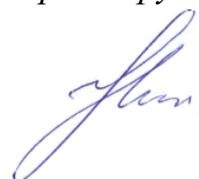


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

*На правах рукописи*



**Никифоров Иван Валерьевич**

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

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидат химических наук

Научные руководители:

д.х.н. Лазорьяк Богдан Иосипович

к.х.н. Дейнеко Дина Валерьевна

Москва – 2022

## Оглавление

1	Введение.....	5
2	Обзор литературы .....	12
2.1	Фосфаты кальция.....	12
2.2	Структура $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .....	13
2.3	Структура двойных фосфатов.....	16
2.3.1	Структура двойных фосфатов $\text{Ca}_{10}\text{A}^+(\text{PO}_4)_7$ .....	16
2.3.2	Структура двойных фосфатов $\text{Ca}_{9,5}\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_7$ .....	18
2.3.3	Структура с двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ .....	22
2.4	Структура при совместном гомо- и гетеровалентном замещении.....	24
2.5	Синтез фосфатов со структурой витлокита.....	30
2.5.1	Твердофазный синтез.....	30
2.5.2	Гидротермальный метод.....	31
2.5.3	Золь-гель метод.....	32
2.6	Свойства соединений в структурном типе витлокит.....	33
2.6.1	Диэлектрические свойства.....	33
2.6.2	Нелинейно-оптические свойства.....	36
2.6.3	Люминесцентные свойства.....	37
2.6.3.1	Люминесцентные свойства $\text{Eu}^{3+}$ в структурном типе витлокит.....	38
2.6.3.2	Люминесцентные свойства $\text{Tb}^{3+}$ в структурном типе витлокит.....	45
2.6.3.3	Люминесцентные свойства $\text{Dy}^{3+}$ в структурном типе витлокит.....	48
2.6.3.4	Люминесцентные свойства со-допированных систем.....	51
2.6.4	Мёссбауэровская спектроскопия на $^{151}\text{Eu}$ в структурном типе витлокит.....	52
2.7	Выводы из обзора литературы и конкретизация задачи исследования.....	54
3	Экспериментальная часть.....	55
3.1	Методы исследования.....	55
3.1.1	Рентгенофазовый анализ.....	55
3.1.2	Генерация второй оптической гармоники.....	55
3.1.3	Спектрально-фотолюминесцентный анализ.....	55
3.1.4	Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.....	56
3.1.5	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	56
3.1.6	Мёссбауэровская спектроскопия.....	56

3.1.7	Лазерная дифракция.....	56
3.2	Фосфаты $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ). .....	57
3.2.1	Синтез $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	57
3.2.2	Рентгенофазовый анализ .....	59
3.2.3	Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. ....	61
3.2.4	Фотолюминесцентные свойства.....	65
3.2.5	Спектрально-кинетические зависимости. ....	70
3.2.6	Цветовые характеристики. ....	71
3.3	Фосфаты $Ca_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ ). .....	72
3.3.1	Синтез $Ca_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ ).....	72
3.3.2	Рентгенографические данные. ....	72
3.3.3	Фотолюминесцентные свойства.....	74
3.3.4	Спектрально-кинетические зависимости. ....	76
3.3.5	Цветовые характеристики и квантовые выходы.....	77
3.4	Фосфаты $Ca_8MTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	79
3.4.1	Синтез $Ca_8MTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	79
3.4.2	Рентгенофазовый анализ .....	79
3.4.3	Нелинейно-оптические свойства.....	80
3.4.4	Фотолюминесцентные свойства.....	81
3.4.5	Спектрально-кинетические зависимости .....	85
3.4.6	Цветовые характеристики .....	86
3.5	Фосфат $Ca_8MGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ ). .....	88
3.5.1	Синтез $Ca_8MGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ ).....	88
3.5.2	Рентгенофазовый анализ .....	88
3.5.3	Фотолюминесцентные свойства.....	89
3.5.4	Спектрально-кинетические зависимости. ....	92
3.5.5	Цветовые характеристики, практическое применение. ....	93
3.6	Фосфаты $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	94
3.6.1	Синтез $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	94
3.6.2	Рентгенофазовый анализ $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ).....	94
3.6.3	Фотолюминесцентные свойства.....	97
3.6.4	Цветовые характеристики. ....	99

3.7	Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).....	101
3.7.1	Синтез $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).....	101
3.7.2	Рентгенофазовый анализ. ....	101
3.7.3	Нелинейно оптические свойства. ....	105
3.7.4	Диэлектрические свойства. ....	106
3.7.5	Фотолюминесцентные свойства.....	107
3.7.6	Спектрально-кинетические свойства.....	110
3.7.7	Цветовые характеристики. ....	111
3.8	Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). ....	113
3.8.1	Синтез $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). ....	113
3.8.2	Области существования $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). ....	113
3.8.3	Диэлектрические свойства. ....	116
3.8.4	Фотолюминесцентные свойства.....	118
3.9	Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . ....	120
3.9.1	Получение фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . ....	120
3.9.2	Рентгенофазовый анализ. ....	120
3.9.3	Фотолюминесцентные свойства.....	122
3.9.4	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	123
3.10	Фосфаты $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ . ....	125
3.10.1	Синтез $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ . ....	125
3.10.2	Области существования $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ . ....	126
3.10.3	Мёссбауэровская спектроскопия на $^{151}\text{Eu}$ . ....	127
3.10.4	Люминесцентные свойства. ....	128
3.10.5	Цветовые характеристики. ....	131
4	Обсуждение результатов .....	133
5	Основные результаты и выводы .....	142
6	Список литературы .....	144
7	Приложения .....	154

## 1 Введение

**Актуальность темы.** Фосфаты с общей формулой  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  ( $R$  – редкоземельный элемент (РЗЭ), Cr, Fe, Ga, In),  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$  ( $R = \text{PЗЭ}, \text{Y}^{3+}, M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), а также их вариации со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta\text{-ТСП}$ , витлокит) рассматриваются в качестве перспективных матриц для создания люминесцентных материалов [1] и твердо-тельных источников света [2]. Интерес именно к данным веществам обуславливается их стабильными и интенсивными мультифункциональными свойствами: люминесцентными, нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, диэлектрическими. Семейство  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  было значительно расширено посредством синтеза различных катион- [3-5] и анион-замещенных [6, 7] представителей. Такие замещения проводятся с целью модификации свойств, однако ведут к трансформации элементарной ячейки. Базовая структура  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $Z = 21$ ) характеризуется полярной пространственной группой (пр. гр.)  $R3c$  ( $C_{3v}$ ). Элементарная ячейка  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а также твердые растворы на его основе, содержит 5 неэквивалентных кристаллографических позиций  $M1\text{--}M5$  и полностью вакантную позицию  $M6$  (в некоторых соединениях дополнительная вакансия располагается в  $M4$ ). Катионы в позициях  $M1\text{--}M5$ , посредством тетраэдров  $\text{PO}_4$ , связаны в 3D каркас. Особенности строения (наличие пяти разных по размеру полиэдров) создает предпосылки для реализации в структуре изо- и гетеровалентных замещений с образованием новых соединений и твердых растворов, которые обладают функциональными свойствами.

Для получения люминесцентных материалов используется гетеровалентное замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow R^{3+}$ , где  $R$  – катионы РЗЭ, которые обладают люминесценцией, связанной с внутречетровыми переходами  $d - f$  или  $f - f$ . Катионы  $\text{Sm}^{3+}$ [8],  $\text{Eu}^{3+}$ [9, 10],  $\text{Dy}^{3+}$ [11],  $\text{Tb}^{3+}$ [12],  $\text{Ce}^{3+}$ [13, 14],  $\text{Eu}^{2+}$ [15-18], а также их пары  $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ [19],  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [20],  $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ [21, 22],  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [23],  $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ [24, 25] могут быть интересны для получения излучения в видимой области. В структурном семействе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

катионные пары РЗЭ изучены не полностью, хотя известно значительное количество сложных двойных и тройных фосфатов с замещениями для всего ряда РЗЭ  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R}$  = катион РЗЭ,  $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), но взаимовлияния катионов РЗЭ на люминесцентные, диэлектрические, нелинейно-оптические свойства исследовано не было.

Кроме того, различные комбинации изовалентных замещений  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  на катионы, не обладающих люминесцентными свойствами, так называемых со-допантов, таких как  $\text{Mg}^{2+}$  [13, 16, 25],  $\text{Zn}^{2+}$  [8, 10, 13, 26],  $\text{Sr}^{2+}$  [17, 18, 24, 25] и др., могут быть использованы для получения однофазных фосфатов с улучшенными фотолюминесцентными свойствами, за счет трансформации элементарной ячейки. При замещении иона  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  на катион с большим ионным радиусом [27], например,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$  наблюдается возрастание симметрии кристаллической решетки. Так, в ряду [28]  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$  наблюдается возрастание симметрии кристаллической решетки и постепенный переход  $R3c \rightarrow R\bar{3}m$  через 2-х фазную область. При введении в структуру катиона с меньшим ионным радиусом, по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$ , например,  $\text{Mg}^{2+}$ , пр. гр. должна изменяться по схеме  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$  [29], поскольку, уже были получены серии фосфатов с общей формулой  $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$  (где  $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cd}$ ;  $\text{R}$  – катион РЗЭ) [30, 31] и авторами пр. гр. в соединениях определяется как  $R\bar{3}c$ . Но серий  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  по концентрационному влиянию на переходу  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$  на данный момент описано не было. Контроль формирования симметрии важен с практической точки зрения: изменение симметрии влияет на люминесцентные свойства. Было отмечено [29], что вещества, кристаллизующиеся в пр. гр. с высокой симметрией кристаллической решетки, обладали более интенсивным свечением. Несмотря на большое число публикаций по синтезу и исследованию фосфатов из семейства  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , основных кристаллохимических предпосылок, а также влияние общей симметрии

кристаллической решетки и локального кристаллохимического окружения в формировании свойств до сих пор не установлено.

**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 необходимо было решить следующие задачи:

1. Синтез центр- и нецентросимметричных фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MR}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ),  $0 \leq x \leq 1$ .
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.

**Объекты исследования:** сложные фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ );  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ),  $0 \leq x \leq 1$ ;  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

### Научная новизна.

1) Синтезированы новые тройные фосфаты  $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}; 0 \leq x \leq 1$ ) золь-гель, твердофазным и гидротермальным методами. Установлено влияние метода синтеза на фотолюминесцентные свойства.

2) Синтезированы новые тройные фосфаты  $Ca_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ );  $Ca_8MTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ );  $Ca_8MGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ );  $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ),  $0 \leq x \leq 1$ . 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  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}; R = Eu^{3+}, Dy^{3+}$ ). Рентгенографическими, нелинейно-оптическими и спектроскопическими методами показано формирование двух областей твердых растворов с центрo- 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  $Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при гетеровалентном замещении  $Ca^{2+}$  на  $Eu^{3+}$ . 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  $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7:Eu^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). 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  $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$  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).

## **Методология диссертационного исследования.**

Для достижения поставленных целей и задач будет проведен твердофазный синтез объектов исследования. Объекты будут исследоваться комплексом методов, такими как рентгенофазовый анализ (РФА), ГВГ, лазерная дифракция, диэлектрическая, люминесцентная и мёссбауэровская спектроскопии, дифференциальная сканирующая калориметрия, химический анализ.

## **Положения, выносимые на защиту.**

- синтез, состав, симметрия кристаллической структуры и свойства (люминесцентные, нелинейно-оптические, диэлектрические) фосфатов  $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ),  $Ca_8MR_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ ),  $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ ),  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $R = Eu^{3+}, Dy^{3+}$ ),  $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7:Eu^{3+}$ ,  $Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$   $0 \leq x \leq 1$ .

- установленная корреляция между методом синтеза, катионным составом и фотолюминесцентными свойствами  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

- выявленная взаимосвязь между катионным составом и симметрией кристаллической структуры и их взаимное влияние на фотолюминесцентные свойства  $\text{Ca}_8\text{MR}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ).

- установление границ существования centro- и нецентросимметричных твердых растворов в фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

**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).

**Благодарности.** Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в измерениях ГВГ, к.ф.-м.н. Мосунову А.В. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в диэлектрических измерениях, Быкову М.А. за помощь в проведении измерений методом ДСК (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), д.х.н. Морозову В.А. (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) и к.геол.-мин.н. Аксенову С.М. (КНЦ РАН) за помощь в интерпретации структурных данных, к.ф.-м.н. Спасскому Д.А. (НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына) и к.ф.-м.н. Леонидову И.И. (ИХТТМ СО РАН) за помощь в проведении люминесцентных исследований.

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

**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).

## 2 Обзор литературы

### 2.1 Фосфаты кальция

Фосфаты представлены рядом структурных семейств таких, как, брушит [32], апатит [33, 34], мерриллит [35], вопмайит [36], алюодит [37], витлокит [38, 39] и др.

Фосфат кальция со структурой витлокита в низкотемпературной модификации  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  имеет большое число синтетических аналогов [40, 41], кристаллизующихся в различных пр. гр.:  $R3c$ ,  $R\bar{3}c$ ,  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $R3$ ,  $R\bar{3}$  [42], в зависимости от типа катиона, вводимого в матрицу. Данные соединения отличаются по своему строению и свойствам [43]. Переход из одной пр. гр. в другую может осуществляться как при помощи нагревания [44], так и посредством катионного замещения [28]. Диаграмма связи пр. гр. в семействе витлокита была описана авторами [44] (Рисунок 2.1). При комнатной температуре существует базовая  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $Z = 21$ ) структура с пр. гр.  $R3c$  и параметрами элементарной ячейки  $a \sim 10\text{\AA}$  и  $c \sim 38\text{\AA}$ . При увеличении температуры до  $T_c$  равной 923 К, происходит трансформация кристаллической решетки  $a' = -a$ ,  $b' = -b$  и  $2c' = c$  в результате образуется высшая группа  $R\bar{3}m$  ( $Z = 3$ ). Параметры элементарной ячейки в этом случае принимают значения параметров  $a \sim 10\text{\AA}$  и  $c \sim 19\text{\AA}$ . Поскольку низкотемпературная и высокотемпературная модификации для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  являются схожими, то их обозначают как  $\beta$  и  $\beta'$ , соответственно. Погасания на рентгенограммах для пр. гр.  $R\bar{3}c$  и  $R3c$ ,  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}$  являются схожими, поэтому нельзя различить пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $R3c$  и  $R\bar{3}m$  между собой [45].

