

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

*На правах рукописи*



**Никифоров Иван Валерьевич**

**Центро- и нецентросимметричные люминофоры на  
основе трикальцийфосфата**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

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

**Научные руководители**

**- Лазорьяк Богдан Иосипович**  
доктор химических наук, профессор  
**- Дейнеко Дина Валерьевна**  
кандидат химических наук

**Официальные  
оппоненты**

**Пресняков Игорь Александрович**  
доктор физико-математических наук,  
зав. лабораторией ядерно-химического  
материаловедения кафедры радиохимии  
химического факультета МГУ имени  
М.В. Ломоносова

**Политова Екатерина Дмитриевна**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник лаборатории  
функциональных нанокompозитов Института  
химической физики имени  
Н.Н. Семёнова РАН

**Липина Ольга Андреевна**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН

Защита диссертации состоится «09» декабря 2022 г., в 15 часов 00 минут, на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, химический факультет, аудитория 446.

e-mail: dissovnetinorg@gmail.com (к.х.н. Н.Р. Хасанова, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8); nikiforoviv@my.msu.ru (И.В. Никифоров, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/497301706/>.

Автореферат разослан «8» ноября 2022 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета МГУ.014.8  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Фосфаты представлены рядом структурных семейств, таких как брусит, апатит, мерриллит, вопмайит, алюодит, витлокит и многие другие. Однако именно фосфаты со структурой трикальцийфосфата ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  число формульных единиц  $Z = 21$ ;  $\text{Ca}_{10,5}(\text{PO}_4)_7$   $Z = 6$ ;  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  ( $R =$  редкоземельный элемент (РЗЭ), Cr, Fe, Ga, In;  $Z = 6$ ) [1];  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$  ( $R =$  РЗЭ, Y,  $M^{2+} =$  Mg, Zn;  $Z = 6$ ) [2];  $\text{Sr}_8MR(\text{PO}_4)_7$  ( $R =$  РЗЭ, Y,  $M^{2+} =$  Mg, Zn;  $Z = 6$ ) [3] и др.) представляют интерес в качестве перспективной универсальной матрицы для реализации внутрицентровых переходов  $d - f$  и  $f - f$  РЗЭ-катионов для получения люминесцентных материалов [4] и твердотельных источников света [5]. Значительный интерес к данному структурному типу обусловлен тем, что в  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  могут реализовываться различные изо- или гетеровалентные замещения как в катионной, так и в анионной частях. Кроме того, данный класс соединений способен проявлять полифункциональные свойства, а именно: люминесцентные, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические свойства.

Структура  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  характеризуется нецентросимметричной (*нцс*) пространственной группой (пр. гр.)  $R\bar{3}c$  ( $C_{3v}$ ) [6] и изоструктурна минералу витлокит. Его элементарная ячейка содержит 5 неэквивалентных кристаллографических позиций  $M1-M5$ , отличающихся размером и кислородным окружением. При изовалентном замещении катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{2+}$  в октаэдрической позиции  $M5$  фосфаты с общей формулой  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$  ( $R =$  РЗЭ,  $M =$   $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) кристаллизуются уже в центросимметричной (*цс*) пр.гр.  $R\bar{3}c$  [7] с большим искажением полиэдров. Несмотря на значительное число публикаций по синтезу и исследованию соединений с общей формулой  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$ , свойства данных фаз изучены недостаточно полно. В частности, не установлены области существования *цс* и *нцс* фаз и влияние симметрии на проявляемые люминесцентные свойства при замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$  ( $M^{2+} =$  Mg, Zn).

**Цель работы** – установление закономерностей влияния состава, общей и локальной симметрии на фотолюминесцентные и диэлектрические свойства активированных РЗЭ фосфатов структурного семейства  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Для достижения сформулированной цели поставлены следующие задачи:

1. Синтез centro- и нецентросимметричных фосфатов  $\text{Ca}_8MR_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_8MGd_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ),  $0 \leq x \leq 1$ .

2. Установление влияния условий синтеза фосфатов  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; 0 \leq x \leq 1$ ) на фотолюминесцентные свойства.

3. Синтез смешанных фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $0 \leq x \leq 1$ .

4. Установление симметрии кристаллической структуры и областей существования синтезированных фаз методами рентгеновской дифракции, генерации второй гармоники (ГВГ), диэлектрической и люминесцентной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

5. Выявление корреляций между составом, симметрией кристаллической структуры, фотолюминесцентными, нелинейно-оптическими и диэлектрическими свойствами.

### **Научная новизна.**

1) Синтезированы новые тройные фосфаты  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; 0 \leq x \leq 1$ ) золь-гель, твердофазным и гидротермальным методами. Установлено влияние метода синтеза на фотолюминесцентные свойства.

2) Синтезированы новые тройные фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ),  $0 \leq x \leq 1$ . Изучены их нелинейно-оптические, диэлектрические и фотолюминесцентные свойства. Определена симметрия кристаллической структуры синтезированных фаз. Установлена взаимосвязь между составом фаз и проявляемыми свойствами.

3) Впервые синтезированы серии фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ). Рентгенографическими, нелинейно-оптическими и спектроскопическими методами показано формирование двух областей твердых растворов с centro- и нецентросимметричной структурой и областью структурного разупорядочения между ними. Установлено влияние катионного замещения на фазообразование и функциональные свойства синтезированных фосфатов.

4) Впервые получены и исследована серия  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при гетеровалентном замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ . Установлены области существования твердых растворов и изучены их фотолюминесцентные, нелинейно-оптические свойства.

5) Впервые установлены области существования твердых растворов и области со структурным разупорядочением в тройных фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Методами рентгеновской дифракции, ДСК, ГВГ

и люминесцентной спектроскопии доказано формирование трех областей фосфатов.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Синтезированные фосфаты обладают стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются перспективными материалами для получения люминофоров. Например, квантовый выход ( $QY = 49.5\%$  ( $x = 0.75$ ) и  $48.9\%$ ,  $x = 1.0$ ) для фосфатов  $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7 \cdot xEu^{3+}$  в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  ( $QY = 29.5\%$ ). Результаты исследования новых фосфатов позволили установить влияние состава, локального окружения и общей симметрии кристаллической структуры на фотолюминесцентные, диэлектрические, нелинейно-оптические свойства фаз со структурной  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ . Полученные экспериментальные данные могут служить основой для направленного синтеза материалов, с заданными полифункциональными свойствами. Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (№18-33-00221) и РНФ (№19-77-10013, №19-77-10013-П, №16-13-10340, №17-03-01297).

### **Положения, выносимые на защиту:**

- синтез, состав, симметрия кристаллической структуры и свойства (люминесцентные, нелинейно-оптические, диэлектрические) фосфатов  $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ),  $Ca_8MR_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ ),  $Ca_8MgD_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ),  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Eu^{3+}, Dy^{3+}$ ),  $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7 \cdot Eu^{3+}$ ,  $Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$   $0 \leq x \leq 1$ .

- установленная корреляция между методом синтеза, катионным составом и фотолюминесцентными свойствами  $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ).

- выявленная взаимосвязь между катионным составом и симметрией кристаллической структуры и их взаимное влияние на фотолюминесцентные свойства  $Ca_8MR_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ,  $Ca_8MgD_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ).

