемый профиль дифрактограммы представлен черной линией, вычисленной – синей, разностная дифрактограмма – красной линией, положения Брегговских рефлексов отмечены зелеными вертикальными полосами.

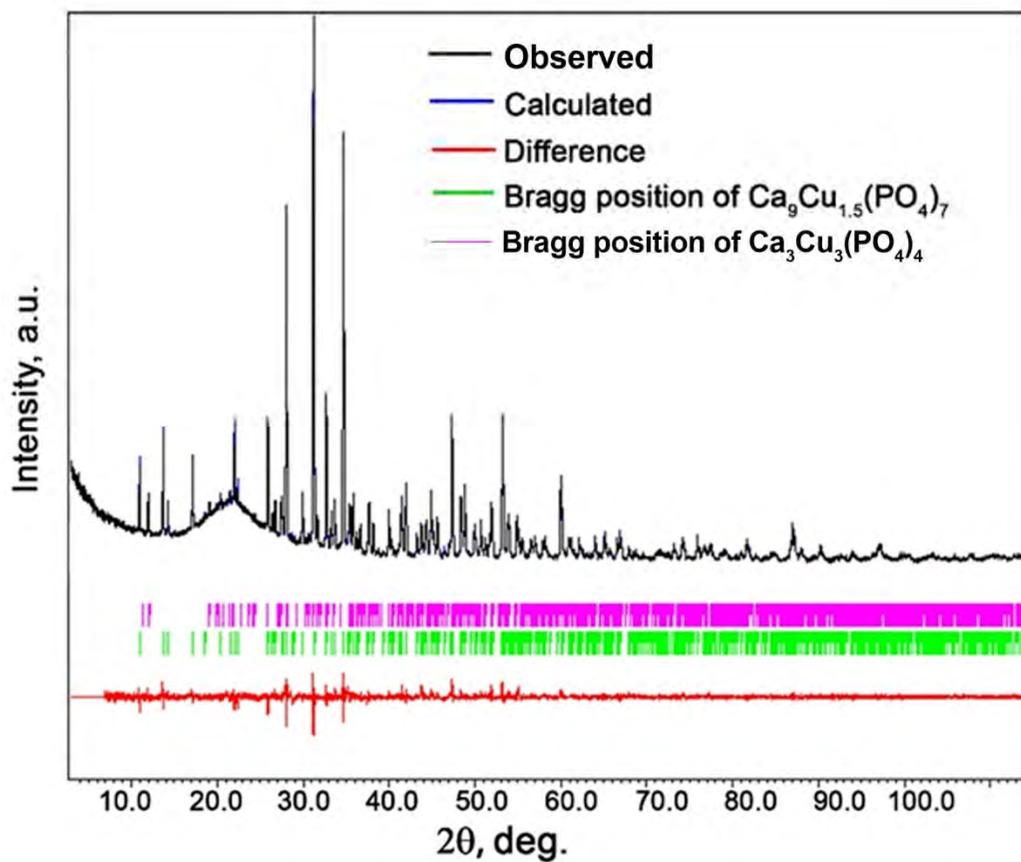


Рис. П4. Дифрактограммы для $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$. Наблюдаемый профиль дифрактограммы представлен черной линией, вычисленной – синей, разностная дифрактограмма – красной линией, положения Брегговских рефлексов для β -ТСР отмечены зелеными вертикальными полосами, для примесной фазы $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ – розовыми линиями.