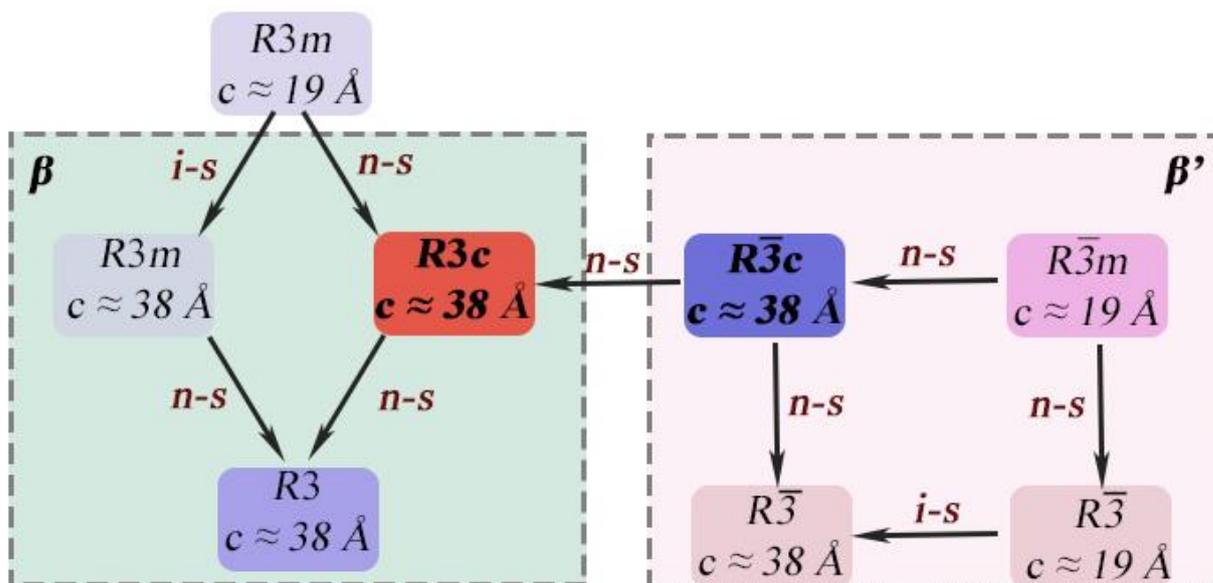


Рисунок 2.1. Диаграмма группа-подгруппа в семействе витлоkit на примере -  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ ; *i-s* это изоморфная подгруппа самого низкого уровня; *n-s* неизоморфная подгруппа; направление стрелки показывает подгруппу [44].

## 2.2 Структура $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Кристаллическая структура фосфата кальция сложна и подробно описывается в различных работах. В  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $Z = 21$ ) катионы кальция могут занимать пять различных кристаллографических позиций:  $M1$ ,  $M2$ ,  $M3$  и  $M5$ , которые являются полностью занятыми, и статистически наполовину заселенную позицию  $M4$  ( $0.5\text{Ca}^{2+} + 0.5\Box$ , где  $\Box$  – это вакансия в структуре). В структуре также имеется позиция  $M6$ , которая является всегда вакантной [5] (Рисунок 2.2). С учетом кристаллохимического представления структурная формула может быть записана следующим образом:



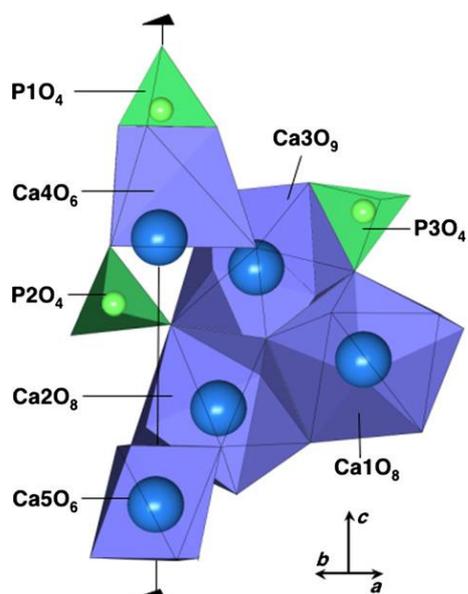


Рисунок 2.2. Кристаллографические позиции в  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [46].

Структуру типа витлокита можно также рассматривать с позиции колонок или с позиции слоев. Различают два типа колонок: А и В, которые представляют из себя чередующиеся полиэдры [...– $\text{P}1\text{O}_4$ – $\text{M}4\text{O}_{15}$ – $\text{M}5\text{O}_6$ – $\text{M}6\text{O}_{13}$ –...] и [...– $\text{M}1\text{O}_8$ – $\text{M}3\text{O}_8$ – $\text{M}2\text{O}_8$ – $\text{P}2\text{O}_4$ – $\text{P}3\text{O}_4$ –...], соответственно (Рисунок 2.3). Слой I состоит только из колонок типа В, слой II состоит из чередующихся колонок А и В [47].

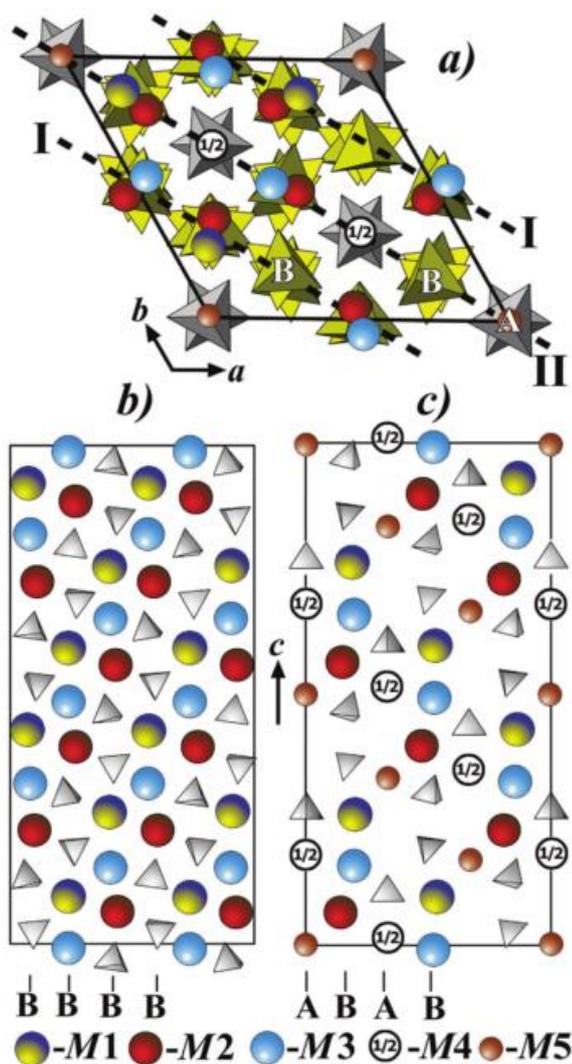
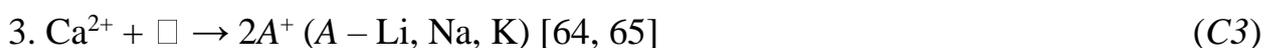
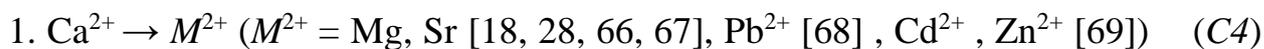


Рисунок 2.3. (a)  $ab$  проекция структуры  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; (b) Слой I, состоящий только из колонок В, и (c) слой II представленный колонками А и В. Позиция М4 является занятой наполовину [47].

В структуре  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  наполовину занятая позиция М4 дает возможность предполагать о существовании соединений, в которых данная позиция является либо полностью занятой, либо полностью свободной [48]. Ниже представлены различные гетеровалентные схемы замещения, используемые для заселения или формирования вакансии в структуре:



Представленные выше схемы не являются исчерпывающими. Известен широкий спектр и изовалентных замещений, а также комбинации одновременного гомо- и гетеровалентного замещения:



Так, при осуществлении замещений по схемам  $C1 - C3$  и  $C5 - C7$  происходит изменение заселенности позиции  $M4$ . Таким образом, данная позиция может быть, как полностью заселенной, так полностью вакантной. Таким образом, при реализации таких замещений очевидно изменяется строение, что ведет к трансформации пр. гр., и в конечном итоге оказывает влияние на наблюдаемые свойства, получаемых соединений.

## 2.3 Структура двойных фосфатов.

### 2.3.1 Структура двойных фосфатов $\text{Ca}_{10}A^+(\text{PO}_4)_7$

В работе [64] подробно описывается замещение по схеме  $C3$ :  $\text{Ca}^{2+}$  на  $A^+$ , где  $A$  – это щелочной металл. Двойные фосфаты  $\text{Ca}_{10}A(\text{PO}_4)_7$  ( $A = \text{Li, Na, K}$ ) кристаллизуются в тригональной сингонии и являются изоструктурными  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Для уточнения структуры авторами была выбрана пр. гр.  $R3c$ . Щелочные металлы в структуре занимают большую по размеру позицию  $M(4)\text{O}_{15}$ , удлиненную вдоль оси третьего порядка. В результате уточнения кристаллической структуры оказалось, что позиция  $M4$  является расщепленной на две неэквивалентные позиции:  $M(4_1)$  и  $M(4_2)$  (Рисунок 2.4), в случае катионов щелочных металлов с маленьким ионным радиусом ( $\text{Li, Na}$ ). С увеличением температуры катионы  $\text{Li}$  и  $\text{Na}$  начинают мигрировать внутри позиции  $M4$  по каналу  $M(4_1) - M(4_2)$  и в обратном направлении. Поскольку радиус катиона  $\text{K}^+$  больше по сравнению с остальными рассматриваемыми катионами щелочными металлами, то подобного поведения не наблюдается.

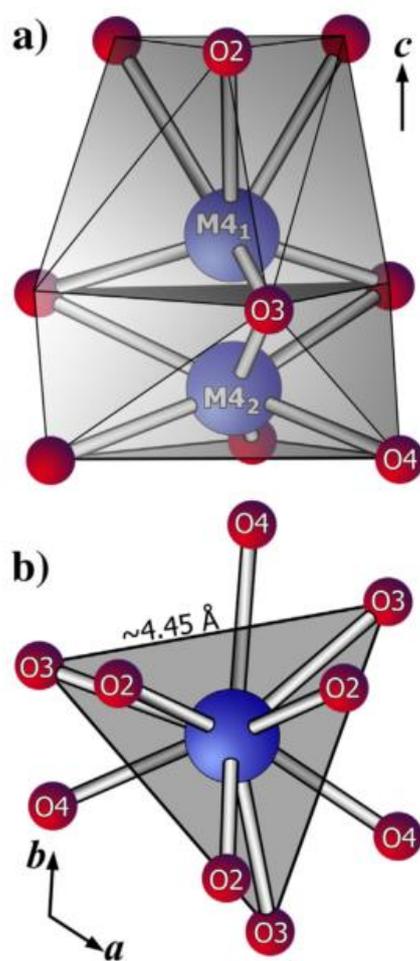


Рисунок 2.4. (а)  $M4_1$  и  $M4_2$  полиэдры в позиции  $M4O_{15}$ , вытянутые вдоль оси 3-го порядка и (b)  $ab$  проекция [64].

Параметры элементарной ячейки находятся в линейной зависимости от катионного радиуса щелочного металла (Рисунок 2.5). В отличие от параметра элементарной ячейки  $a$  и объема  $V$ , значение параметра  $c$  линейно уменьшается при движении от Li к K, что связано с более вытянутой позицией  $M4$  вдоль оси  $c$  в случае с Li, по сравнению с K, и объясняется существованием катионной миграцией по каналам  $M4_1 - M4_2$ , приводящей к увеличению параметра  $c$ . Анализ длины связи  $A-O$  ( $A = Li, Na, K$ ) и значений параметров элементарной решетки, в зависимости от ионного радиуса, не дает возможным определить координационное число (КЧ) катиона Na, поэтому на зависимости параметров элементарной ячейки представлены данные для двух КЧ катиона Na.

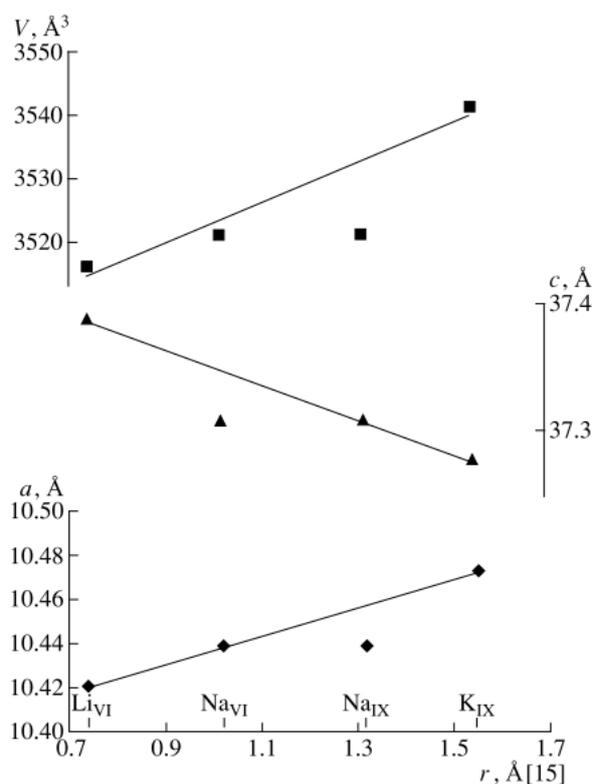


Рисунок 2.5. Зависимость параметров элементарной решетки, как функция от ионного радиуса щелочного металла в двойном фосфате  $\text{Ca}_{10}\text{A}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [64].