- установление границ существования центро- и нецентросимметричных твердых растворов в фосфатах  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Eu^{3+}, Dy^{3+}$ ),  $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7 \cdot Eu^{3+}$ ,  $Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$ .

### **Апробация работы и публикации.**

Результаты работы представлены в 8 научных статьях в рецензируемых научных журналах, а также в тезисах 11 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2019", "Ломоносов – 2020" (Москва, Россия); XIX Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов 2019 (Апатиты, Россия); Международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" 2019 (Махачкала, Россия); XVIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева" 2019 (Звенигород, Россия); XII Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования" 2021 (Екатеринбург, Россия); X Национальной кристаллохимической конференции 2021 (Приэльбрусье, Россия); Международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" 2021 (Махачкала, Россия); Международной конференции для молодых ученых "Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика" 2021 (Москва, Россия); XX Всероссийской конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью" 2021 (Красновидово, Россия); Всероссийской научно-практической конференции "Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение" (РедМет-2021) 2021 (Москва, Россия).

**Личный вклад автора в проведенное исследование** состоит в планировании работы, сборе и систематизации литературных данных, проведении экспериментов по синтезу фосфатов, подготовке образцов для измерений (диэлектрических, рентгенографических, люминесцентных (спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции, кинетические зависимости) и нелинейно-оптических), интерпретации полученных данных, обобщении результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Исследования методом мёссбауэровской спектроскопии выполнены при содействии НИИ Физики ЮФУ. Спектры возбуждения и фотолюминесценции высокого разрешения получены при содействии сотрудников НИИ Ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ. Измерения квантовых выходов фотолюминесценции проведены при содействии сотрудников Института Химии твердого тела УрО РАН. Исследования методами энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, лазерной дифракции выполнены при содействии сотрудников Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Все исследования проводились при непосредственном участии автора в подготовке образцов, обработке и интерпретации полученных результатов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (134 источника) и приложения. Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 96 рисунков и 31 таблицу (из них 10 таблиц приложения).

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены основные результаты, выносимые на защиту.

В **обзоре литературы** приведены систематизированные данные о кристаллохимическом строении, а также диэлектрических, нелинейно-оптических, фотолюминесцентных свойствах замещенных фосфатов со структурой витлокита (трикальцийфосфата). Приводятся литературные данные, полученные методами дифференциальной сканирующей калориметрии, мёсбауэровской спектроскопии. Описаны структуры, а также методы синтеза соединений с изо- и гетеровалентными замещениями  $\text{Ca}^{2+}$ . Представлено распределение допированных катионов по пяти неэквивалентным кристаллографическим позициям в структуре. Рассмотрено влияние кристаллохимических факторов на функциональные свойства. Показано, что введение двухвалентных катионов заместителей, таких как  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , влияет на кристаллическую структуру и приводит к значительному изменению диэлектрических, нелинейно-оптических, фотолюминесцентных свойств. Отмечено, что практически значимыми являются фосфаты, допированные катионами редкоземельных элементов, обладающие фотолюминесценцией в видимой области спектра ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). На основании обзора литературы выбраны объекты исследования.

В **экспериментальной части** представлены описания методов синтеза, методики проведения исследований, описаны свойства полученных фосфатов.

В работе использованы рентгенофазовый анализ (РФА), метод ГВГ, диэлектрическая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), лазерная дифракция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия,

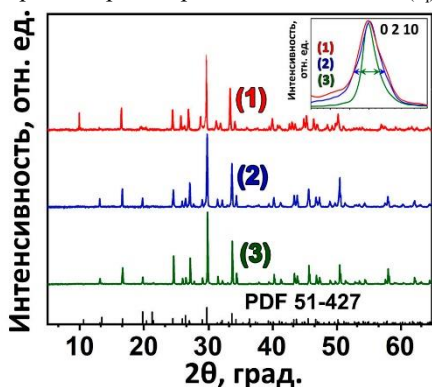
фотолуминесцентная спектроскопия, ДСК, мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{151}\text{Eu}$ .

### Фосфаты $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Фосфаты  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) получены тремя методами: гидротермальным (*ht*), золь-гель (*sg*), твердофазным (*ss*).

Получение фосфатов гидротермальным методом проводилось в стальных автоклавах объемом 25 мл с тефлоновыми вкладышами. Стехиометрические количества прекурсоров  $\text{SrCO}_3$ ,  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , для получения  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , взяты в соотношении 8 :  $\frac{1}{4}$  :  $\frac{1}{2}$  : 7. Автоклав выдерживали при 463 К на протяжении 4 дней с последующим охлаждением до комнатной температуры на воздухе. Дополнительно был приготовлен образец, полученный данным методом с последующим отжигом при 1373 К.

При получении фосфатов золь-гель методом исходные компоненты ( $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%)) растворяли в  $\text{HNO}_3$ конц. Раствор  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  добавлялся по каплям к смеси растворов нитратов при нагревании. Затем  $\text{NH}_3$ (ақ) добавляли до достижения  $\text{pH} = 11.0$ .



**Рисунок 1.** Дифрактограммы для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , полученного гидротермальным *ht* (1), золь-гель *sg* (2) и твердофазным *ss* (3) методами и  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 51-427); На вставке приведен рефлекс (0 2 10) для гидротермального *ht* (1), золь-гель *sg* (2) и твердофазного *ss* (3) методов синтеза.

Полученный золь нагревали при 353 К в течение 24 часов до формирования геля. Полученный гель высушивали при 573 К.

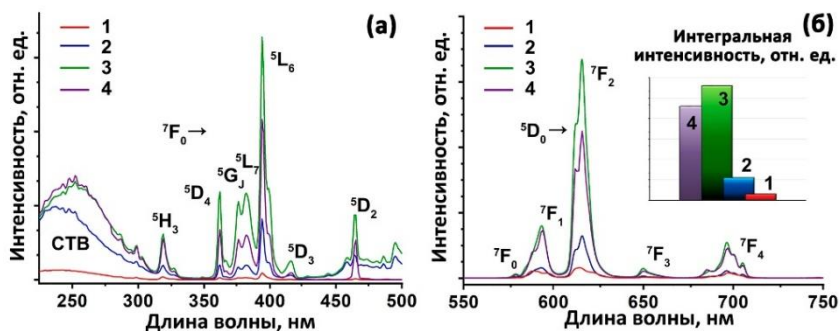
Исходные стехиометрические количества  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99.9%),  $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%) для твердофазного синтеза гомогенизировали в алундовых ступках. Отжиг проходил на воздухе со ступенчатым нагреванием до 1173 К и выдерживанием при данной температуре в течение 50 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Независимо от метода синтеза на дифрактограммах число и положение рефлексов соответствует  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 51-427) (**Рисунок 1**). Полная ширина по полувысоте (The full width at half

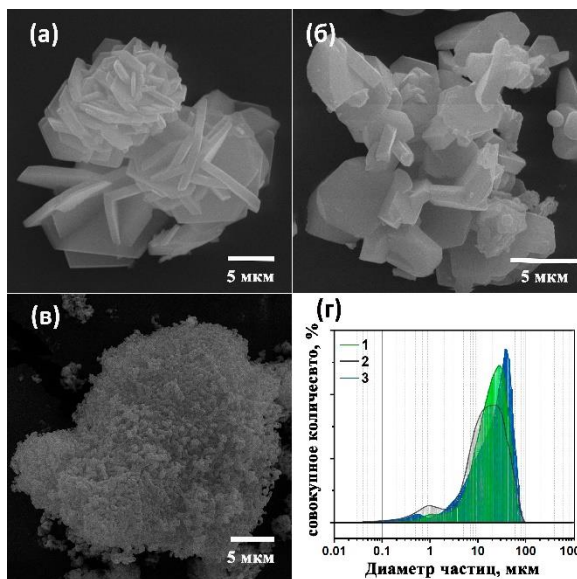


maximum; FWHM) главного рефлекса (0 2 10) для веществ, полученных *ht* и *sg* методами, шире по сравнению с *ss*, что соответствует меньшему размеру частиц (**Рисунок 1**, вставка).