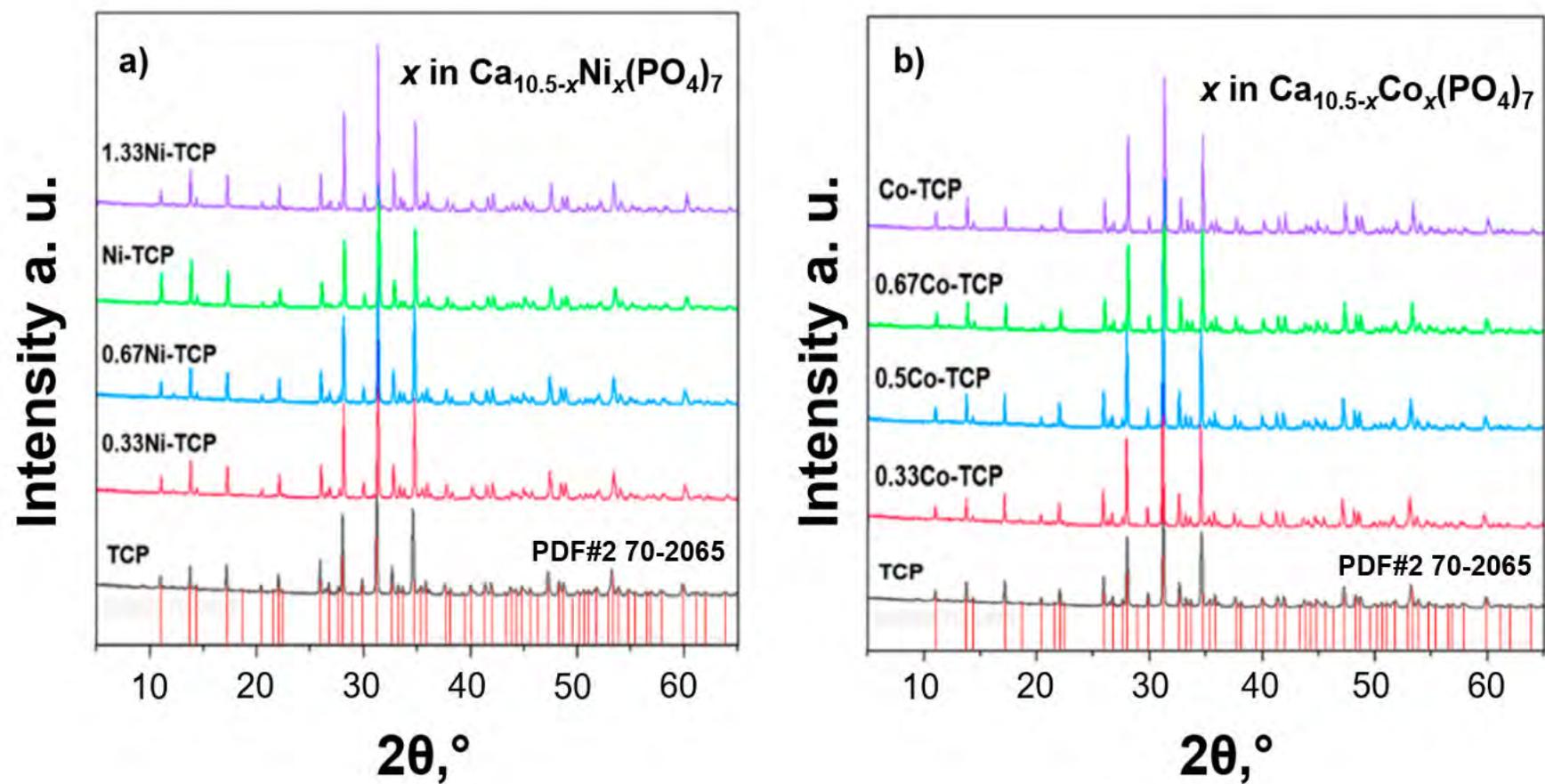


Рис. П5. Дифрактограммы фосфатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$.

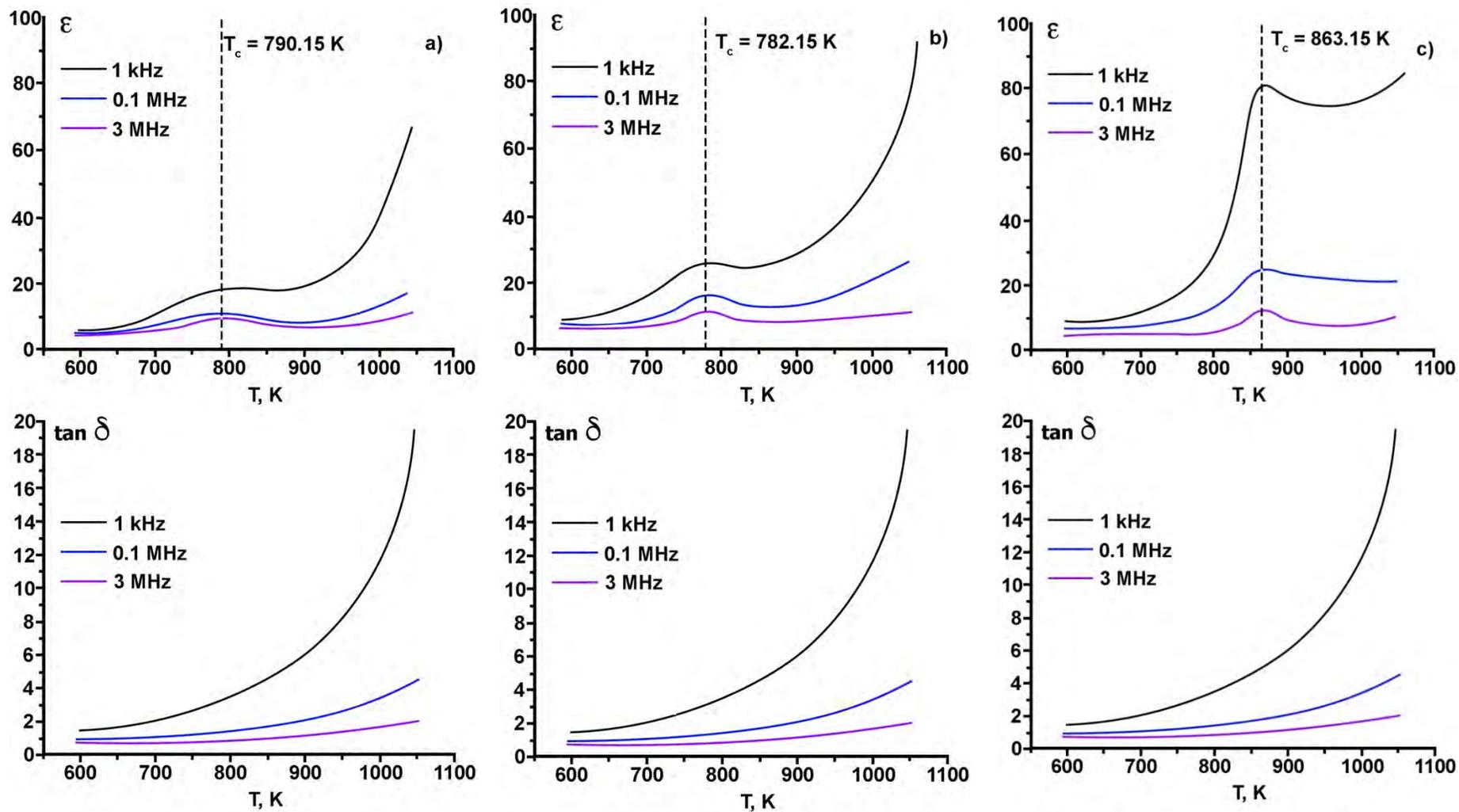


Рис. Пб. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) фосфатов $Ca_8ZnR(PO_4)_7$, $R^{3+} = Ce^{3+}$ (a), La^{3+} (b), Ho^{3+} (c).