### 2.3.2 Структура двойных фосфатов $\text{Ca}_{9.5}\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_7$

Гомовалентное замещение происходит по схеме  $C4$ , при этом не участвует вакансия в структуре, таким образом позиция  $M4$  будет иметь заселенность 0.5 [66]. При этом, в зависимости от катиона, может наблюдаться и переход из одной пр. гр. в другую, например из  $R3c$  в  $R\bar{3}m$ . С этой точки зрения двухвалентные катионы, по значению ионного радиуса относительно  $\text{Ca}^{2+}$ , можно разделить на две группы: 1)  $r > r(\text{Ca}^{2+})$ , к которым можно отнести катионы Sr, Ba, Pb и др.; 2)  $r < r(\text{Ca}^{2+})$ , к которым относятся Mg, Cd, Zn, Cu [27].

В работе [28] исследуется влияние замещения  $\text{Sr}^{2+}$  на кристаллическую структуру и фазообразование в  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$ . Фосфаты с  $0 \leq x \leq 12/7$  сохраняют структуру типа витлокит и кристаллизуются в пр. гр.  $R3c$  ( $a \approx 10 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 38 \text{ \AA}$ ). С увеличением содержания  $\text{Sr}^{2+}$   $13/7 \leq x \leq 16/7$  в некотором роде

образуется иная структура: пр. гр.  $R\bar{3}m$  ( $a \approx 10 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 19 \text{ \AA}$ ). Во всех случаях позиции  $M1$ - $M3$  заселяют совместно катионы Ca и Sr, в то время как позицию  $M5$  заселяет только катион  $\text{Ca}^{2+}$ . Основная структурная особенность этих фаз заключается в колонке типа A и слое II (Рисунок 2.6). Колонка типа A в структуре  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  отличается от колонки A в  $\beta\text{-Ca}_{5/7}\text{Sr}_{16/7}(\text{PO}_4)_2$  в ориентации тетраэдра  $\text{P1O}_4$  и заселённости позиций  $M4$  и  $M6$ .

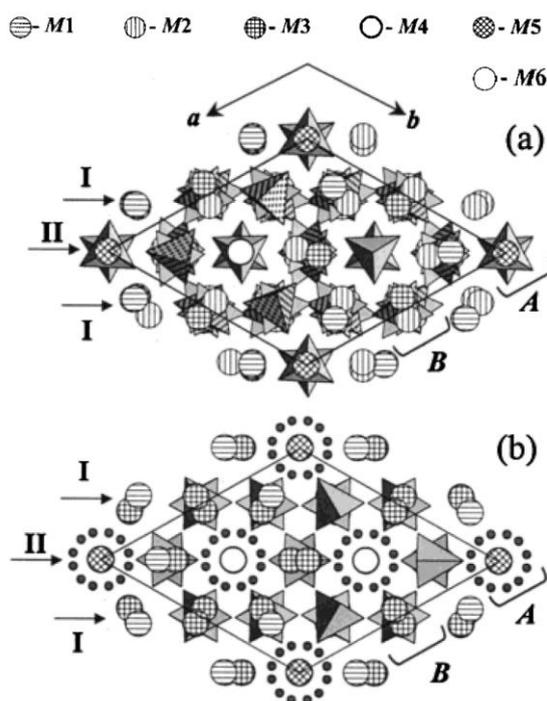


Рисунок 2.6. Проекция кристаллической структуры для (a)  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , (b)  $\beta'\text{-Ca}_{5/7}\text{Sr}_{16/7}(\text{PO}_4)_2$  вдоль  $[001]$ . Слои I и II и колонки A и B отмечены стрелками и фигурными скобками, соответственно [28].

Замещения на катион меньшего радиуса, например,  $\text{Cu}^{2+}$  описывается в [78]. Кристаллохимическое строение для  $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  было уточнено методом Ритвельда: пр. гр.  $R3c$ ,  $a = 10.3379(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 37.1898(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ . Двойной фосфат  $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  является изоструктурным  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_{9.5}\text{Cu}(\text{PO}_4)_7$ . Позиция  $M5$  полностью заселена, в то время как  $M4$  является наполовину заселенной катионом  $\text{Cu}^{2+}$ . Позиции  $M1$ - $M3$  полностью заняты катионом  $\text{Ca}^{2+}$ . Схожая зависимость наблюдается и для  $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$  [79, 80]. Кислородное окружение катиона  $\text{Cu}^{2+}$  в позициях  $M4$  и  $M5$  (Рисунок 2.7) представляет собой 8ми вершинник и искаженный октаэдр, соответственно.

Наблюдается смещение  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции  $M4$  относительно оси третьего порядка, в то время как катион  $\text{Ca}^{2+}$  расположен на оси в позиции  $M4$ .

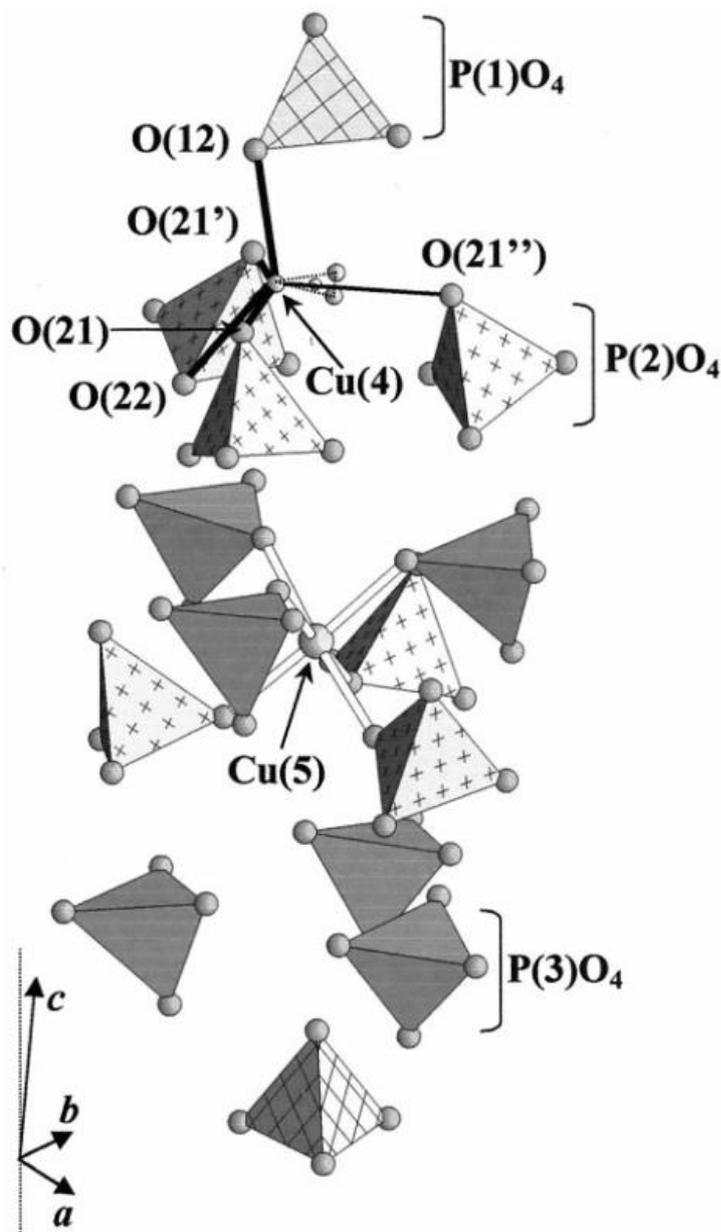


Рисунок 2.7. Фрагмент структуры  $\text{Ca}_9\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  и кислородное окружение для позиций  $M4$  и  $M5$ .

При замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  происходит уменьшение параметров элементарной ячейки. Как для медь, так и для магний замещенных фосфатов наблюдается линейное уменьшение параметров элементарной ячейки по мере увеличения катиона-заместителя (Рисунок 2.8) [81].

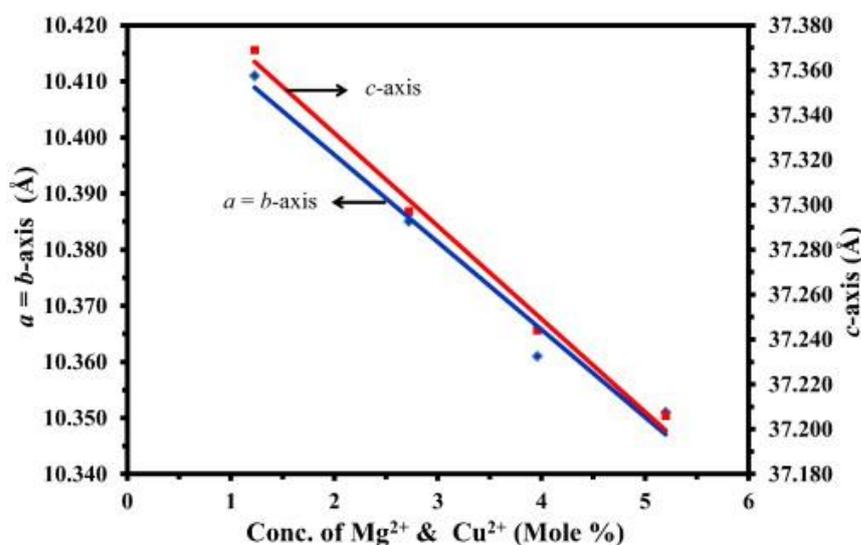


Рисунок 2.8. Зависимость параметров  $a = b$  и  $c$  элементарной ячейки относительно содержания  $Mg^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$  [81].

Замещение  $Ca^{2+}$  на  $Zn^{2+}$  показано в работе [82]. На рентгенограммах видно, что с увеличением содержания  $Zn^{2+}$  вещества продолжают принадлежать структурному типу витлокит. Наблюдается смещение пиков на рентгенограммах в сторону больших углов, из-за уменьшения параметров элементарной ячейки (Рисунок 2.9).

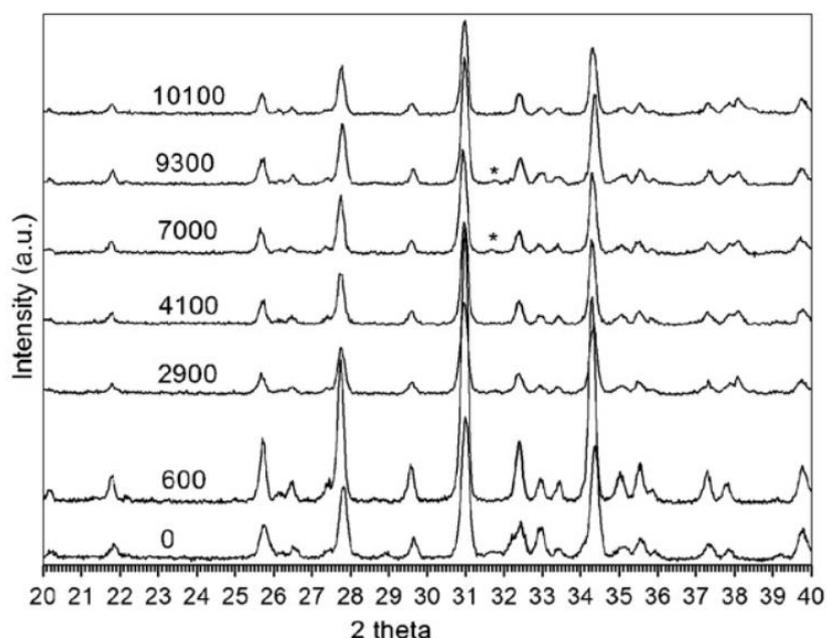


Рисунок 2.9. Рентгенограмма для  $Ca_{3-x}Zn_x(PO_4)_2$  ( $x = 0, 600, 2900, 4100, 7000, 9300, 101000$  ppm содержание  $Zn^{2+}$ ) [82].

### 2.3.3 Структура с двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ .

В работах [46, 83] подробно описывается структура, а так же рассчитаны заселенности позиций в  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $R$  – катион РЗЭ). Как отмечалось выше, при замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{R}^{3+}$  по схеме  $C2$  позиция  $M4$  становится полностью вакантной [55], что также подтверждается авторами [46]. Рисунок 2.10 показывает распределение катионов РЗЭ, как процент от общего количества РЗЭ в  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ , между позициями структуры. На данной зависимости наблюдается корреляция между размером позиции, катионным радиусом и заселенностью позиции: катионы начала ряда РЗЭ с наибольшим ионным радиусом (La-Nd) показывают тенденцию на заселение самой большой позиции ( $M3$ ), тогда как ионы конца ряда РЗЭ с наименьшим радиусом (Lu, Yb) предпочитают в основном октаэдрическую позицию ( $M5$ ). Катионы середины ряда РЗЭ (Sm-Tm) заселяют средние по размеру позиции  $M1$  и  $M2$  в примерно одинаковом соотношении, но существенная разница в заселенности этих позиций проявляется только между Sm и Tm. Несмотря на то, что каждая из позиций  $M1$ - $M3$  и  $M5$  существенно различаются, все катионы, кроме  $\text{La}^{3+}$ , заселяют минимум две различные позиции в структуре. Причем, ни один из этих катионов значительно не отличается по размеру от катиона кальция (разница в ионных радиусах составляет меньше 20%), что может объяснить именно такой тип распределения.

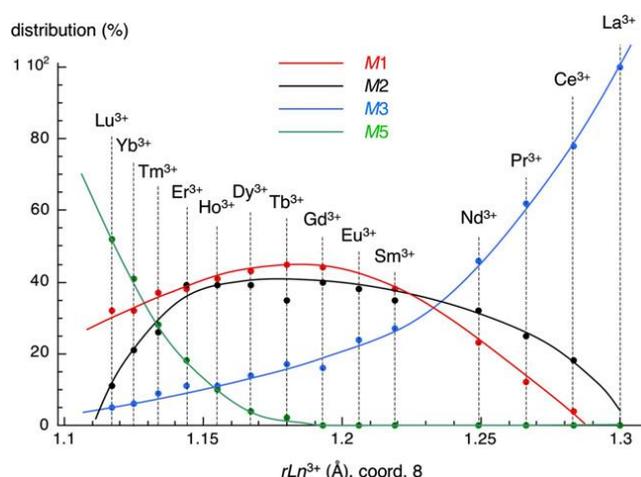


Рисунок 2.10. Распределение катионов  $\text{Ln}^{3+}$ , как процент от общего количества  $\text{Ln}^{3+}$  в  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ , между позициями  $M1$ ,  $M2$ ,  $M3$  и  $M5$ . Стандартное отклонение вычисления заселенности составляет 3% [46].