Метод синтеза оказывает влияние на фотолюминесцентные свойства. Число и положение линий на спектрах возбуждения и излучения фотолюминесценции для  $\text{Sr}_3\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , полученного разными методами, не меняется (**Рисунок 2**). Значительно отличается общая интегральная интенсивность ( $I_{int}$ ). Вне зависимости от катионного состава наибольшее значение  $I_{int}$  наблюдается для фосфатов, полученных *ss* методом, по сравнению с *sg* и *ht*, а также *ht* при дополнительном отжиге при 1373 К для всей серии твердых растворов. Фосфаты, полученные *sg* методом, демонстрируют в четыре раза меньшее значение  $I_{int}$ , по сравнению с *ss* (**Рисунок 2**). Наименьшую интенсивность имеют *ht* фосфаты. Такое поведение может быть связано с размерами частиц образцов, получаемых разными методами. Для люминофоров оптимальным размерами частиц является 10-30 мкм [8, 9]. Фосфаты *ss* показывают среднее распределение частиц по размерам в интервале от 10 до 100 мкм с максимумом при 40 мкм, в отличие от *sg* и *ht*, для которых не обнаружено максимума на распределении частиц по размерам. Также *ss* фосфаты содержат зерна примерно одинаковой сферической формы (**Рисунок 3**). Наибольшим значением  $I_{int}$  фотолюминесценции обладают фосфаты, полученные *ss* методом, из-за оптимального распределения частиц по размерам. Поэтому все дальнейшие фосфаты синтезировали именно этим методом. Также следует отметить, что интенсивность фотолюминесценции  $\text{Sr}_3\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$  заметно выше (на 15 %), чем у  $\text{Sr}_3\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  ( $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ).

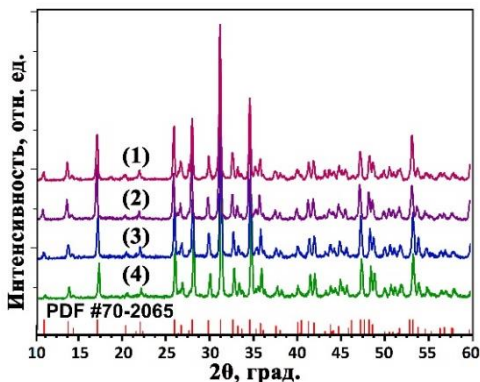


**Рисунок 2.** Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 615$  нм) (а) и излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм) (б) для  $\text{Sr}_3\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , полученных гидротермальным *ht* (1), золь-гель *sg* (2), твердофазным *ss* (3) и гидротермальным с отжигом при 1373 К (4) методами; На вставке общая интегральная интенсивность.



**Рисунок 3.** СЭМ изображение  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , полученного гидротермальным *ht* (а), твердофазным *ss* (б), золь-гель *sg* (в) методами и распределение частиц по размерам для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (г) полученного гидротермальным *ht* (1), золь-гель *sg* (2), твердофазным *ss* (3) методами.

**Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^2_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2$  – катионы РЗЭ).**

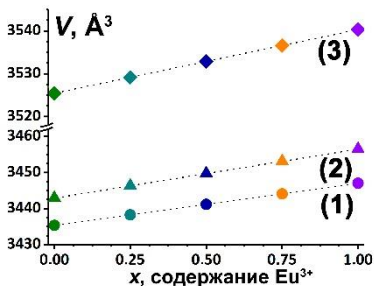


**Рисунок 4.** Дифрактограммы  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.75$  (1),  $1.00$  (2)) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.75$  (3),  $1.00$  (4)). Рефлексы для  $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 70-2065).

рефлексы примесных фаз (**Рисунок 4**). Для каждой из серии фосфатов число и положение рефлексов соответствует ранее известному фосфату  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF#2 70-2065). Соединения с общей формулой  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ , изоструктурные  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , на дифрактограммах не различимы. Вывод о пр. гр.

Сери́и замещенных фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^2_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  катионы РЗЭ) получены твердофазным методом при температуре 1423 К в течение 40 часов с промежуточной гомогенизацией.

Показано, что все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Так, для серий  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  на дифрактограммах отсутствуют



**Рисунок 5.** Изменение объема элементарной ячейки  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $M = \text{Mg}^{2+}$  (1),  $\text{Zn}^{2+}$  (2),  $\text{Ca}^{2+}$  (3).

элементарных ячеек наибольшие для тройных фосфатов  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и наименьшие для  $\text{Mg}^{2+}$ -содержащих фосфатов. Это связано с разницей величин ионных радиусов катионов  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.72\text{\AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 1.00\text{\AA}$ ), входящих в позицию  $M5$  структуры.

Значения сигнала ГВГ относительно кварцевого эталона ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ ) могут говорить о типе пр. гр.: *цс* ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) = 0$ ) или *нцс* ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) > 0$ ). Таким образом, синтезированную серию фосфатов можно разделить на две группы с общими формулами:  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$ , вне зависимости от катиона РЗЭ. Для соединений  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  регистрируется низкий сигнал ГВГ (**Таблица 1**), что указывает на принадлежность к *нцс* пр. гр. ( $R\bar{3}c$ ), как и  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . В соединениях  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$  сигнал ГВГ отсутствует (**Таблица 1**), что указывает на кристаллизацию таких веществ в *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Отметим, что вариации замещений катионов РЗЭ существенно не влияют на величину сигнала ГВГ.

**Таблица 1.** Сигналы ГВГ  $\text{Ca}_8MR^{1-x}R^2_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R^1, R^2 = \text{РЗЭ}$ ).

x	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$				
	$\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$			$\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	
	M =			M =	
	Ca	Mg	Zn	Ca	Mg
0	$0.50 \pm 0.05$	0	0	$1.02 \pm 0.1$	0
0.25	$0.60 \pm 0.06$	0	0	$1.05 \pm 0.1$	0
0.5	$0.70 \pm 0.07$	0	0	$1.01 \pm 0.1$	0
0.75	$0.50 \pm 0.05$	0	0	$1.02 \pm 0.1$	0
1.0	$0.60 \pm 0.06$	0	0	$1.04 \pm 0.1$	0
пр. гр.	$R3c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R3c$	$R\bar{3}c$

возможно сделать при использовании дополнительных методов исследования (ГВГ, диэлектрическая и фотолюминесцентная спектроскопии).