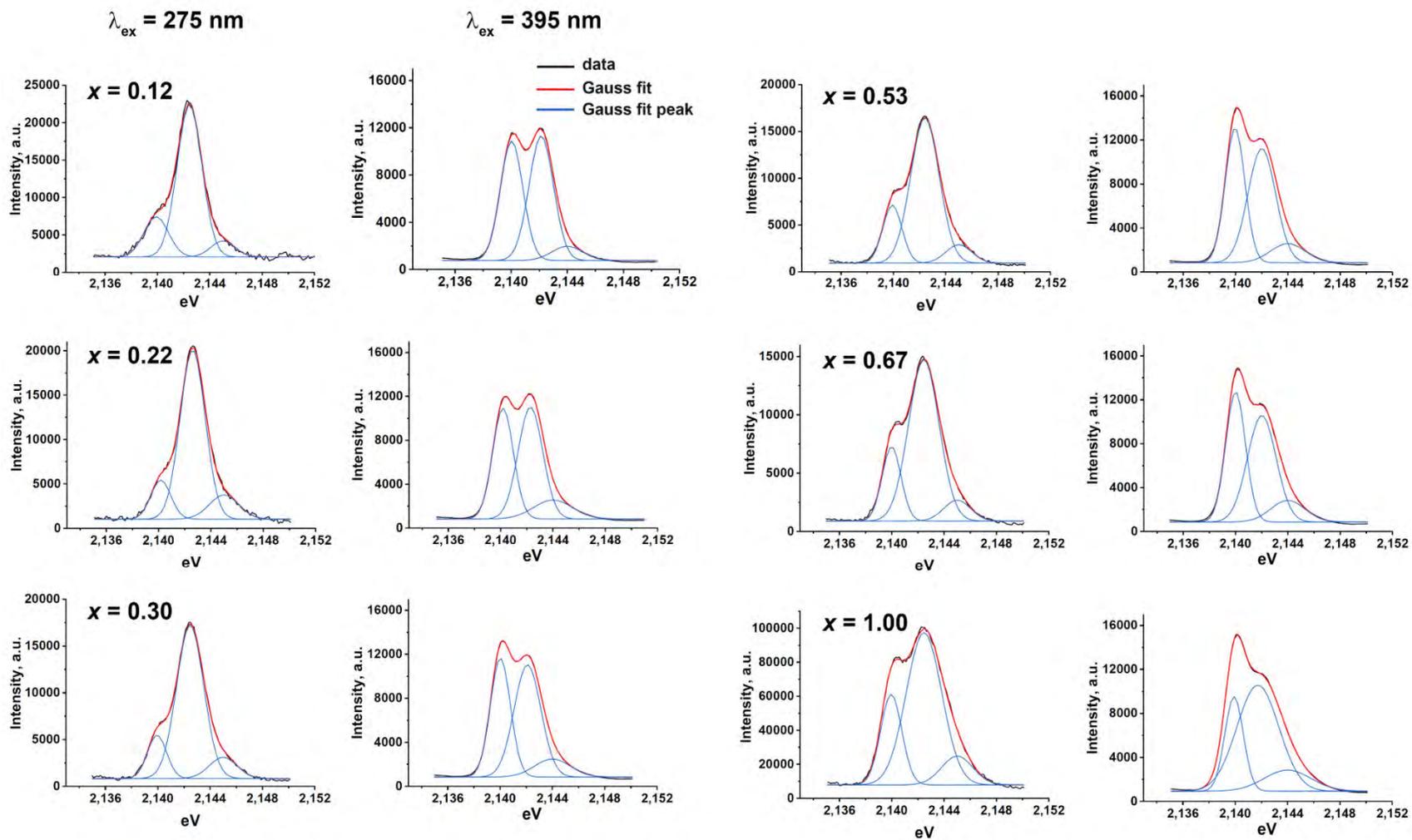


Рис. П7. Разложение на гауссианы перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ (а) и 275 nm (б) возбуждении.