Объем элементарной решетки при замещении  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ln}^{3+} + \square$  увеличивается при движении по ряду от Lu к La и находятся в прямой зависимости от ионного радиуса вводимого катиона (Рисунок 2.11). Стоит отметить, что при уточнении структуры авторами [46, 83, 84] выбирается пр. гр.  $R3c$ .

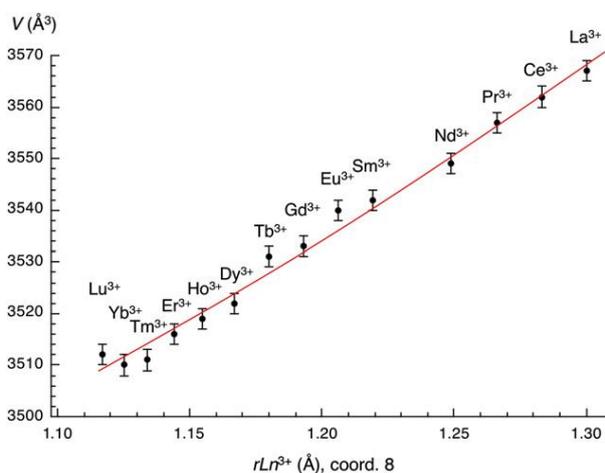


Рисунок 2.11. Зависимость объема элементарной ячейки для  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  от ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  [46].

В работе [85] исследуется структура соединения  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$ , где  $R$  – Al, т.е. трехвалентный катион, не относящийся к ряду РЗЭ. На рисунке 2.12 приводится схематичное кристаллохимическое строение данного соединения. Авторами [85] отмечается что данный тип структуры схож с  $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ ,

однако из-за своего маленького радиуса такие катионы как  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  будут преимущественно заселять позицию  $M5$  в структуре. Из-за того, что при замещении кальция на трехвалентный элемент должна образоваться вакансия, то позиция  $M4$  в структуре будет полностью вакантной (не закрашенные круги на рисунке 2.12), как в случае замещения  $Ca^{2+}$  на  $Ln^{3+}$ .

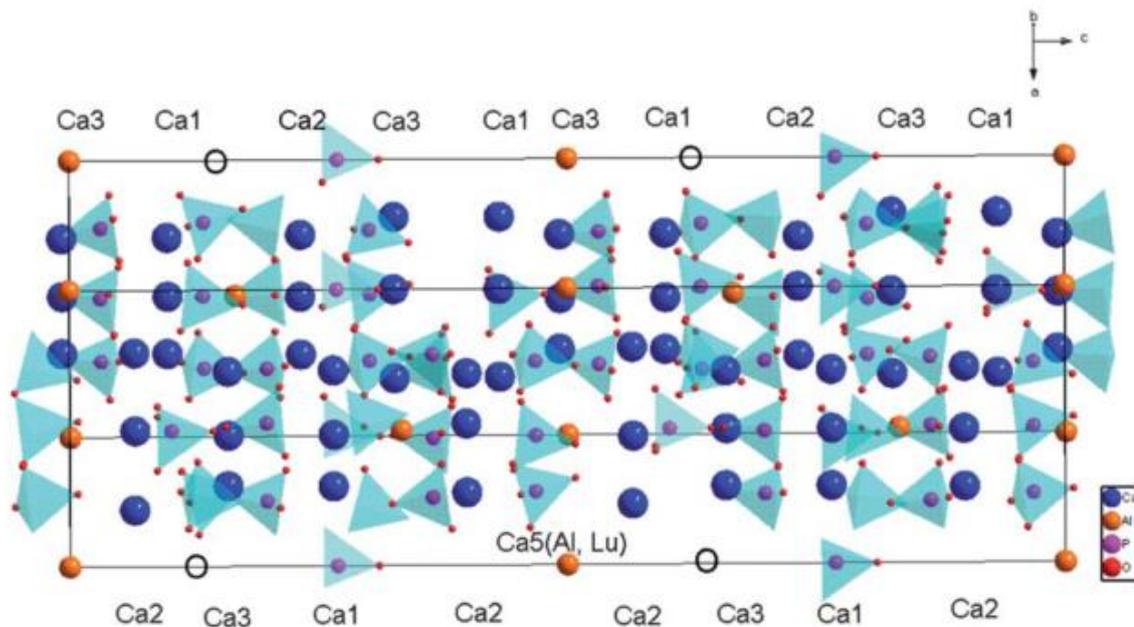


Рисунок 2.12. Проекция, вдоль оси  $c$ , структуры  $Ca_9R(PO_4)_7$  ( $R = Al, Lu$ ). Не закрашенные круги это пустая позиция  $Ca(4)$  [85].

#### 2.4 Структура при совместном гомо- и гетеровалентном замещении.

Совместное замещение  $Ca^{2+}$  на гомо- и гетеровалентные катионы по схемам  $C5 - 7$  дает возможность получить новые соединения с разным строением и функциональными свойствами.

В работе [86] описывается структура и свойства  $Ca_9La(PO_4)_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Mn^{2+}$  (CLPO). В соединении происходит одновременно два типа замещения, при этом все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокита, что видно по рентгенограммам для рассматриваемых соединений (Рисунок 2.13). Сложный фосфат кристаллизуется в пр. гр.  $R3c$ . В структуре наблюдаются пять неэквивалентных катионных позиций ( $M1, M2, M3, M4$  и  $M5$ ) и три анионных тетраэдрических позиции для  $P^{5+}$  ( $P1, P2$  и  $P3$ ). Позиция

*M5* полностью заселена катионом  $\text{Ca}^{2+}$ , в то время как *M4* является вакантной. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  статистически распределены между позициями *M1* – *M3*. Однако  $\text{Mn}^{2+}$  конкурирует в заселенности с  $\text{Ca}^{2+}$  только в позициях *M1* и *M2*.

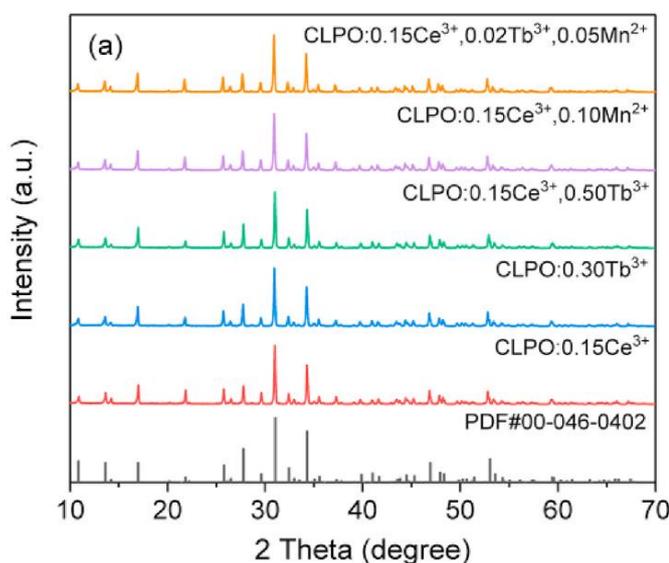


Рисунок 2.13. Рентгенограмма для  $\text{CLPO:0.15Ce}^{3+}$ ;  $\text{CLPO:0.30Tb}^{3+}$ ;  $\text{CLPO:0.15Ce}^{3+}, 0.50\text{Tb}^{3+}$ ;  $\text{CLPO:0.15Ce}^{3+}, 0.10\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{CLPO:0.15Ce}^{3+}, 0.02\text{Tb}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$  [86].

Кристаллическая структура и заселенность кристаллографических позиций по схеме *C5* исследовалась на примере соединений  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ , где *R* – катион РЗЭ [30]. Авторами отмечается, что при таком типе замещения позиция *M4* в структуре становится полностью вакантной. Катион  $\text{Mg}^{2+}$ , в виду своего маленького ионного радиуса, занимает оставшуюся, из возможных для него позиций, а именно *M5*. При таком роде замещения позиция *M5* оказывается в центре симметрии и катионные позиции *M1* и *M2* становятся эквивалентными. Поэтому для катионов РЗЭ остаются всего две возможные позиции: *M1* и *M3*. Катионы от La до Ho статистически распределяются между *M1* и *M3* позициями, в то время как Er-Lu только в одной *M1* (Рисунок 2.14).

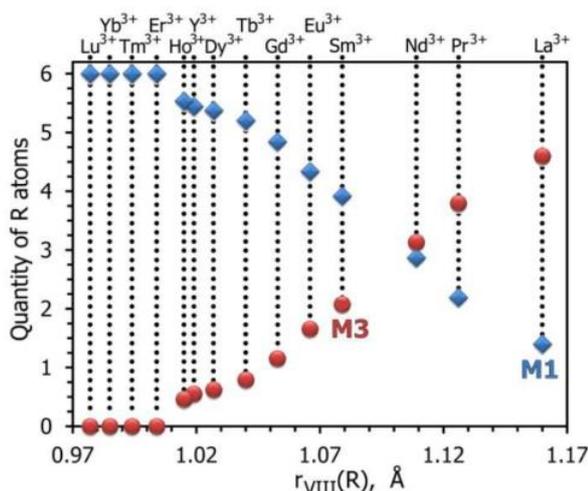


Рисунок 2.14. Распределение катионов  $R^{3+}$  между позициями  $M1$  и  $M3$  в зависимости от их ионного радиуса, при координационном числе 8 [30].

В серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  при гетеровалентном замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  было показано, что симметрия кристаллического окружения позиций  $M1$  и  $M2$  выше, по сравнению с  $M3$ . Средние расстояния  $M1\text{-O}$  и  $M2\text{-O}$  уменьшается с введением  $\text{Eu}^{3+}$ , в то время как  $M3\text{-O}$  растет (Таблица 2.2). Также, это подтверждается расчетом индекса искажения координационного полиэдра (distortion index, DI) для разных КЧ:

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

, где  $n$  это КЧ центрального атома,  $l_i$  это расстояние от центрального атома до атома O и  $l_{av}$  это среднее расстояние. Для связей  $M3\text{-O}$  индекс DI растет, в то время как для полиэдров  $M1$  и  $M2$  изменяется не значительно с увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  (Таблица 2.1).

Таблица 2.2. Межатомные расстояния в кристаллической структуре и индексы искажения координационных полиэдров DI для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  [87].

Содержание, $x$	0.12	0.22	0.30	0.53	0.67	0.72	1.00*
$M1-O$	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	-

\*Результаты из [30].

Подтверждением того, что при одновременном замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на двух- и трёхвалентный катион октаэдрическую позицию ( $M5$ ) заселяет меньший по ионному радиусу катион, по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$ , является ряд работ [88, 89]. Так при примесном введении  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  фосфат кристаллизуется в структурном типе витлокит, а катион  $\text{Zn}^{2+}$  занимает единственную возможную для себя позицию  $M5$ . Параметры элементарной ячейки оказываются ниже, при сравнении с чистым  $\beta$ -ТСП. В работе [13] сравнивается влияние  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на кристаллическую структуру. Авторы показывают, что ряд фосфатов  $\text{Ca}_{7.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{2+}$  кристаллизуется в структурном типе витлокит, что подтверждается полученными рентгенограммами (Рисунок 2.15а), а также оба катиона совместно заселяют кристаллографическую позицию  $M5$ , при наличии вакансии в  $M4$ . Катион  $\text{Ce}^{3+}$  статистически распределяется между оставшимися позициями ( $M1-M3$ ). Параметры элементарной ячейки в системе

$\text{Ca}_{7.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{2+}$  меняются линейно с увеличением содержания  $\text{Zn}^{2+}$ , что говорит о существовании непрерывной серии твердых растворов.

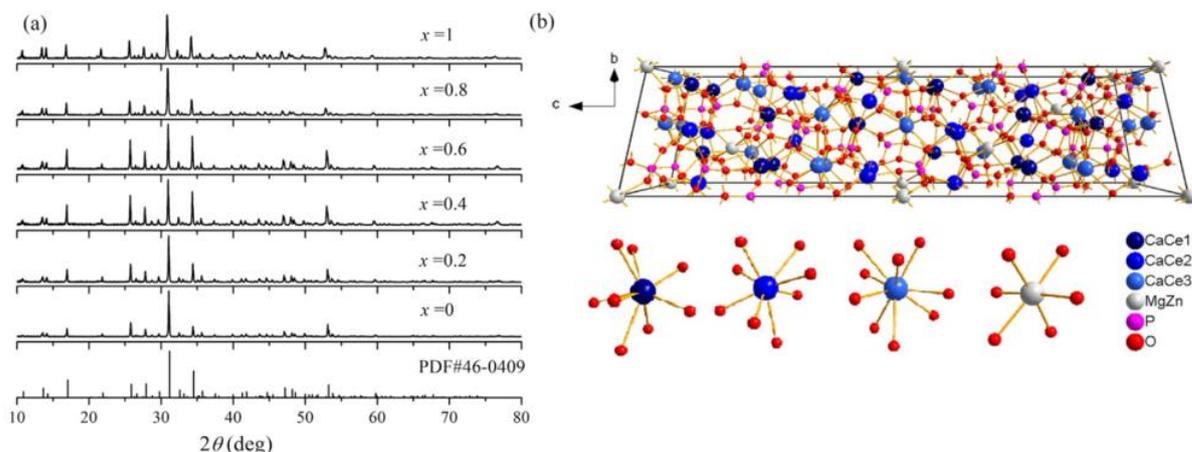


Рисунок 2.15. (а) Рентгенограммы  $\text{Ca}_{7.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Eu}^{2+}$  и Брегговские рефлексы для PDF JCPD по. 46–0409; (б) Кристаллическая структура  $\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Zn})\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  вдоль оси  $a$  и координационное окружение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре [13].