Следует отметить, что при изовалентном замещении  $R^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  в рамках одной серии твердых растворов, изменение пр. гр. не наблюдается. На это указывает линейная зависимость параметров элементарных ячеек (**Рисунок 5**).

В серии  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) значения объема

$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$					
x	$\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$			$\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	
	M =			M =	
	Ca	Mg	Zn	Ca	Mg
0	$1.10 \pm 0.11$	0	0	$0.90 \pm 0.09$	0
0.25	$1.00 \pm 0.10$	0	0	$0.50 \pm 0.05$	0
0.5	$1.20 \pm 0.12$	0	0	$1.10 \pm 0.11$	0
0.75	$1.16 \pm 0.11$	0	0	$1.01 \pm 0.1$	0
1.0	$1.06 \pm 0.1$	0	0	$0.80 \pm 0.08$	0
пр. гр.	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$

На спектрах фотолюминесценции  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) (Рисунок 6а) присутствуют стандартные для катиона  $\text{Tb}^{3+}$  4f-4f переходы. Для смешанных фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) (Рисунок 6б) при возбуждении на 377 нм ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) присутствуют переходы, отвечающие как катиону  $\text{Tb}^{3+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ . Число и положение линий не зависит от типа вводимого двухвалентного катиона-заместителя, но изменяется  $I_{\text{int}}$ . Интенсивность люминесценции для  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих фосфатов оказывается выше на 15-20%, чем у фосфатов с  $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ . По-видимому, такое поведение может быть объяснено большим искажением координационного окружения центров эмиссии, что ранее наблюдалось и в других  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -подобных матрицах. С другой стороны, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  имеют наибольшую электроотрицательность ( $\chi = 1.6$ ) по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\chi = 1.0$ ) и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\chi = 1.2$ ), что приводит к большему вкладу в ковалентную составляющую связи  $M^{2+} - \text{O}$ . Известно, что это приводит к росту интенсивности фотолюминесценции [10].

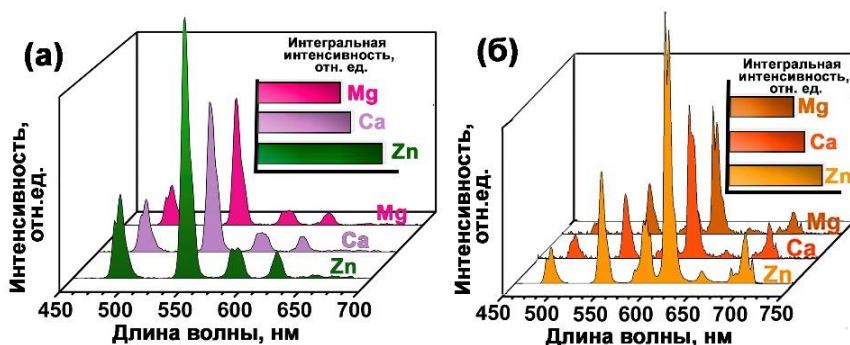
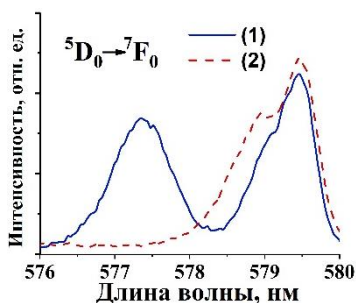


Рисунок 6. Спектры излучения фотолюминесценции (а)  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  и (б)  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) ( $\lambda_{\text{ex}} = 377$  нм). На вставках приводится сравнение интегральной интенсивности.

Искажение координационного окружения для катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  может быть оценено факторами асимметрии:  $R/O$  как отношение  $I_{\text{int}}$  переходов в красной (red,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) к оранжевой области (orange  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) для  $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$  и  $G/B$  как отношение  $I_{\text{int}}$  переходов в зеленой (green,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ) к синей области (blue,  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ) для  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  (Таблица 2). При замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  происходит изменение общей симметрии кристаллической структуры ( $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}c$ ) и увеличение искажения координационного окружения катиона  $R^{3+}$ . В серии  $\text{Ca}_8\text{MR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) наблюдается увеличение  $R/O$  и  $G/B$  в ряду  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Zn}$ , аналогично  $I_{\text{int}}$ .

**Таблица 2.** Значения  $R/O$  и  $G/B$  для фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

	$G/B$	пр. гр.		$R/O$	пр. гр.
$\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$	2.63	$R\bar{3}c$	$\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$	5.46	$R\bar{3}c$
$\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$	2.45	$R\bar{3}c$	$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	4.34	$R\bar{3}c$
$\text{Ca}_8\text{MgTb}(\text{PO}_4)_7$	2.36	$R\bar{3}c$	$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	4.23	$R\bar{3}c$

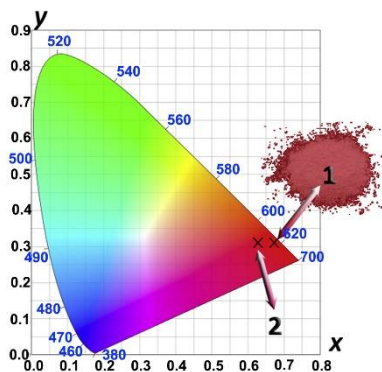


**Рисунок 7.** Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (2)  $x = 0.75$ .

гиперчувствительный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  также является неэлементарным и описывается тремя гауссовскими компонентами с центрами при 579 и 579.5 нм, соотносящимися с заселением катионов  $\text{Eu}^{3+}$  позиций  $M1$  и  $M2$ , и 577 нм, отвечающему заселенности  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции  $M3$ .

Подобные закономерности (увеличение  $I_{\text{int}}$  люминесценции) обнаружены и для катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . На спектре излучения фотOLUMИнесценции  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ , зарегистрированном при  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  нм, наблюдаются четыре полосы при 480, 570, 659 и 753 нм, которые соотносятся с переходами с нижнего возбужденного уровня  ${}^4\text{F}_{9/2}$  на подуровни основного состояния  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$  и

${}^6\text{H}_{9/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ , соответственно. С увеличением концентрации  $\text{Dy}^{3+}$  наблюдается монотонное увеличение  $I_{int}$  вплоть до  $x = 1.0$ , значит не наблюдается процессов концентрационного тушения. Схожие спектры и зависимость  $I_{int}$  зарегистрированы для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ . Для  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих фосфатов  $I_{int}$  фотолюминесценции выше по сравнению с другими катионами. Увеличение  $I_{int}$  при замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  связано с искажением координационного окружения катиона-активатора при увеличении общей симметрии структуры. Подтверждением этого является расчет коэффициента асимметрии  $Y/B = I({}^4\text{F}_{9/2}) \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}) / I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2})$ . При одинаковом содержании катиона-активатора ( $\text{Dy}^{3+}$ ) наблюдаются наибольшие значения  $Y/B$  для  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих фосфатов, что говорит о большем искажении координационного окружения в этой фазе. Немонотонное изменение коэффициента асимметрии может быть связано с одновременной конкуренцией между  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  при заселении кристаллографических позиций  $M1$ - $M3$ .