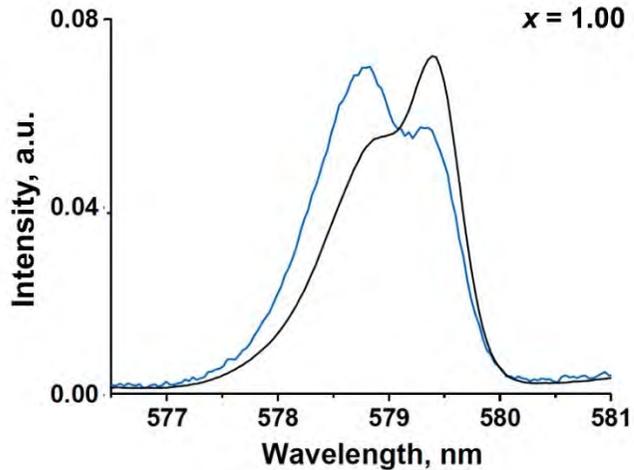
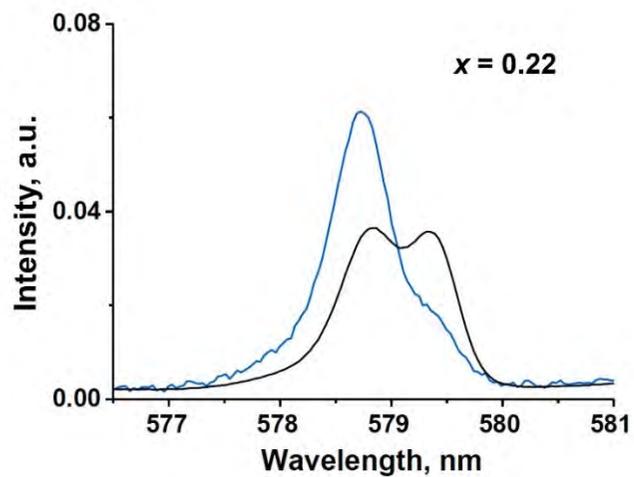
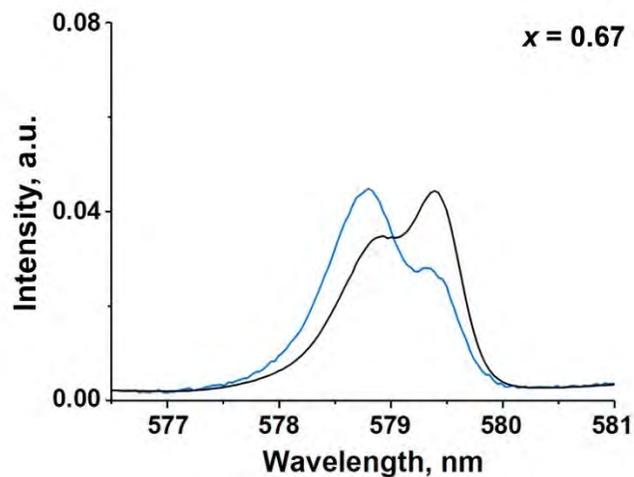
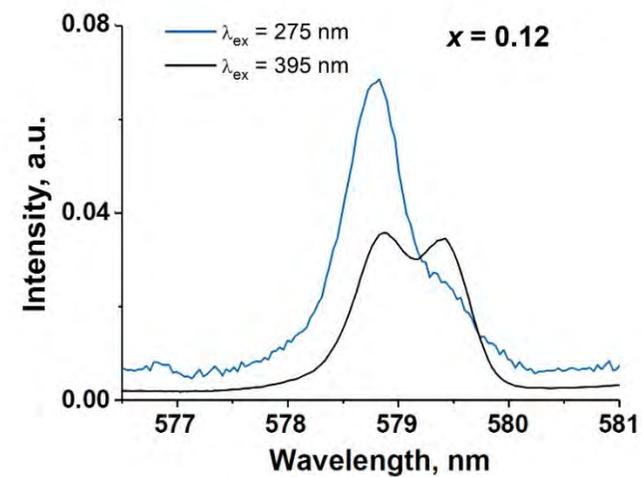


Рис. П8. Спектры ФЛ фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ при $\lambda_{\text{ex}} = 275$ и 395 нм.

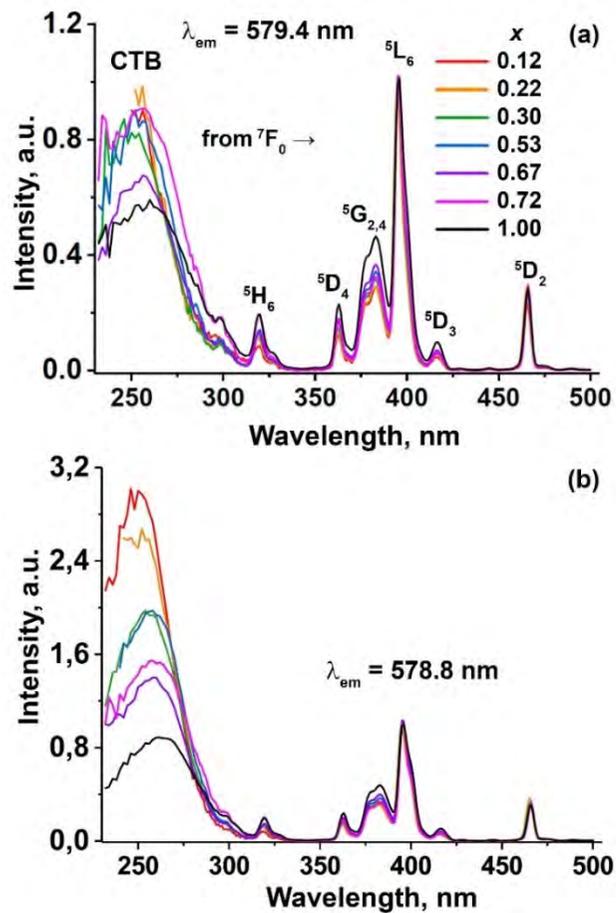


Рис. П9. Спектры возбуждения ФЛ для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ при 579.4 нм (а) и 578.9 нм (б).

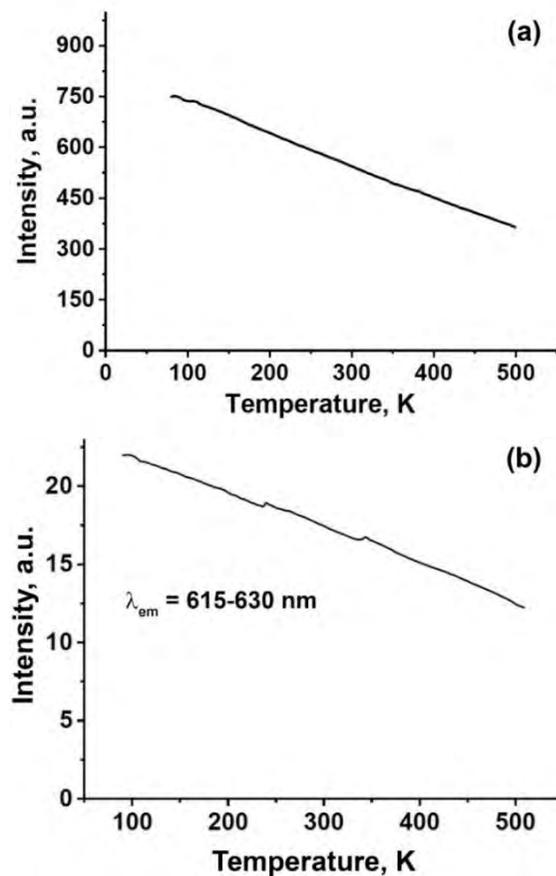


Рис. П10 температурная зависимость интенсивность ФЛ при нагревании для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.67$ (а) и $x = 1$ (б) при $\lambda_{ex} = 395 \text{ нм}$.