В работе [42] исследуется состав  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$ . Рентгенограммы полученных образцов показывают, что все вещества кристаллизуются в структурном типе витлокит (Рисунок 2.16). На зависимости параметров элементарных ячеек в области 0.4 – 0.6 наблюдается излом, что согласно закону Вегарда [90], говорит об отсутствии непрерывной серии твердых растворов в исследуемом составе (Рисунок 2.16). Подобное поведение на зависимости параметров элементарной ячейки наблюдается и в системе  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.9}(\text{PO}_4)_7:0.1\text{Tm}^{3+}$  [29]. Ранее [69], для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  было отмечено, что при  $x = 1$  отсутствует сигнал ГВГ, в отличие от содержания  $x = 0$ , где сигнал ГВГ составляет  $\sim 0.5 - 0.9$  единиц кварцевого эталона вне зависимости от катиона РЗЭ. Это говорит о формировании двух различных по своему строению фаз: нецентросимметричной (*нцс*)  $R3c$  и центросимметричной (*цс*)  $R\bar{3}c$  при содержаниях  $\text{Mg}^{2+}$   $x = 0$  и  $x = 1.0$ , соответственно в системе фосфатов.

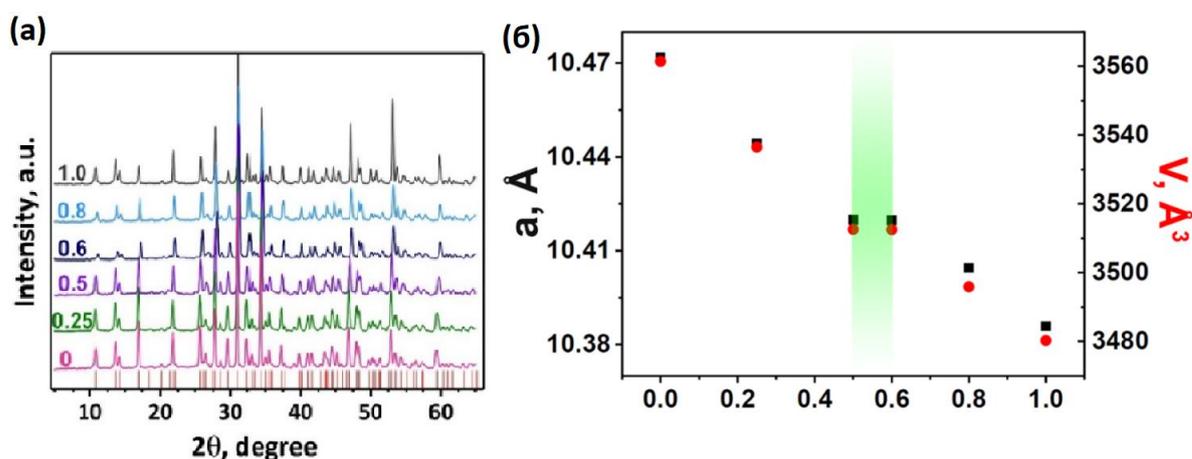


Рисунок 2.16. (а) Фрагмент рентгенограмм и (б) зависимость параметров элементарной ячейки для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$  [42].

Определение пр. гр. в системе фосфатов со структурой витлокита является не тривиальной задачей. Так в работе [87] уточняется структура  $\text{Ca}_{9-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 0.75$  методом Ритвельда в двух пр. гр.: *нц*  $R\bar{3}c$  и *цс*  $R\bar{3}c$ . Все параметры уточнения являются допустимыми, однако, вывод об уточнении можно сделать только по расстояниям P-O, которые могут служить индикатором корректности уточнения [31], поскольку расстояние P-O должно составлять  $\sim 1.5\text{\AA}$ . Как видно (Таблица 2.3), при выборе для уточнения *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$  расстояния существенно меньше, что говорит о том, что исследуемое вещество кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

Таблица 2.3. Кристаллографические данные для  $x = 0.75$  при уточнении в моделях  $R\bar{3}c$  и  $R\bar{3}c$  используя только  $f$  кривые для  $\text{Ca}^{2+}$  (M1–M4 позиции) и  $\text{Mg}^{2+}$  (M5 позиция).

Пространственная группа:	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
$R$ и $R_w$ (%) для Брегговских рефлексов ( $R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$ )	3.36/3.24 и 3.38/3.37	5.03/4.87 и 5.62/5.58
$R_p$ , $R_{wp}$ ; $R_{\text{exp}}$ (%)	2.19, 2.87, 1.70	3.09, 4.07, 1.70
Goodness of fit (ChiQ)	1.69	2.40
Max./min. остаточная	0.55/-0.57	1.10/-1.05
ПЛОТНОСТЬ		
<b>Данные о кристаллической структуре:</b>		
$n_{f-\text{Ca}}$ 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)	
$n_{f-\text{Ca}}$ M5	~1	~1
$U_{\text{iso}}$ (P1)	0.018(3)	<b>0.10(1)</b>
P1-O1	1.55(2)	<b>1.42(2)</b>

Таким образом, при одновременном замещении кальция на P3Э и на двухвалентный катион меньшего радиуса ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) должно происходить формирование  $цс$  пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

## 2.5 Синтез фосфатов со структурой витлокита.

### 2.5.1 Твердофазный синтез.

Наиболее популярным способом получения фосфатов со структурой витлокита является твердофазный метод синтеза. Причем получают как, кальциевые, так и стронциевые фосфаты.

Авторами [78] описывается синтез серии  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$  с  $x = 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6, 1, 7/6, 4/3$ , и 1.5. В качестве исходных веществ использовали  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CuO}$ . Стехиометрическое количество реагентов перетирали в агатовой ступке, затем подвергали отжигу при 1173 К в течении 90 часов. Промежуточная гомогенизация производилась через каждые 30 часов при комнатной температуре.

Так же твердофазным методом могут быть получены и стронциевые фосфаты. Так в [91] описывается синтез серий  $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_{9.5}\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  были синтезированы из стехиометрических количеств  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$  и  $\text{Fe}$  (99.999%) при 1170 – 1190 К в течение 240 часов с одним промежуточным перетиранием при комнатной температуре. Синтез проводили в алюминиевых тиглях на воздухе. По завершении реакции получили порошок белого цвета.

В работе [31] получали сложно-замещенные фосфаты со структурой витлокита с катионами РЗЭ  $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$ ). Серию получали из стехиометрических количеств  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99.9%),  $\text{CaCO}_3$  (99.9%),  $\text{ZnO}$  (99.9%) и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{CeO}_2, \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Tb}_4\text{O}_7$ ) (99.9%), которые были гомогенизированы в агатовой ступке и подвержены ступенчатому нагреванию сначала до 600 К в течении 9 часов, затем выдерживались при 1273 К в течение 10 часов. Образцы охлаждались до комнатной температуры.

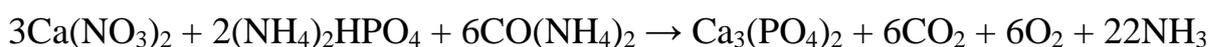
### 2.5.2 Гидротермальный метод.

В работе [47] описывается получение монокристалла  $\text{Ca}_9(\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{H}_{0.37}(\text{PO}_4)_7$  гидротермальным методом, для которого использовали стальные автоклавы объемом 5мл с тефлоновыми вкладышами. Заполнение автоклава подбиралось таким образом, чтобы давление всегда было постоянным. Синтез проходил при давлении 70 – 80 атм. В температурном интервале 543 – 553 К. Нижняя температурная граница связана с кинетикой химической реакции, в то время как верхняя температурная граница объясняется приборными характеристиками. Время синтеза составило 20 дней, что объясняется полным завершением реакции. Исходными реагентами служили:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\beta$ -ТСП, аналитической чистоты. Исходный  $\beta$ -ТСП был получен из стехиометрических количеств  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  путем твердофазного синтеза при 973 К в течение 50 часов.

Синтез проходил в области существования фосфатов при следующем соотношении  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  1: (2-3) и молярном соотношении катионов  $\text{Ca}/\text{Fe}/\text{Mg} = 9:1:1$ ,  $\text{pH} = 8$ . Охлаждение после синтеза до комнатной температуры заняло 24 часа. Преципитат был выделен фильтрованием от раствора и промыт несколько раз горячей дистиллированной водой и высушен при комнатной температуре. На выходе получали смесь маленьких бесцветных кристаллов в белом порошке. Кристаллы были отобраны для дальнейших исследований.

### 2.5.3 Золь-гель метод.

В работе [92] описывается синтез фосфатов с включением в состав катионов РЗЭ золь-гель методом. Содопированные фосфаты  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Gd}^{3+}$  синтезируются методом со-осаждения с последующим отжигом с использованием  $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ . В качестве исходных реагентов используются  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  аналитической чистоты. Исходные реагенты с заданным стехиометрическим количеством  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5, 1.0, 3.0 и 5.0 моль%) и 1.0 моль%  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в дистиллированной воде при интенсивном помешивании до образования густого пастообразного раствора. Теоретическое уравнение для образования структуры  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  следующее:



Полученный раствор выдерживали при постоянной температуре  $600^\circ\text{C}$ . При этом раствор кипит, в результате подвергается обезвоживанию и разложению, удаляются такие пары, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь охлаждают до комнатной температуры и осторожно измельчают с помощью пестика и ступки, в результате чего получается мелкодисперсный порошок. Синтезированные вещества представляют собой белый порошок, со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , в которых концентрация  $\text{Gd}^{3+}$  варьируется от 0.5 до 5.0 моль%, а концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  постоянна и равна 1.0 моль%. Дополнительно все порошки отжигали на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$ .

## 2.6 Свойства соединений в структурном типе витлокит.

### 2.6.1 Диэлектрические свойства.

В ряде работ, посвященных фосфатам принадлежащих структурному типу витлокит исследуются диэлектрические свойства. Авторами [52] были проведены измерения методом диэлектрической спектроскопии фосфатов  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  ( $R$  = катион РЗЭ) (пр. гр.  $R3c$ ). Рисунок 2.17 показывает характерные температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для  $\text{Ca}_9\text{Pr}(\text{PO}_4)_7$ . Для всего ряда двойных фосфатов наблюдается аномалия на зависимостях. Такая зависимость может говорить о наличии фазового перехода, при нагревании до температуры 842 К, который сопровождается изменением симметрии  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$  [93]. Аномалия на кривой диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  слегка уширяется в зависимости от приложенной частоты, так же уменьшается высота пика, однако его положение остается неизменным. При охлаждении и нагревании положение пика так же не изменяется. Авторами [52] такая температура была принята за температуру Кюри ( $T_c$ ) – температура фазового перехода.

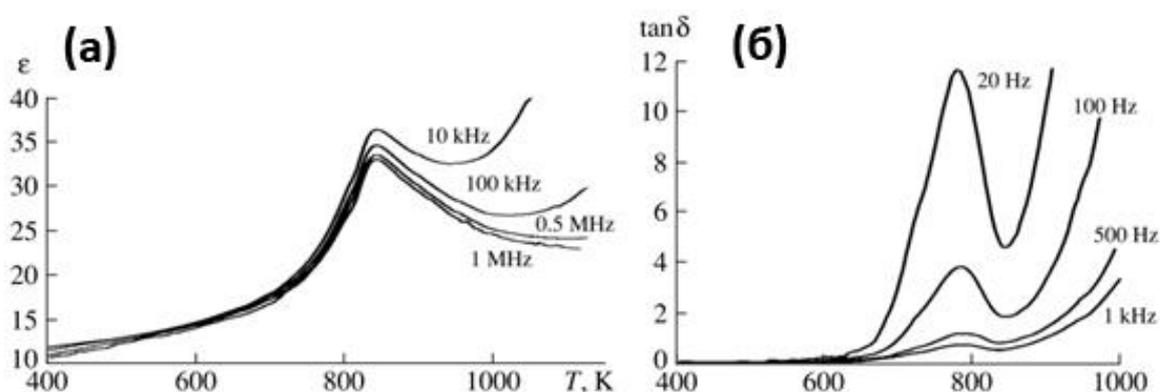


Рисунок 2.17. (а) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) (б) и тангенса диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для  $\text{Ca}_9\text{Pr}(\text{PO}_4)_7$  [93].

Зависимость  $T_c$  от катиона РЗЭ была исследована в работе [52] (Рисунок 2.18). Наблюдается уменьшение температуры Кюри при переходе от начала к

концу ряда РЗЭ в  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ . Вся серия фосфатов хорошо разделяется на тетрады. В каждой отдельной тетраде зависимость  $T_c$  от радиуса катиона РЗЭ является линейной. Такое разделение на серии тетрад соединений с РЗЭ в зависимости от их физических и химических свойств хорошо известно [52] и может быть объяснено образованием ряда изоструктурных соединений.

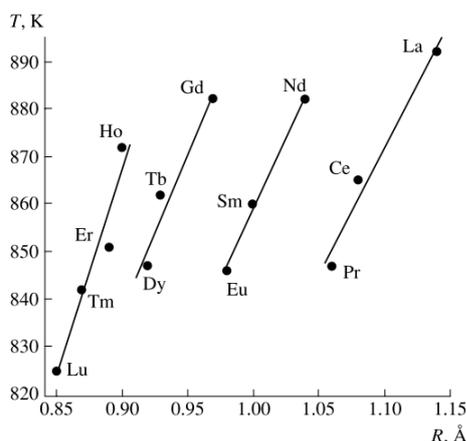


Рисунок 2.18. Зависимость температуры фазового перехода от радиуса катиона РЗЭ для серии  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  [52].