**Рисунок 8.** Цветовые координаты для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}(\text{PO}_4)_7:0.25\text{Eu}^{3+}$  (1) и  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (2).

Важной характеристикой люминофора являются цветовые CIE (Commission internationale de l'éclairage) координаты ( $X$ ;  $Y$ ), показывающие цвет свечения образца. Для синтезированного в работе  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{PO}_4)_7$  цветовые характеристики являются близкими к красному стандарту National Television Standard Committee (NTSC) (0.67; 0.33) и коммерческому люминофору  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (0.655; 0.345) (**Рисунок 8**). Важной характеристикой для потенциально используемого красного люминофора

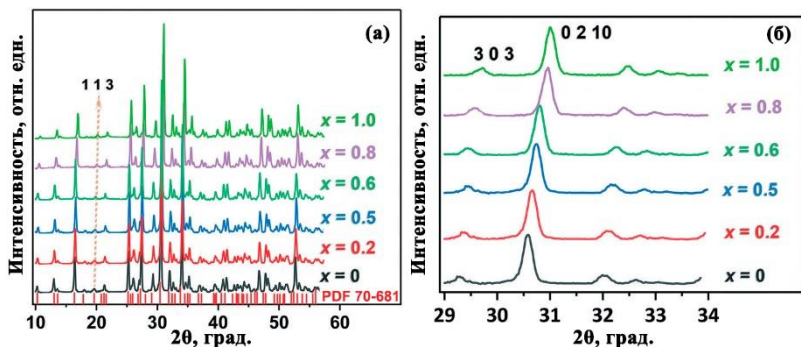
является квантовый выход (quantum yield – QY). Значения QY для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  составляют 49.5% ( $x = 0.75$ ) и 48.9% ( $x = 1.0$ ), что в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (QY = 29.5%). Таким образом, полученные вещества являются перспективными для использования в качестве коммерческих красных люминофоров.

### **Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ; $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ).**

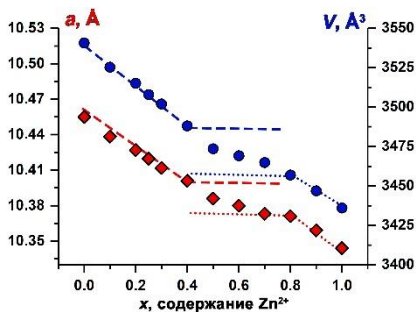
Серию фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом путем ступенчатого нагревания

до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов с промежуточной гомогенизацией.

На дифрактограммах  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (**Рисунок 9а**) видно, что все рефлексы соответствуют ранее известному соединению  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ , PDF#2 70-681). Таким образом, все синтезированные составы принадлежат структурному типу  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Смещение рефлексов (**Рисунок 9б**) в сторону больших углов связано с замещением  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 1.00\text{\AA}$ ) на катион  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.72\text{\AA}$ ) с меньшим ионным радиусом. При таком замещении ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ) Параметры элементарной ячейки уменьшаются не линейно (**Рисунок 10**). Можно выделить три области составов: **I** ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ) и **III** ( $\sim 0.8 < x \leq 1$ ), где параметры меняются линейно, а на границах наблюдается их излом. Аналогично меняются и значения FWHM для всех рефлексов.



**Рисунок 9.** (а) Дифрактограмма  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и Брегские отражения  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 70-681); (б) Рефлексы (3 0 3) и (0 2 10) в  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .



**Рисунок 10.** Значения параметра  $a$  и объема  $V$  элементарной ячейки  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

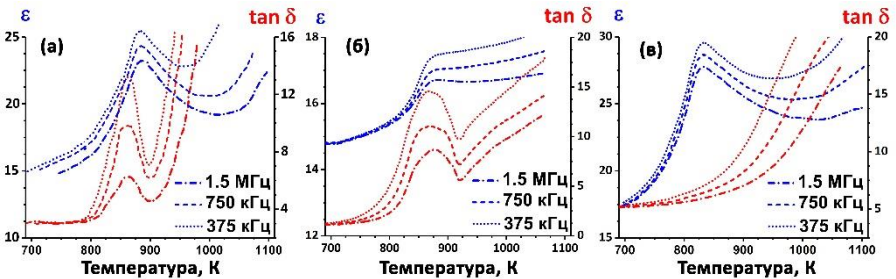
При увеличении концентрации двухвалентного катиона  $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается снижение сигнала ГВГ (**Таблица 3**). В области  $x$  от 0.4 до 0.6 наблюдается резкое уменьшение сигнала ГВГ, вплоть до нуля, с поправкой на приборную погрешность. Отсутствие сигнала ГВГ характерно для  $uc$  пр. гр.  $R\bar{3}c$  или  $R\bar{3}m$ . Таким образом, по рентгенографическим данным и ГВГ в серии  $\text{Ca}_{9-x}M_xR(\text{PO}_4)_7$

( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; R = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) можно выделить три области составов: **I** область с *нцс* строением, пр. гр.  $R3c$  ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ); **II** область структурного разупорядочения ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ); **III** область с *цс* строением, пр. гр.  $R\bar{3}c$  ( $\sim 0.8 < x \leq 1$ ).

**Таблица 3.** Величины сигнала ГВГ для серии  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ .

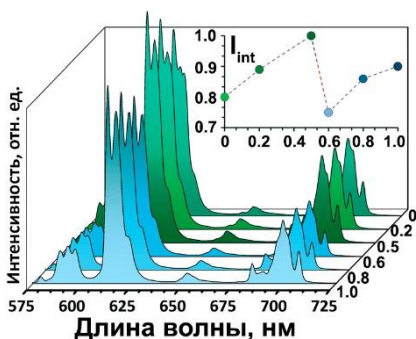
$x$	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$			
	$\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	
	$M = \text{Zn}^{2+}$	$M = \text{Mg}^{2+}$	$M = \text{Zn}^{2+}$	$M = \text{Mg}^{2+}$
0.0	$0.8 \pm 0.08$	$0.7 \pm 0.07$	$0.30 \pm 0.03$	$0.40 \pm 0.04$
0.2	$0.7 \pm 0.07$	$0.6 \pm 0.06$	$0.20 \pm 0.02$	$0.35 \pm 0.04$
0.4	$0.6 \pm 0.06$	$0.4 \pm 0.04$	$0.10 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.03$
0.6	$0.2 \pm 0.02$	$0.2 \pm 0.02$	$0.09 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$
0.8	$0.1 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$
1.0	$0.05 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$

Вырождение сегнетоэлектрических свойств видно и на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ( $\epsilon(T)$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta(T)$ ). Известно, что наличие аномалии на  $\epsilon(T)$  в фосфатах из семейства  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  наблюдается как для сегнетоэлектрических, так и для антисегнетоэлектрических фаз, которые кристаллизуются в пр. гр.  $R3c$  или  $R\bar{3}c$ , соответственно. Однако это можно проследить по температурной зависимости изменения  $\tan\delta(T)$ . Наличие аномалии на кривых  $\epsilon(T)$  и  $\tan\delta(T)$  (**Рисунок 11а**) для области **I** ( $x = 0.2$ ) указывает на наличие сегнетоэлектрического фазового перехода, т. е. связанного с изменением пр. гр.  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ . Для образца из области **III** ( $x = 0.9$ , **Рисунок 11в**) аномалии на кривой  $\tan\delta$  не наблюдается, что указывает на наличие фазового перехода с изменением пр. гр.  $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ . Для образца из области **II** ( $x = 0.8$ ) наблюдаются уширенные и размытые максимумы как на  $\epsilon(T)$ , так и на  $\tan\delta(T)$  (**Рисунок 11б**). Наблюдаемое уширение может быть связано с наличием сегнето- и антисегнетоэлектрических «фрагментов» в их структуре.