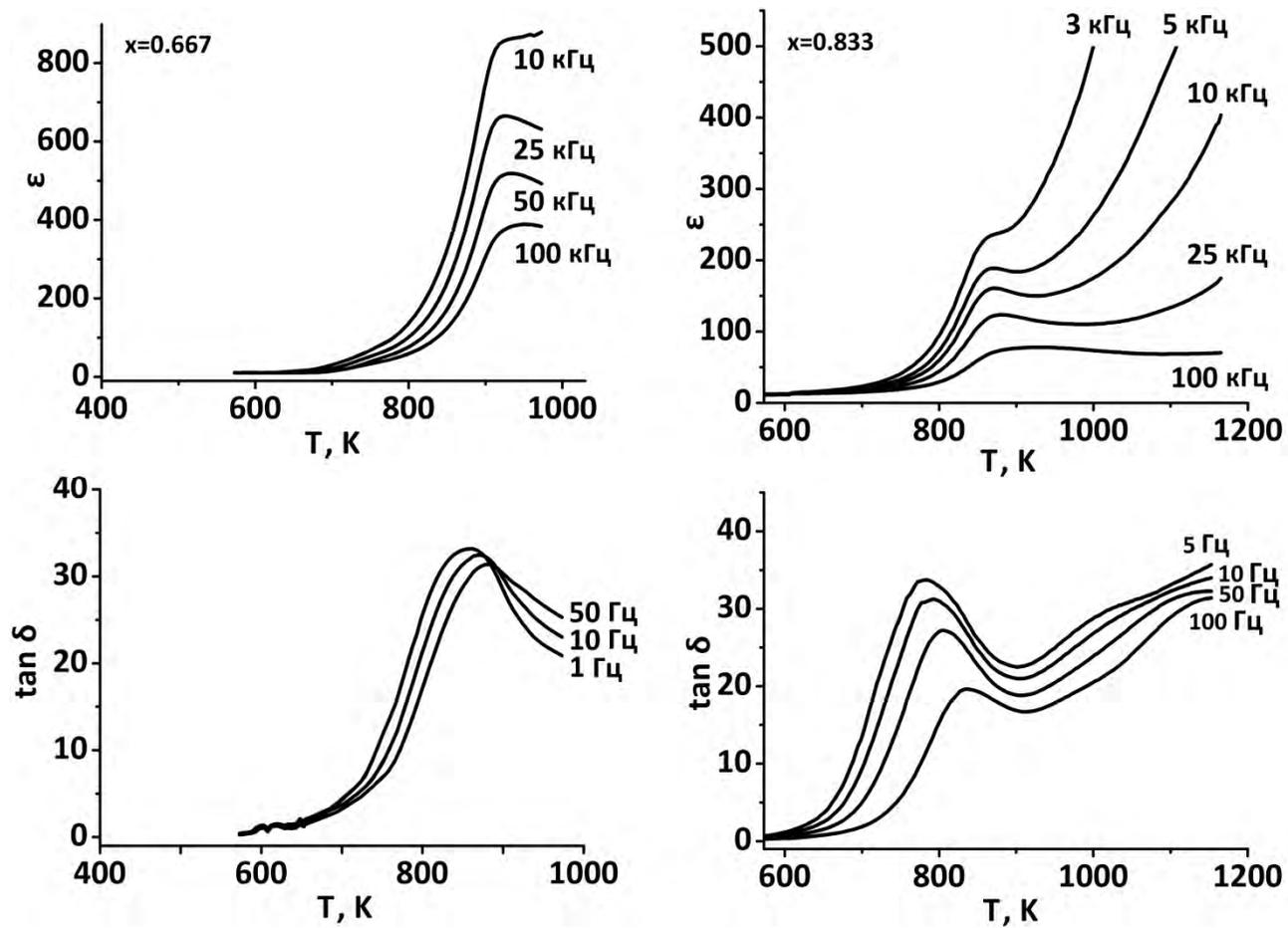


Рис. П11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.667$ и 0.833 .