При совместном со-допировании по схеме *C5* на температурных зависимостях  $\epsilon$  и  $\tan\delta$  наблюдаются изменения, по сравнению с замещением по схеме *C1*. В системе  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  на  $\tan\delta(T)$  не наблюдается аномалий (Рисунок 2.19), в отличие от  $\epsilon(T)$ . Все зависимости демонстрируют  $\lambda$ -тип максимум в температурном интервале от 820 до 850 К. Такая зависимость говорит о структурном (фазовом) переходе в исследуемом тройном фосфате [31]. Отсутствие аномалии на  $\tan\delta(T)$  говорит о типе перехода, связанным со следующим изменением пр. гр.  $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ . Подобные зависимости так же были зарегистрированы для  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$  [93] и в  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 1, 1.5$ ;  $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $R = \text{Ln}, \text{Y}$ ) [69].

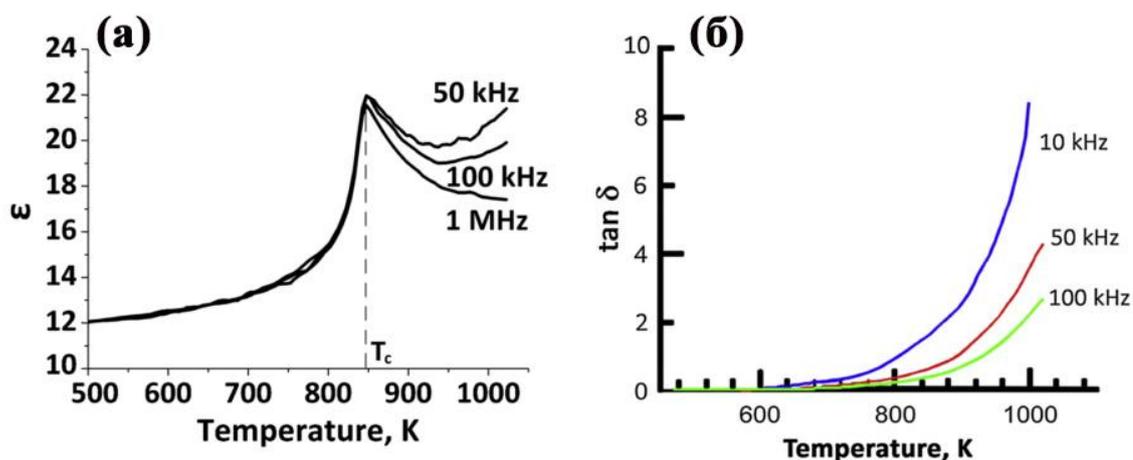


Рисунок 2.19. (а) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и (б) тангенса диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  [31].

На зависимости  $\tan\delta(T)$  (Рисунок 2.20а) для всех образцов из серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ , кроме  $x = 1$ , наблюдается аномалия. Это указывает на то, что все сложные фосфаты  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $0 \leq x < 1$  кристаллизуются в *нцс* пр. гр.  $R3c$ . С введением  $\text{Eu}^{3+}$  не наблюдается изменений в симметрии кристаллической решетки. Для образца с  $x = 1$  наблюдается *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ , что подтверждается полным отсутствием максимума на  $\tan\delta(T)$ . Для состава  $x = 0.72$  наблюдается наиболее рассеянный сигнал. Характерный максимум на зависимости  $\epsilon(T)$  (Рисунок 2.20б) был зарегистрирован для всех веществ из серии. Наличие максимума указывает на наличие фазового перехода.

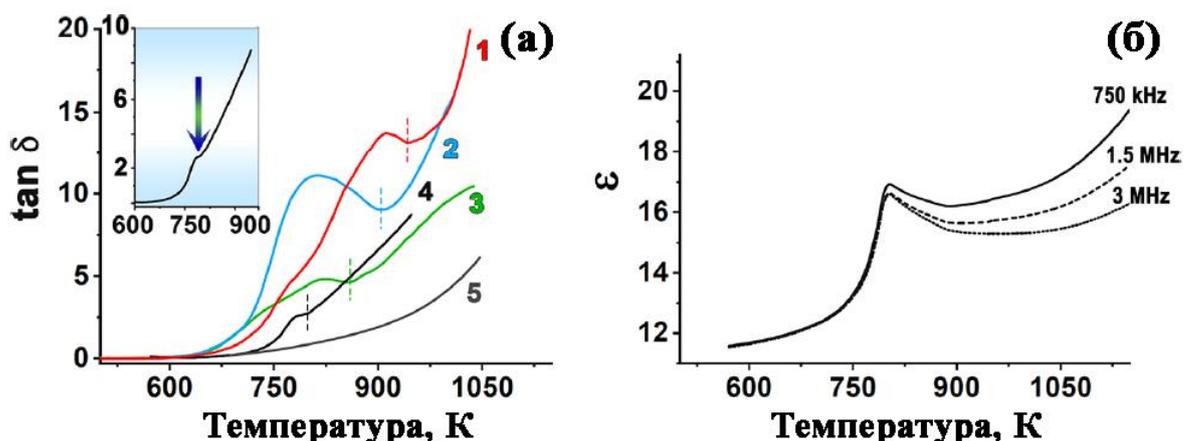


Рисунок 2.20. (а) Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{Ca}_{9-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 0.22$  (1), 0.30 (2), 0.53 (3), 0.72 (4) и 1.00 (5) при 750 кГц; вставка показывает детально переход  $x = 0.72$ . (б) Диэлектрическая проницаемость для  $x = 0.72$ .

*Вывод.* Температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  для всех фосфатов семейства витлокит являются одинаковыми и демонстрируют  $\lambda$ -тип максимум, который указывает на существование фазового перехода, сопровождающегося изменением пр. гр. Наличие или отсутствие аномалии на  $\tan\delta(T)$  несет информацию о типе такого фазового перехода. Базируясь на этих данных можно определить пр. гр.

### 2.6.2 Нелинейно-оптические свойства

Работы, посвященные нелинейно-оптическим свойствам соединений со структурой типа витлокит, в основном связаны с изучением изоструктурных ванадатов, в виду того, что сигнал генерации второй гармоники (ГВГ) демонстрирует сравнительно большие значения именно для данного класса соединений [94]. Значения сигнала ГВГ при комнатной температуре для смешанного  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$  приведены в таблице (Таблица 2.4) [6]. Обычно сигнал ГВГ измеряют относительно кварцевого эталона и сравнивают относительную величину  $\text{ГВГ} = I_{2\omega}(\text{образец})/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ , где  $I_{2\omega}(\text{образец})$  – это сигнал от образца, а  $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  – кварца, принятый за единицу.

Таблица 2.4. Значения сигнала ГВГ для  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$  при разных размерах частиц [6].

$x$ , содержание $\text{PO}_4^{3-}$ в $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$	ГВГ сигнал	
	3-5 $\mu\text{m}$	40-60 $\mu\text{m}$
0	6	30
1	5	8
3	0.5	1.5
4	0.02	0.02
7	0.3	1.6

Как видно, для фосфатов (Таблица 2.4) характерен небольшой сигнал ГВГ порядка несколько единиц, относительно кварцевого эталона. При введении в структуру двухвалентных катионов Zn/Mg совместно с катионами РЗЭ происходит уменьшение сигнала, вплоть до его отсутствия [69]. Такое поведение связано образованием *ис* структуры (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) в случае с замещением  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , по сравнению с чистым  $\beta$ -ТСР. Сигнал ГВГ

отсутствует в случае *цс* пр. гр., что также подтверждено было для серий соединений  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$  [42],  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  [31] и  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  [30]. Таким образом, базируясь на измерениях ГВГ можно отметить, что вещества состава  $\text{Ca}_8\text{MR}(\text{PO}_4)_7$  ( $M - \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, R$  – катион РЗЭ) кристаллизуются в пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

Изменение пространственной группы может быть и за счет нагревания при достижении  $T_c$ . Так для  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  [44] (Рисунок 2.21) при нагревании до  $T_c$  происходит резкое уменьшение сигнала ГВГ до значения, сопоставимого с уровнем фона, что говорит о структурном переходе  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ . Температура Кюри согласуется со значениями, полученными при измерении методом диэлектрической спектроскопии. Поскольку при охлаждении наблюдается гистерезис, то наблюдаемый фазовый переход является обратимым.

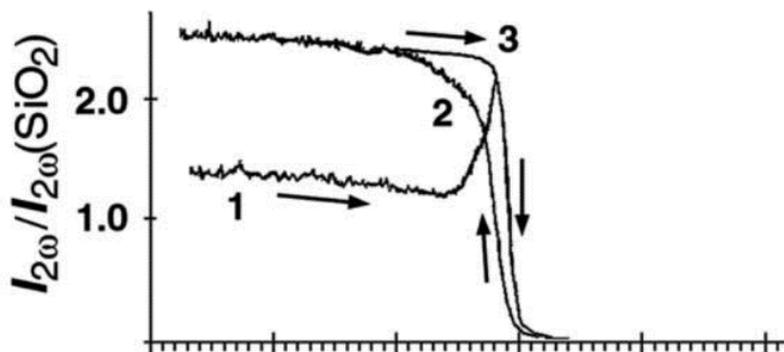


Рисунок 2.21. Температурная зависимость сигнала ГВГ для  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  при нагревании (1, 3) и охлаждении (2) [44].

*Вывод.* Для фосфатов низкие значения сигнала ГВГ не несут в себе практическое применение. Такой тип измерений может служить дополнительным методом для подтверждения пр. гр. в семействе фосфатов со структурой витлокита.

### 2.6.3 Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства соединений в структурном типе витлокит представлены в большом количестве литературных источников. Описываются люминесцентные свойства как в видимой [21, 51, 95], так и в инфракрасной

области [29, 96]. Проявляемые люминесцентные свойства определяются исключительно катионом-активатором, введенным в подрешетку. Таким катионом могут служить катионы как РЗЭ, так и переходных металлов.

#### 2.6.3.1 Люминесцентные свойства $\text{Eu}^{3+}$ в структурном типе витлокит.

Большое внимание уделяется люминесцентным свойствам именно катиона  $\text{Eu}^{3+}$  [97]. Это связано с тем, что такие вещества являются перспективными для использования в качестве красного люминофора при возбуждении на ближнем ультрафиолете (УФ), поскольку на спектрах возбуждения имеются переходы в интервале 350 – 400 нм. Это дает возможность использования такие вещества в светоизлучающих диодах (light-emitting diode, LED) [63], имеющих длину волны возбуждения в ближнем УФ.

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Lu}$ ) (Рисунок 2.22) состоят из характерных переходов  $\text{Eu}^{3+}$  [85]. Спектр возбуждения содержит широкую полосу и узкие линии, от характерных внутрицентровых  $4f - 4f$  переходов: 395 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ), 464 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ). Широкая область от 250 до 350 нм с максимумом на 300 нм, может соотноситься с областью переноса заряда по связям  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ . На спектре излучения фотолюминесценции наблюдаются линии при 573, 580, 615, 655 и 700 нм, отвечающие внутрицентровым переходам  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Авторами [85] отмечается, что в зависимости от допированного элемента количество и положение линий на спектрах фотолюминесценции не изменяется, однако интегральная интенсивность для  $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  в 1.5 раза больше чем для  $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Подобные закономерности – увеличение общей интегральной интенсивности при изменении катионного состава – были отмечены на следующих системах:  $\text{Ca}_{19}\text{M}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), в которой цинк-содержащие вещества имели большую интегральную интенсивность [98] или  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ), где для Gd-содержащего вещества также суммарная интегральная интенсивность выше, по сравнению с остальными катионами со-допантами [70]. Авторы связывают это с

изменением координационного окружения для катиона-активатора при введении в матрицу со-допированных ионов.

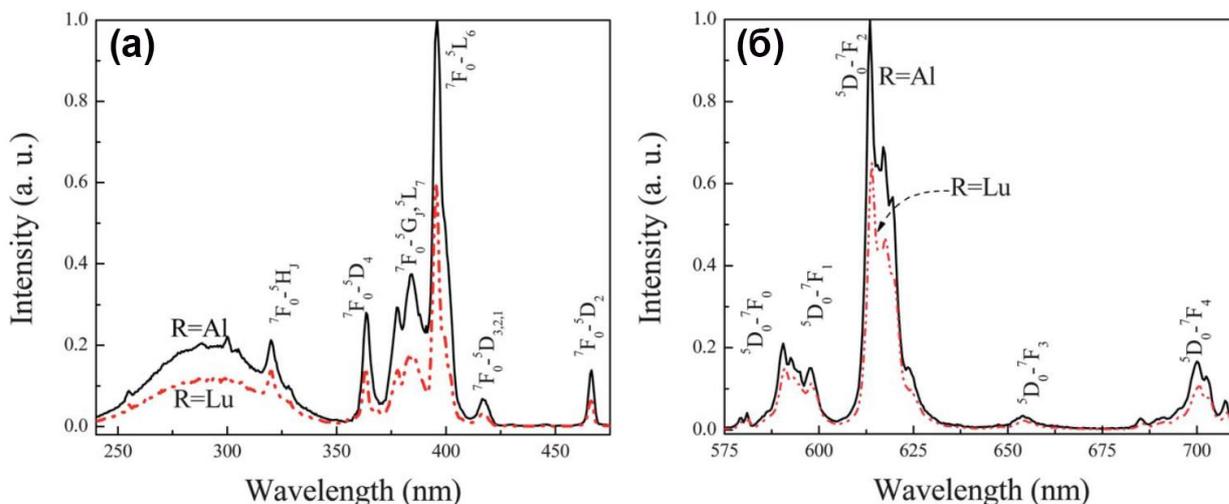


Рисунок 2.22. (а) Спектры возбуждения ( $\lambda_{em} = 615$  нм) и (б) излучения ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  (R = Al, Lu) [85].

Изменение координационного окружения может быть оценено фактором асимметрии  $R/O$ , который рассчитывается как отношение интегральной интенсивности перехода в красной области (red)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  к интегральной интенсивности перехода в оранжевой области (orange)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [71]. Низкая симметрия локального координационного окружения, т.е. наиболее искаженный полиэдр, катиона-активатора  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к увеличению  $R/O$  фактора. Для  $\text{Ca}_8\text{MgLu}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  для  $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  и  $1$ , значения  $R/O$  равняются  $6.16, 6.39, 6.64, 6.95, 7.03$  и  $7.20$  соответственно [71]. Увеличение  $R/O$  при одинаковых условиях измерений говорит об искажении координационного окружения. Значения фактора  $R/O$  существенно выше при сравнении с другими матрицами, активированными катионами  $\text{Eu}^{3+}$ :  $2.45$  для  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$  [99],  $4.3$  для  $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  [100].