**Рисунок 11.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$   $x = 0$  (а), 0.8 (б), 0.9 (в).



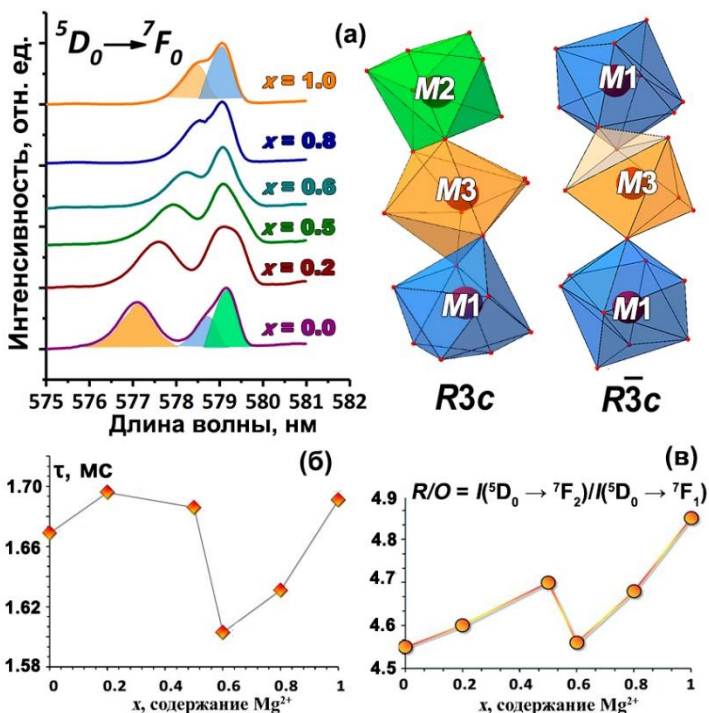


**Рисунок 12.** Спектры излучения ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ ) фотолюминесценции  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . На вставке изменение интегральной интенсивности.

В фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) люминесцентные свойства меняются нелинейно. На спектрах фотолюминесценции реализуются стандартные внутрицентровые  $4f-4f$  переходы катионов РЗЭ (**Рисунок 12**). На зависимости  $I_{\text{int}}$  наблюдается излом в области **II**, что, по-видимому, связано с изменением симметрии окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Вырождение *нцс* пр. гр. наблюдается и на гиперчувствительном переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (**Рисунок 13а**). При содержании  $x = 0$  переход описывается тремя гауссовыми компонентами, что указывает на существование трех неэквивалентных кислородных окружений катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  (**Рисунок 13а**), что соответствует пр. гр.  $R\bar{3}c$ . С увеличением содержания катиона  $M^{2+}$  наблюдается вырождение и переход описывается уже двумя гауссовыми компонентами ( $x = 0.8$  и  $1$ ), что указывает на пр. гр.  $R\bar{3}c$ , так как в данной пр. гр. позиции  $M1$  и  $M2$  становятся эквивалентными (**Рисунок 13а**). При содержании  $M^{2+}$   $0.5 < x < 0.8$  наблюдается уширение и сдвиг линий перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , что указывает на формирование промежуточной области составов с тремя и более различными кислородными окружениями  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре.

Все люминесцентные характеристики  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (**Рисунок 13б** и в): интенсивность переходов, время жизни в возбужденном состоянии, факторы асимметрии – изменяются нелинейно, с изломом в области  $0.5 < x < 0.8$ . Таким образом, экспериментальные данные по люминесценции указывают на существование трех областей составов: **I** ( $0 \leq x < 0.5$ ) твердые растворы с пр. гр.  $R\bar{3}c$ ; **II** ( $0.5 < x < 0.8$ ) область разупорядоченного состояния; **III** ( $0.8 < x \leq 1$ ) твердые растворы, с пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

Подобные закономерности нелинейного изменения  $I_{\text{int}}$  и факторов асимметрии  $Y/B$  наблюдаются и для  $\text{Dy}^{3+}$ -активированных фосфатов в сериях  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ).

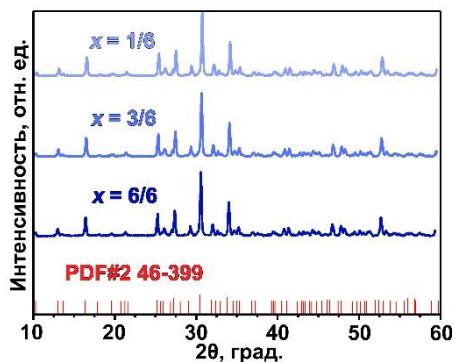


**Рисунок 13.** (а) Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и полиэдры для катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в пр.гр.  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ ; (б) Время жизни в активном состоянии перехода ( $\lambda_{ex} = 395 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{em} = 615 \text{ нм}$ ) и (в) фактор асимметрии для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

### Фосфаты $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

Фосфаты  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) синтезированы твердофазным методом путем медленного нагрева исходных стехиометрических количеств  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99.9%),  $\text{CaCO}_3$  (99.9%),  $\text{ZnO}$  (99.99%) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%) до 1373 К с выдержкой в течение 40 часов.

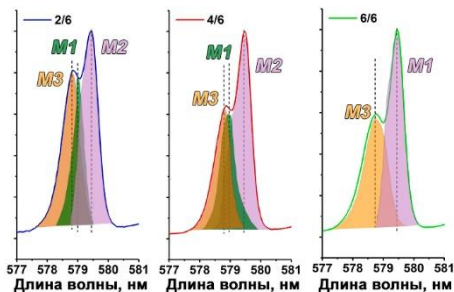
Положение и число рефлексов (Рисунок 14) на дифрактограммах  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$



**Рисунок 14.** (а) Дифрактограмма для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 1/6, 3/6, 6/6$  и Брегговские отражения чистого  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF#2 46-399).

соотносится с чистым  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF#2 47-399). Наблюдается смещение рефлексов в сторону больших углов, поскольку ионный радиус катиона  $\text{Eu}^{3+}$  меньше ( $r_{\text{VIII}} = 1.07 \text{ \AA}$ ), чем катиона  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$ ). Для всех составов  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  до  $x = 5/6$  регистрируется слабый сигнал ГВГ, что указывает на формирование *нцс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ , как и у  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . При  $x = 1$  происходит уменьшение сигнала ГВГ до нуля, что связано с образованием *цс* структуры (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). При гетеровалентном замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  образуются вакансии в позиции  $M4$ . Поскольку *цс* структура формируется только для состава с  $x = 1$ , где полностью отсутствуют катионы в позиции  $M4$ , то даже небольшое заселение данной позиции препятствует образованию *цс* структуры.