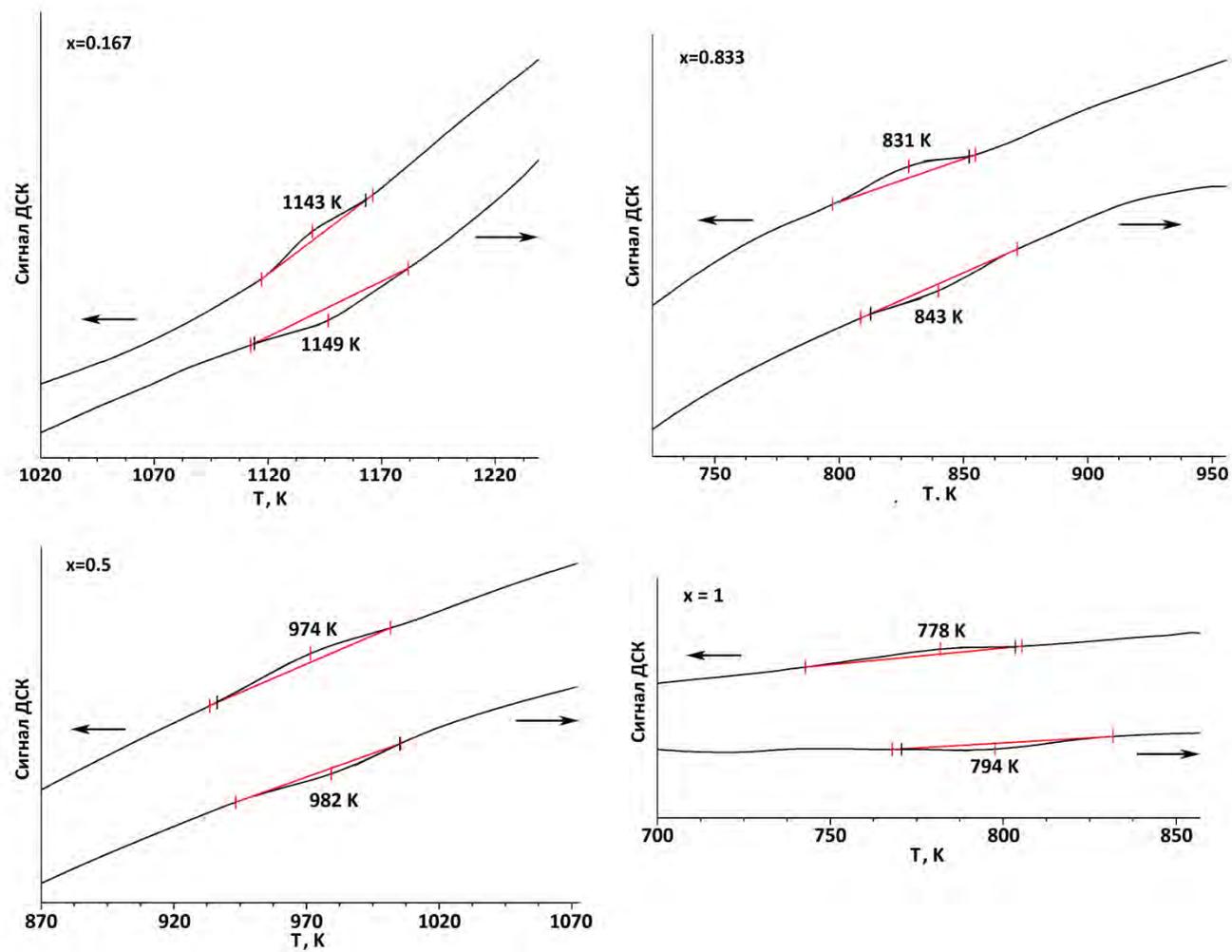


Рис. П12. Кривые ДСК для серии фосфатов $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$.

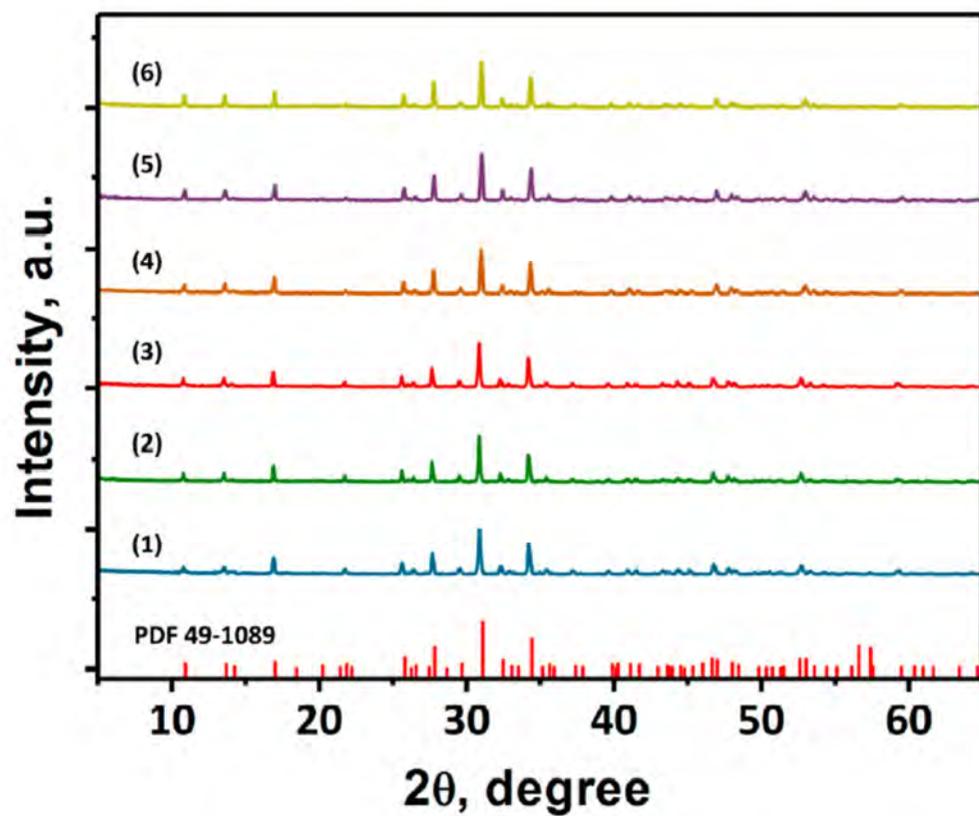


Рис. П13. Дифрактограммы серии $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-x}\text{Tm}_{0.1}\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3)) и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9-y}\text{Tm}_y\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0$ (4); 0.1 (5); 0.2 (6)). Положения брегговских рефлексов для $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ приведено в виде вертикальных красных линий (PDF-2 No 49-1086).