Так же интересным является и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  переход катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , который может дать информацию о числе неэквивалентных кислородных окружений, и как следствие количестве позиций для катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре [101]. В работе [87] была изучена серия фосфатов  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 0.72$  может быть описан суммой трех гауссовских компонент с максимумами при 579.44 (2.140 эВ), 578.90 (2.142 эВ) и 578.36 нм (2.144 эВ) [87]. Это говорит о том, что катионы  $\text{Eu}^{3+}$  распределены между тремя неэквивалентными позициями в структуре  $M1 - M3$ . Положение линий на переходе  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  связано с длиной связи  $\text{Eu-O}$ , чем длиннее связь, тем выше энергия этого перехода [83, 101]. Поэтому линия при 2.144 эВ соотносится с позицией  $M3$ , линия при 2.142 эВ с позицией  $M1$  и линия при 2.140 эВ с позицией  $M2$ . Интенсивность линии, отвечающая позиции  $M1$  уменьшается с увеличением  $\text{Eu}^{3+}$  концентрации, в то время как переход при 2.140 эВ увеличивается. Это может быть объяснено перераспределением заселённости в позициях  $M1$  и  $M3$ . Однако, при анализе площади под гауссовскими компонентами и их значений полной ширины на полувысоте (full width at half maximum, FWHM), следует, что есть только небольшое изменение в заселенностях без четкой закономерности (Рисунок 2.24). Увеличение интенсивности линии, соответствующей позиции  $M1$ , компенсируется её уширением, что не приводит к сильному изменению площади под кривой. Уширение спектральной полосы может быть объяснено искажением окружения полиэдра (Рисунок 2.24).

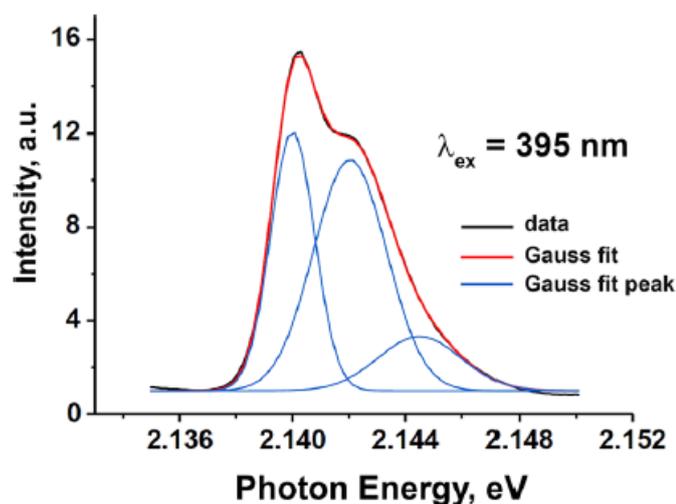


Рисунок 2.23. Разложение перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  на гауссовские компоненты для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.72$ ) при  $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  [87].

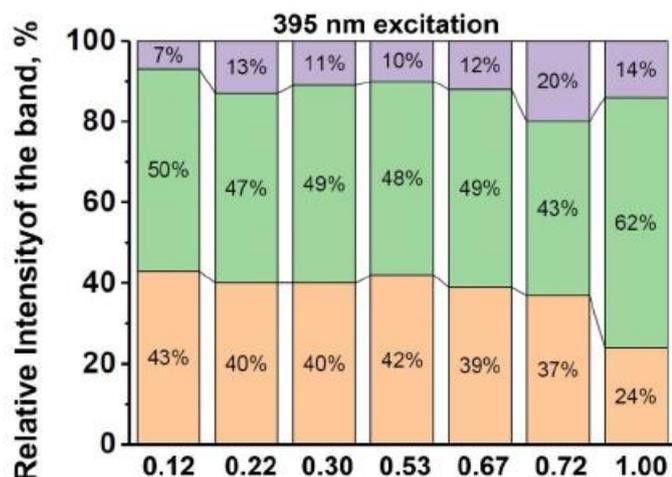


Рисунок 2.24. Соотношение интегральных интенсивностей гауссовских компонент при 2.1401, 2.1421, 2.1445 эВ в  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$   $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  [87].

Не менее важной характеристикой твердых растворов является исследование влияния концентрации катиона-активатора на интенсивность фотолюминесценции, т.е. исследование концентрационного тушения фотолюминесценции. Авторами [102] описывается данный эффект для системы фосфатов  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Отмечается, что на спектре фотолюминесценции (Рисунок 2.2) регистрируются стандартные внутрицентровые переходы для катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , вне зависимости от концентрации катиона-активатора. Однако, интегральная интенсивность для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  меняется не линейно с увеличением содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 2.12 вкладка). Максимум приходится при содержании  $\text{Eu}^{3+}$   $x = 0.90$ . При дальнейшем увеличении концентрации повышения интенсивности не происходит, что говорит о наличии эффекта концентрационного тушения, вследствие уменьшения расстояния между люминесцентными центрами, которое может быть оценено формулой [103]:

$$R = 2 \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi zN}}$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки,  $N$  – это число катионных позиций в элементарной ячейке, заселенными катионом-активатором ( $\text{Eu}^{3+}$  в

рассматриваемой работе),  $z$  – это молярная концентрация катиона активатора в элементарной решетке (для веществ в системе витлокит  $z = 1/6$ ).

Эффект концентрационного тушения наблюдается при больших содержаниях катиона-активатора, по сравнению с другими матрицами [104, 105]. Это объясняется особенностями кристаллической структуры матрицы  $\beta$ -ТСР [102].

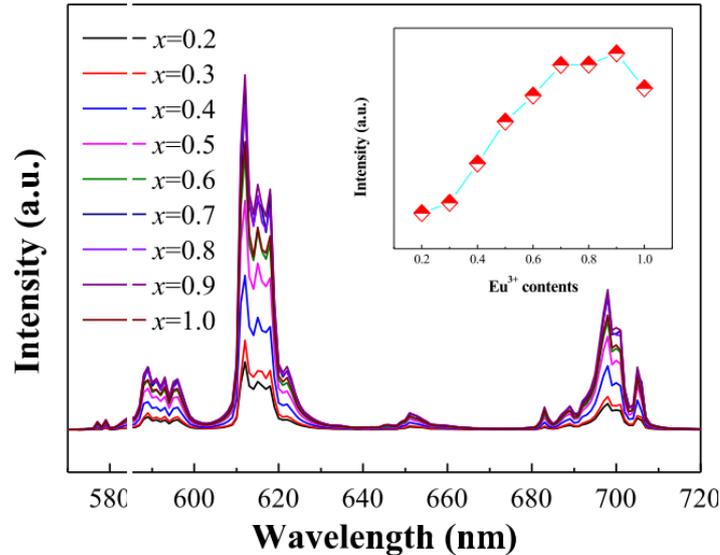


Рисунок 2.25. Спектр излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и интегральная интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (вставка) [102].

Высокие концентрации катиона-активатора для регистрации эффекта концентрационного тушения фотолюминесценции отмечены и на системе  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  [87]. Так же как и для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  на спектре излучения, зарегистрированным при температуре 80 К, (Рисунок 2.26) для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  при возбуждении на 395 нм наблюдаются характеристичные внутрицентровые  $f-f$  переходы с уровня  ${}^5\text{D}_0$  на  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 1-4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Характерные переходы для катиона  $\text{Eu}^{2+}$  не наблюдаются, что говорит об отсутствии восстановленной формы. Левая вставка показывает наличие перехода низкой интенсивности с возбужденного более высокого уровня  ${}^5\text{D}_1$ . Такая низкая интенсивность наблюдается из-за существования излучательной релаксации на  ${}^5\text{D}_0$  в результате быстрого фотонного обмена.

Наиболее интенсивный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  наблюдается в красной области видимого спектра с максимумом при 612 нм. Все линии являются хорошо разрешенными. Вставка на рисунке 2.26 показывает зависимость интегральной интенсивности от концентрации катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Линейное увеличение наблюдается до  $x = 0.67$ . Однако интенсивность перестает расти при  $x = 0.72$ . Этот факт может быть связан с увеличением DI для позиции M3 (Таблица 2.2).

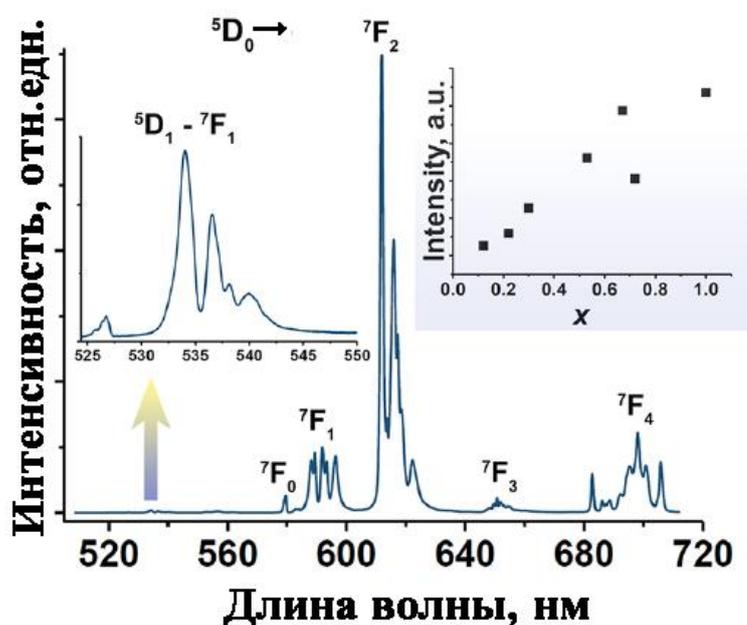


Рисунок 2.26. Спектр фотолюминесценции для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.67$ )  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм при 80 К. Вставка показывает зависимость интегральной интенсивности от концентрации катиона  $\text{Eu}^{3+}$   $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм,  $T = 300$  К.

Спектр возбуждения ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) показывает стандартные переходы  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 2.27). Широкая линия от 220 до 320 нм с максимумом при 255 нм соотносится с энергией переноса заряда (charge transfer band, СТБ), что соответствует переносу энергии с уровней 2p обитателей  $\text{O}^{2-}$  на 4f уровни катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . В области от 300 до 500 нм наблюдается серия узких линий, соотносящихся с внутривалентными переходами 4f - 4f катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Эти линии соответствуют переходам с основного уровня  ${}^7F_0$  на возбужденные уровни  ${}^7F_2$ ,  ${}^5H_6$ ,  ${}^5D_7$ ,  ${}^5D_4$ ,  ${}^5G_{2,4}$ ,  ${}^5L_6$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$ , которые находятся при 300, 319, 328, 362, 383, 395, 416 и 464 нм, соответственно.

Вставка к рисунку 2.27 показывает изменение спектра возбуждения при регистрации на 579.44 и 578.90 нм. Положение энергетических  $4f$  уровней зависит от заселенности катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в различных позициях, что проявляется в незначительном смещении положения линий возбуждения (вставка Рисунок 2.27). Однако, наибольшая разница в интенсивностях наблюдается для области СТВ, при длине волны регистрации  $\lambda_{em} = 578.90$  нм интенсивность в 2 раза выше. Это указывает на то, что уровни переноса энергии сильно зависят от симметрии окружения, в котором расположен катион  $\text{Eu}^{3+}$ . Поскольку КЧ = 8 в двух позициях  $M1$  и  $M2$ , то существует восемь неэквивалентных атомов О. Значения  $DI$  для таких эмиссионных центров не сильно различаются. Однако, все же расстояние  $M1 - O$  являются немного большим по сравнению  $M2 - O$  (Таблица 2.2). Поэтому потери, которые приходится на безызлучательные переходы, при возбуждении оптического центра  $M2$  через область СТВ являются более высокими по сравнению  $M1$ . Таким образом эффективность переноса энергии с уровней  $2p \text{ O}^{2-}$  на  $4f \text{ Eu}^{3+}$  для оптических центров  $M2$  меньше.

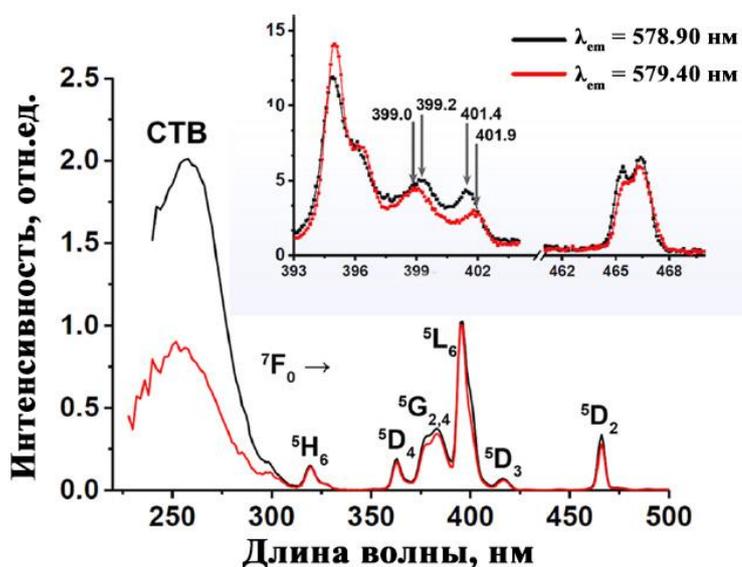


Рисунок 2.27. Спектр возбуждения для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  при  $x = 0.53$ ,  $\lambda_{em} = 578.9$  и  $579.4$  нм.

Одной из важной люминесцентной характеристикой являются цветовые координаты международной комиссии по освещению (Commission

Internationale de l'éclairage, CIE координаты), показывающие цвет свечения вещества. При возбуждении на 395 нм цвет  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащих веществ попадает в красную область цветовых координат, близкую к международному телевизионному стандарту (the National Television Standard Committee, NTSC). При сравнении с другими матрицами  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$  показано, что цветовые координаты смещены в большую красную область (точки В и С Рисунок 2.28) [71].