На спектрах фотолюминесценции  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  является не элементарным ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ , **Рисунок 15**). Описывается тремя гауссовскими компонентами для  $x = 2/6$  и  $4/6$ , что указывает на размещение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$ . При переходе к составу с  $x = 6/6$  ( $\text{Ca}_9\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ) переход описывается уже двумя гауссовыми компонентами, поскольку позиции  $M1$  и  $M2$  становятся эквивалентными. В серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдается увеличение степени искажения полиэдров с увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$ , что подтверждается расчетом коэффициента асимметрии  $R/O$ .



**Рисунок 15.** Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ )  $x = 2/6, 4/6, 6/6$  для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

Из приведенных экспериментальных данных следует, что наличие катионов в позиции  $M4$  препятствует образованию *цс* структуры. Увеличение содержания катионов европия в твердых растворах сопровождается увеличением искажения их полиэдров и, как следствие, увеличением интенсивности люминесценции.

### **Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ .**

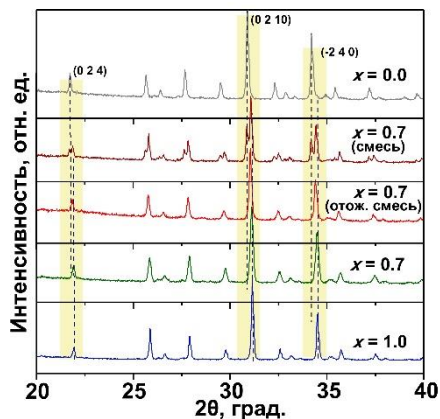
Фосфаты  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99.9%),  $\text{CaCO}_3$  (99.9%),  $\text{MgO}$  (99.9%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.9%) путем медленного нагрева до 1373 К с выдерживанием при данной температуре в течение 40 часов. Дополнительно была приготовлена двухфазная смесь эквивалентная формуле  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  из

составов  $x = 0$  ( $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ) и  $x = 1$  ( $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ) без температурной обработки (смесь). Также полученную двухфазную смесь отжидали при 1373 К (отож. смесь).

На дифрактограммах  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  число и положение рефлексов совпадает с фосфатами  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 49-1086) и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 46-801), соответственно. Такое же число и положение рефлексов наблюдается и для  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , полученного прямым синтезом и отжигом стехиометричной двухфазной смеси (Рисунок 16). Дифрактограммы двухфазной смеси без температурной обработки содержали рефлексы двух фаз  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 16), как это и следовало ожидать.

На ДСК кривых для  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $T_c = 785$  К,  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ ),  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $T_c = 670$  К,  $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ ), и  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $T_c \sim 673$  К и  $\sim 788$  К), приготовленного в разных условиях. Существование двух фазовых переходов у состава  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  указывает на наличие в его структуре как сегнето-, так и антисегнетоэлектрических «фрагментов».

В обсуждении результатов приводится сравнительная характеристика свойств синтезированных фосфатов. Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^2_x(\text{PO}_4)_7$  характеризуются образованием непрерывной серии твёрдых растворов, которые можно разделить на две группы фаз с центром ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) и без центра ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ) симметрии. В фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$  образуются три области составов (I, II, III), а в фосфатах  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{R}_x^{3+}(\text{PO}_4)_7$  образуются две области составов (I, III) (Таблица 4). Повышение общей симметрии кристаллической структуры сопровождается увеличением интенсивности люминесценции. Следует отметить,



**Рисунок 16.** Дифрактограммы  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  полученных прямым твердофазным синтезом  $x = 0.0$ ,  $0.7$ ,  $1.0$ , а также смешением стехиометрических количеств конечных составов без температурной обработки  $x = 0.7$  (смесь) и температурной обработки  $x = 0.7$  (отож. смесь).

что интенсивность люминесценции и факторы асимметрии кислородного окружения РЗЭ меняются при переходе от одного двухвалентного катиона к другому в следующем порядке:  $Mg < Ca < Zn$ . Аналогичная зависимость наблюдается также и для *yc* твердых растворов  $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ), а именно: для  $Zn^{2+}$ -допированных фосфатов наблюдаются наибольшие значения интенсивности люминесценции. Увеличение степени искажения полиэдров РЗЭ приводит к росту интенсивности люминесценции. Отмечено, что метод синтеза не влияет на формирование структуры  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ , но влияет на фотолюминесцентные свойства, что связано с формированием частиц разной формы и размера. При твердофазном синтезе, не зависимо от катионного состава, образуются частицы с более равномерным распределением частиц по размерам.

Дополнительную информацию о строении фаз дает анализ гиперчувствительного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) катиона  $Eu^{3+}$ . Для  $Ca_9Eu(PO_4)_7$  и  $Ca_9R_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) данная спектральная линия может быть описана тремя гауссовыми компонентами, которые соответствуют трем неэквивалентным кислородным окружениям катиона  $Eu^{3+}$  в позициях  $M1, M2$  и  $M3$ . Для замещенных фосфатов  $Ca_8MEu(PO_4)_7$  и  $Ca_8MR_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ , пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  описывается уже двумя гауссовыми компонентами, которые указывают на две позиции ( $M1 = M2$  и  $M3$ ), занятые катионами  $Eu^{3+}$  в *yc* структуре. При замещении  $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$  в фосфатах  $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) происходит вырождение спектральной линии  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  из трёхкомпонентной в двухкомпонентную. Кроме того, во всех исследованных сериях  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$ , независимо от катионов-заместителей, все люминесцентные характеристики ( $I_{int}$ , время жизни в возбужденном состоянии, факторы асимметрии) меняются нелинейно с изломом в области  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ .

Во всех сериях  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  образуются три области: **I** ( $0 < x < \sim 0.5$ ); **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ); **III** ( $\sim 0.8 < x < 1.0$ ) (Таблица 4). Рентгенографические, люминесцентные, диэлектрические, нелинейно-оптические свойства в **I** и **III** областях меняются линейно, что указывает на формирование непрерывной серии твердых растворов. На границах областей ( $x \sim 0.5$  и  $x \sim 0.8$ ) наблюдается нелинейный характер изменения свойств. Различными методами анализа показано, что твердые растворы из области **I** проявляют сегнетоэлектрические (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), а из области **III** антисегнетоэлектрические свойства (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Изменения рентгенографических характеристик для составов из области структурного разупорядочения (**II** область) указывает на нехарактерное изменение параметров

элементарной ячейки. По данным ДСК в области структурного разупорядочения (II область) наблюдаются два фазовых перехода, что указывает на наличие двух «фрагментов» в их структуре, которые отвечают за сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства. Поскольку строение фаз из трех областей очень близкое, то точное определение их границ существования является весьма трудной задачей. Только использование нескольких методов анализа позволяет оценить области существования сегнетоэлектрической фазы, области структурного разупорядочения и антисегнетоэлектрической фазы.