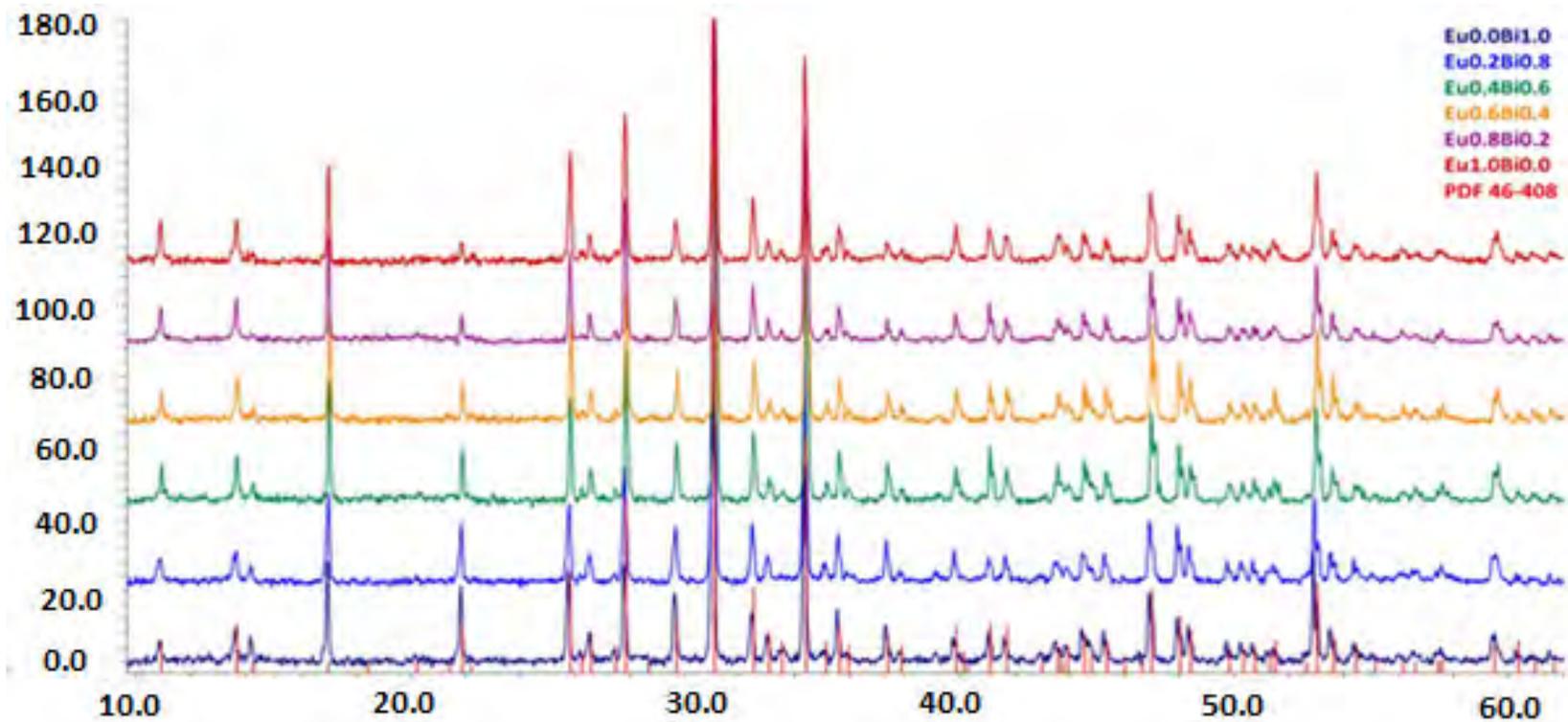


Рис. П14. Дифрактограммы серии $\text{Ca}_9\text{Eu}_{1-x}\text{V}_x(\text{PO}_4)_7$.