**Таблица 4.** Сравнительная характеристика синтезированных в работе фаз.

<u>Нецентросимметричные фазы</u> <u>пр.гр. R3c</u>	<u>Центросимметричные фазы</u> <u>пр.гр. R3c</u>
- рефлексы совпадают с $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF#2 70-2065) - параметры элементарной решетки меняются линейно, образуются непрерывные серии твердых растворов - регистрируются сигналы ГВГ - регистрируется аномалия на $\tan\delta$	- рефлексы совпадают с $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF#2 70-2065). - параметры элементарной решетки меняются линейно, образуются непрерывные серии твердых растворов - отсутствуют сигналы ГВГ - отсутствует аномалия на $\tan\delta$
$\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )	$\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )	$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )	$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )	$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ )	$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ )	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ )	$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ )	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ )	$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ <b>II</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )
$\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < 0.72$ )	$\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ <b>III</b> ( $x = 1.0$ )
	<u>Центросимметричные фазы пр.гр. R3m</u> - рефлексы совпадают с $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ (PDF#2 93870). $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) $\text{Sr}_8\text{ZnSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )

## Основные результаты и выводы

1) Впервые получены серии твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^{2-x}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ). Установлена симметрия кристаллической структуры полученных фаз. Показано влияние состава и симметрии кристаллической структуры на нелинейно-оптические, диэлектрические и фотолюминесцентные свойства. Установлено, что для формирования centrosymmetric фаз необходимо провести совместное замещение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ) в позиции  $M5$  и на  $R^{3+}$  (частичное) в позициях  $M1$ - $M3$  структуры с образованием полностью вакантной позиции  $M4$ .

2) Впервые синтезированные серии твердых растворов  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) получены гидротермальным, золь-гель и твердофазным методами. Показано влияние метода синтеза на формирование люминесцентных свойств. Установлено, что наилучшими люминесцентными характеристиками обладают фосфаты, полученные твердофазным методом.

3) Установлено, что фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^{2-x}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) в зависимости от катионного состава кристаллизуются как в centro-, так и в неcentrosymmetric пр. гр. Показано, что увеличение общей симметрии кристаллической структуры и искажения локального окружения редкоземельных катионов способствует росту интенсивности фотолюминесценции и квантовых выходов. Квантовые выходы для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}$  составляют 49.5% ( $x = 0.75$ ) и 48.9% ( $x = 1.0$ ), что в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{QY} = 29.5\%$ ).

4) Методами рентгеновской дифракции, диэлектрической и люминесцентной спектроскопии, нелинейной оптики и ДСК установлено, что в фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) при замещении катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) образуются три области составов: **I** ( $0 \leq x < \sim 0.5$ , пр. гр.  $R3c$ ), **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), **III** ( $\sim 0.8 < x \leq 1$ , пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Между двумя областями твердых растворов **I** и **III** образуются фазы со структурным разупорядочением (область **II**).

5) Полученные фосфаты обладают стабильными люминесцентными характеристиками и могут быть использованы в качестве коммерческих люминофоров. Максимальную интенсивность люминесценции проявляют centrosymmetric твердые растворы. Внедрение катионов цинка в структуру трикальцийфосфатов увеличивает интенсивность люминесценции на 15-20 %.

### Список цитируемой литературы:

1. Fan X., Si J., Xu M., Li G., Tang J., Cai G. Photoluminescence and energy transfer of efficient and thermally stable white-emitting  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 12056-12065.
2. 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  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ho}^{3+}$  // *J. Lumin.* 2021. V. 236. P. 118083.
3. 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.* 2021. V. 252. P. 119548.
4. Xia Z., Liu Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs // *Prog. Mater. Sci.* 2016. V. 84. P. 59-117.
5. Kim J.K., Fred Schubert E. Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting // *Opt. Express.* 2008. V. 16. P. 21835-21842.
6. Lazoryak B.I., Kotov R.N., Khasanov S.S. The crystal structure of  $\text{Ca}_{19}\text{Ce}(\text{PO}_4)_{14}$  // *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1996. V. 41. P. 1281-1284.
7. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Savon A.E., Baryshnikova O.V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Y., Hadermann J., Lazoryak B.I. Antiferroelectric properties and site occupations of  $\text{R}^{3+}$  cations in  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  luminescent host materials // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 699. P. 928-937.
8. Kang Y.C., Park S.B., Lenggoro I.W., Okuyama K.  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1999. V. 60. P. 379-384.
9. Tian M., Li P., Wang Z., Teng X., Li Z., Cheng J., Sun Y., Wang C., Yang Z. Synthesis, color-tunable emission, thermal stability, luminescence and energy transfer of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  single-doped  $\text{M}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ) phosphors // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 6934-6947.
10. Žur L., Pisarska J., Pisarski W.A. Terbium-doped heavy metal glasses for green luminescence // *J. Rare Earths.* 2011. V. 29. P. 1198-1200.

### Основные публикации по теме диссертации.

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности:

1) **Никифоров И.В.**, Дейнеко Д.В., Спасский Д.А., Лазорак Б.И. Красные люминофоры  $(\text{Ca},\text{Mg})_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , активированные  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  // *Неорг. мат.* 2019. Т. 55(8). СС. 859–864. IF – 1.276 (WoS). Доля участия 60%.

2) Deyneko D.V., **Nikiforov I.V.**, Spassky D.A., Dikhtyar Yu.Yu., Aksenov S.M., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  as a probe for determination of the local site symmetry in the  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  related structures // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. PP. 5235–5242. IF – 3.545 (WoS). Доля участия 30%.



3) 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. V. 776. PP. 897–903. IF – 5.316 (WoS). Доля участия 30%.

4) **Nikiforov I.V.**, Deyneko D.V., Spassky D.A., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Yu, Lazoryak B.I. Tunable luminescence and energy transfer in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg, Zn, Ca}$ ) phosphors // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 130. P. 110925. IF – 4.641 (WoS). Доля участия 60%.

5) **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(5). СС. 766–770. IF – 1.262 (WoS). Доля участия 60%.

6) Deyneko D. V., Aksenov S. M., **Nikiforov I.V.**, Stefanovich S. Yu., 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, dielectric and photoluminescence spectroscopy // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20(10). PP. 6461–6468. IF – 3.69 (WoS). Доля участия 30%

7) **Никифоров И.В.**, Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И. Зелёные люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит // *ЖСХ.* 2021. Т. 10. СС. 1725. IF – 0.745 (WoS). Доля участия 60%.

8) Deyneko D.V., **Nikiforov I.V.**, Spassky D.A., Berdonosov P.S., Dzhevakov P.B., Lazoryak B.I.,  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  phosphors derived by different synthesis routes: Solid state, sol-gel and hydrothermal, the comparison of properties // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 887(20). PP. 161340. IF – 5.316 (WoS). Доля участия 30%.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю. за помощь в измерениях ГВГ, к.ф.-м.н. Мосунову А.В. за помощь в диэлектрических измерениях, Быкову М.А. за помощь в проведении измерений методом ДСК, д.х.н. Морозову В.А. и к.геол.-мин.н. Аксенову С.М. за помощь в интерпретации данных рентгеновской дифракции, к.ф.-м.н. Спасскому Д.А. и к.ф.-м.н. Леонидову И.И. за помощь в проведении люминесцентных исследований.

Автор благодарит всех сотрудников лаборатории технологии функциональных материалов за ценные советы.

Автор искренне благодарит за ценные советы и помощь в постановке задачи и поддержку своих научных руководителей к.х.н., доц. Дейнеко Дину Валерьевну и д.х.н., проф. Лазорьяка Богдана Иосиповича.