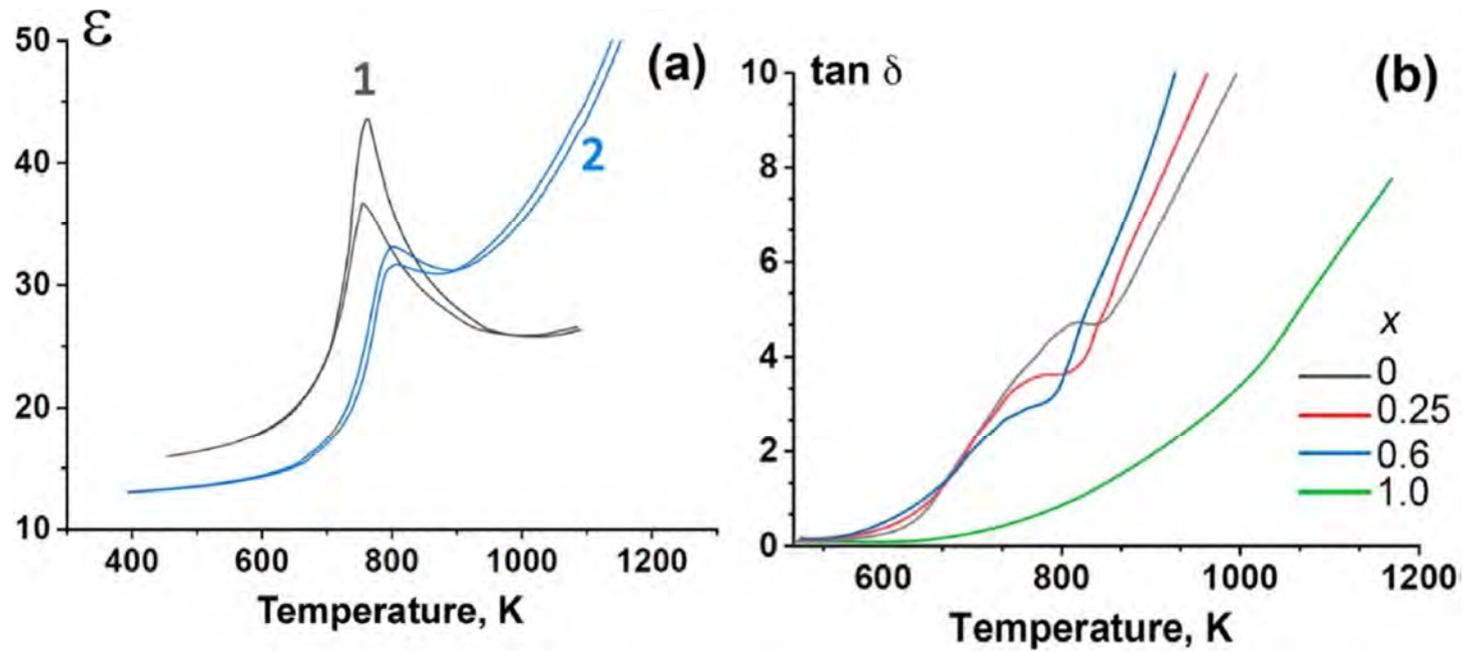


Рис. П15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для $x = 1$ (1), $x = 0.6$ (2) при 100 кГц и 1 кГц при нагревании и охлаждении (а); Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Er}^{3+}$ при 100 кГц при нагревании (б).

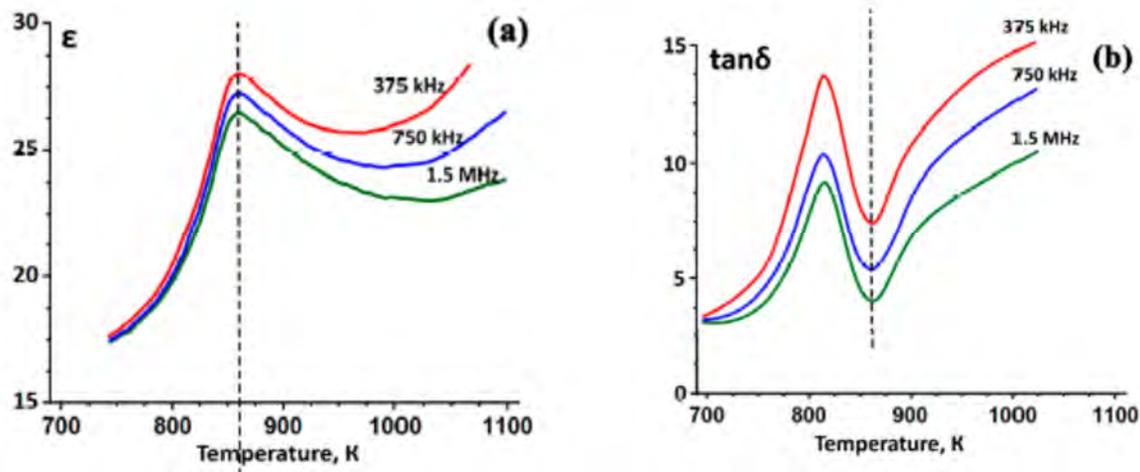


Рис. П16. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ (b) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$.

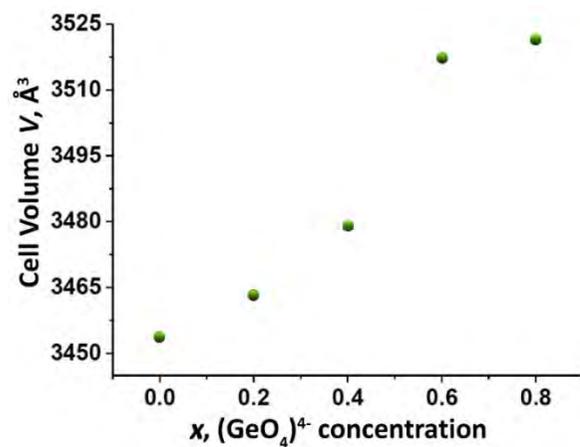


Рис. П17. Зависимость объема элементарных ячеек V от x , $(\text{GeO}_4)^{4-}$ концентрации в $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$.

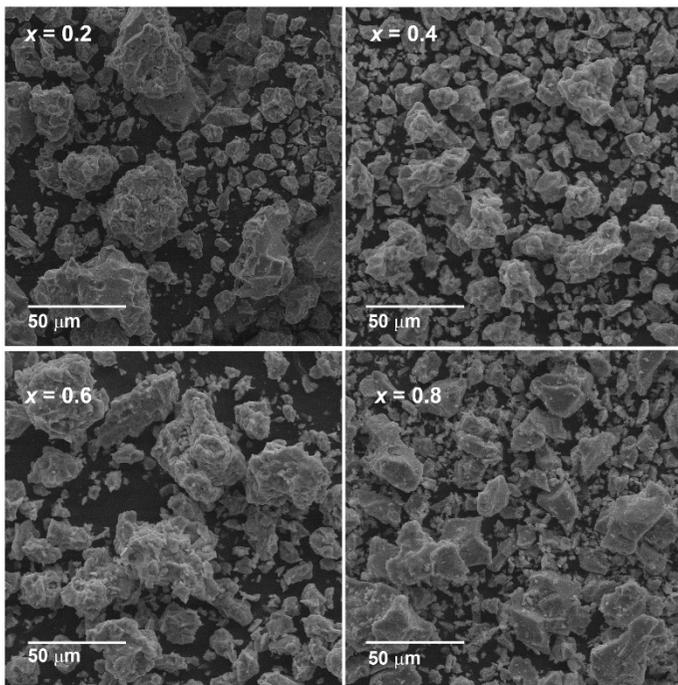


Рис. П18. СЭМ изображения для $\text{Ca}_{8+0.5x}\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{GeO}_4)_x$ при $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.