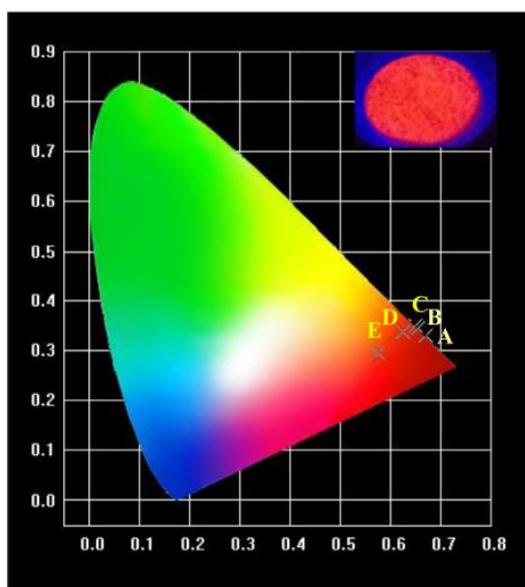


Рисунок 2.28. Цветовые координаты для NTSC (A),  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (B),  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:0.13\text{Eu}^{3+}$  (C),  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  (D) и  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:0.8\text{Eu}^{3+}$  (E). Вставка показывает цвет свечения для  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  [71].

#### 2.6.3.2 Люминесцентные свойства $\text{Tb}^{3+}$ в структурном типе витлокиит.

Исследование фотолюминесцентных свойств для системы  $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Tb}^{3+}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) представлено в работе [106]. На спектре возбуждения (Рисунок 2.29а) фотолюминесценции, зарегистрированном при  $\lambda_{em} = 545$  нм, можно выделить следующие области: 200 – 310 нм и 310–500 нм отвечающие  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  и  $4f^8 \rightarrow 4f^8$  переходам катиона  $\text{Tb}^{3+}$ , соответственно. Узкие линии при 320, 342, 354, 371, 377 и 486 нм соответствуют переходам с основного  $^7\text{F}_6$  на возбужденные уровни  $^5\text{D}_{0,1}$ ,  $^5\text{G}_2$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{L}_{10}$ ,  $^5\text{D}_3$  и  $^5\text{D}_4$  катиона  $\text{Tb}^{3+}$ . На спектрах испускания фотолюминесценции (Рисунок 2.29б) в синей области 320 – 470 нм регистрируются переходы малой интенсивности

$^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ . Интенсивные линии в зеленой области при 489, 545, 586 и 621 нм, соответствуют переходам  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$  катиона  $Tb^{3+}$ .

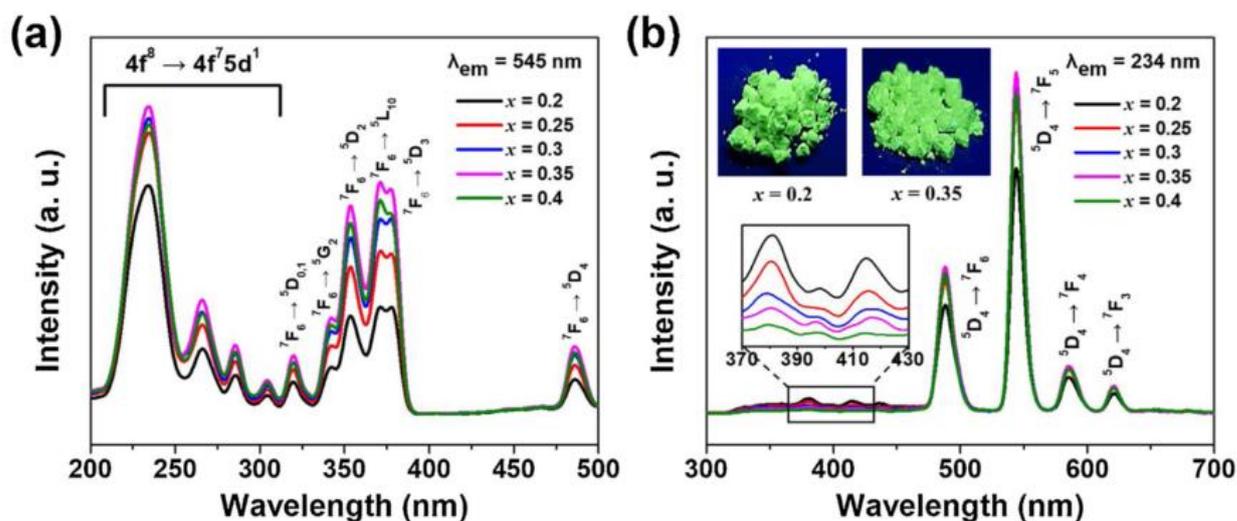


Рисунок 2.29. (а) Спектры возбуждения ( $\lambda_{em} = 545$  нм) и (б) излучения ( $\lambda_{ex} = 234$  нм) фотолюминесценции для  $Ca_{3-x}(PO_4)_2:xTb^{3+}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ).

С увеличением содержания катиона-активатора наблюдается с одной стороны увеличение интегральной интенсивности переходов  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ , а с другой уменьшение интенсивности переходов в синей области. Например, в системе  $Ca_9Ln(PO_4)_7:Tb^{3+}$  ( $Ln = Y, La, Gd$ ) [12] исследовалось влияние примесного количества катиона-активатора. На спектре фотолюминесценции для серии  $Ca_9Y(PO_4)_7:Tb^{3+}$  видно, что при малых содержаниях  $Tb^{3+}$  ( $x = 0.005$ ) суммарная интенсивность переходов в синей больше, чем в зеленой области (Рисунок 2.30а). При увеличении содержания  $Tb^{3+}$  в матрице наблюдается значительное уменьшение интенсивности переходов  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$  вплоть до уровня шума (Рисунок 2.30б), в отличие от переходов  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ , которые растут с увеличением концентрации  $Tb^{3+}$ . Это связано с эффектами кросс-релаксации на катионах тербия при высоких концентрациях.

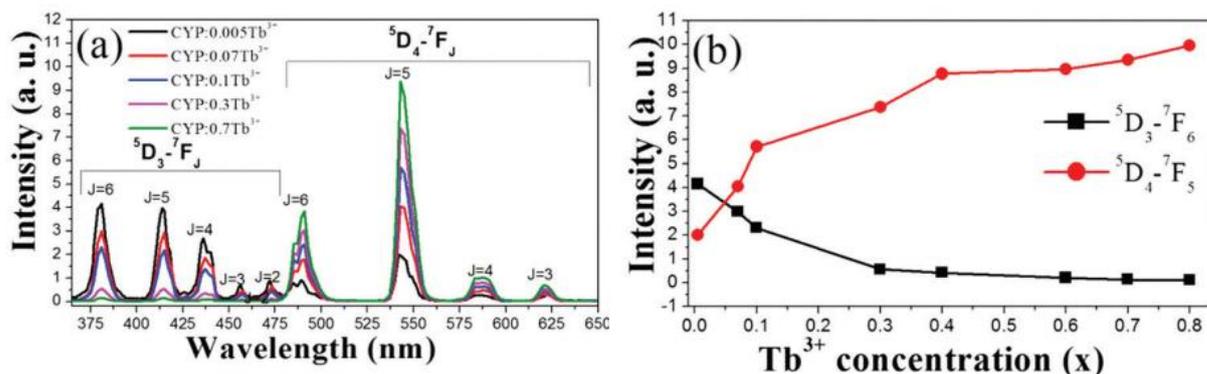


Рисунок 2.30. (а) Спектр излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 222$  нм) и (б) зависимость интегральной интенсивности переходов  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  и  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  от концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  [12].

Авторы [106] и [12] утверждают, что при одинаковой концентрации катиона-активатора, но разном составе катионной части может изменяться интегральная интенсивность. Такое предположение подтверждается в работе [107] для систем  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$  (Рисунок 2.31а). При одинаковом содержании  $\text{Tb}^{3+}$  в матрице с введением в структуру катиона  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается рост интегральной интенсивности (Рисунок 2.31б), причем как для коротковолновых переходов в области 370 – 480 нм, так и для длинноволновых 480 – 630 нм. Для  $\text{Zn}^{2+}$ -замещенных ( $\text{Ca}_8\text{ZnTb}(\text{PO}_4)_7$ ) составов интегральная интенсивность будет выше, по сравнению с  $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  (Рисунок 2.31б).

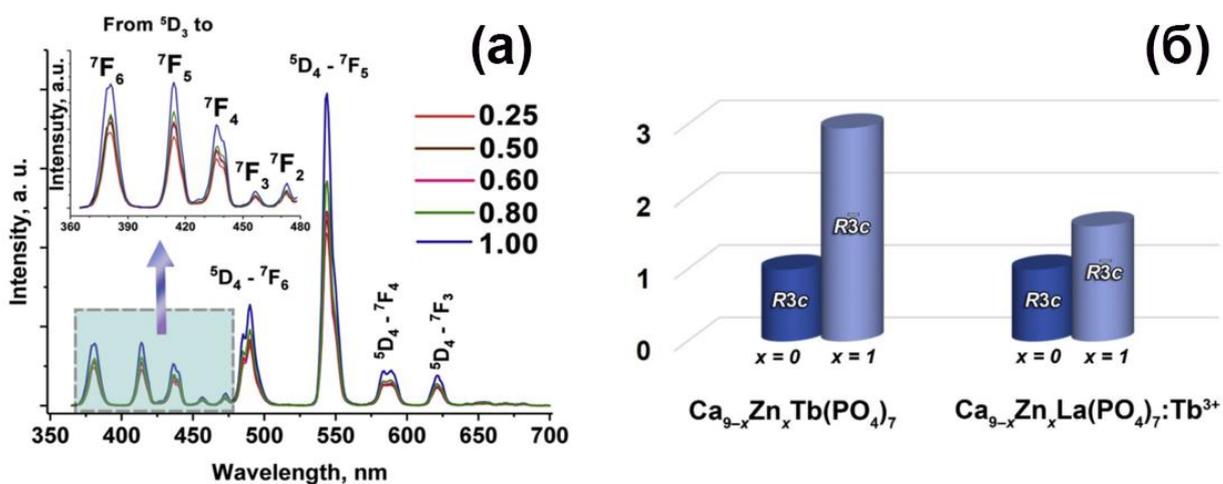


Рисунок 2.31. (а) Спектры излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 369$  нм); (б) Сравнение интегральной интенсивности для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$  при  $x = 0$  (без замещения) и  $x = 1$  (полное замещение).

Увеличение интегральной интенсивности связаны с изменением координационного окружения катиона-активатора. Фактор асимметрии, характеризующий степень искажения координационного окружения  $G/B = I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)/I(^5D_3 \rightarrow ^7F_6)$ , в системе  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}_{0,99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Tb}^{3+}$  уменьшается с введением катиона  $\text{Zn}^{2+}$ , что свидетельствует об увеличении искажения координационного окружения. Таким образом, с образованием *цс* структуры полиэдры имеют большее искажение. Изменение координационного окружения было отмечено и в системе  $\text{Sr}_8\text{MgY}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$  [108], где с увеличением содержания люминесцентных центров наблюдается снижение  $G/B$  фактора (Рисунок 2.32).

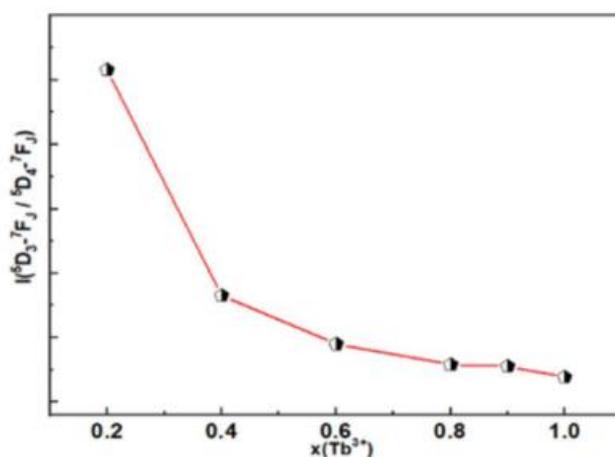


Рисунок 2.32. Значения фактора асимметрии  $G/B = I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)/I(^5D_3 \rightarrow ^7F_6)$  для  $\text{Sr}_8\text{MgY}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$  в зависимости от концентрации катиона  $\text{Tb}^{3+}$ .

### 2.6.3.3 Люминесцентные свойства $\text{Dy}^{3+}$ в структурном типе витлокит.

На спектрах возбуждения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ , представленных на рисунке 2.33а, можно выделить две области: первая, в интервале 250 – 320 нм, содержит линии с максимумами 273 и 293 нм, соотносящихся с переходами  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$  и  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$  катиона  $\text{Gd}^{3+}$ , и вторая, в интервале 300 – 460 нм, содержащая линии при 310, 323, 337, 350, 362, 386, 425 и 451 нм, которые соотносятся со внутренними  $4f^9$  переходами с уровня  $^6H_{15/2}$  на  $^4D_{7/2}$ ,  $^6P_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^6P_{7/2}$ ,  $^6P_{5/2}$ ,  $^6M_{21/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  и  $^4I_{15/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$  [11].

На рисунке 2.33б представлен спектр излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$ , зарегистрированном при 350 нм. Наблюдается три линии при 480, 570 и 659 нм, которые соотносятся с переходами с возбужденного уровня  ${}^4\text{F}_{9/2}$  на основные уровни  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$  и  ${}^6\text{H}_{11/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ , соответственно. На вставке к рисунку 2.33б показана зависимость интегральной интенсивности перехода  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  от концентрации катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . С увеличением концентрации катиона  $\text{Dy}^{3+}$  увеличивается интегральная интенсивность до содержания  $x = 0.12$ , что показывает оптимальную концентрацию катиона-активатора в матрице. С дальнейшим увеличением содержания  $\text{Dy}^{3+}$  происходит уменьшение интегральной интенсивности, что связано с существованием эффекта концентрационного тушения [11].

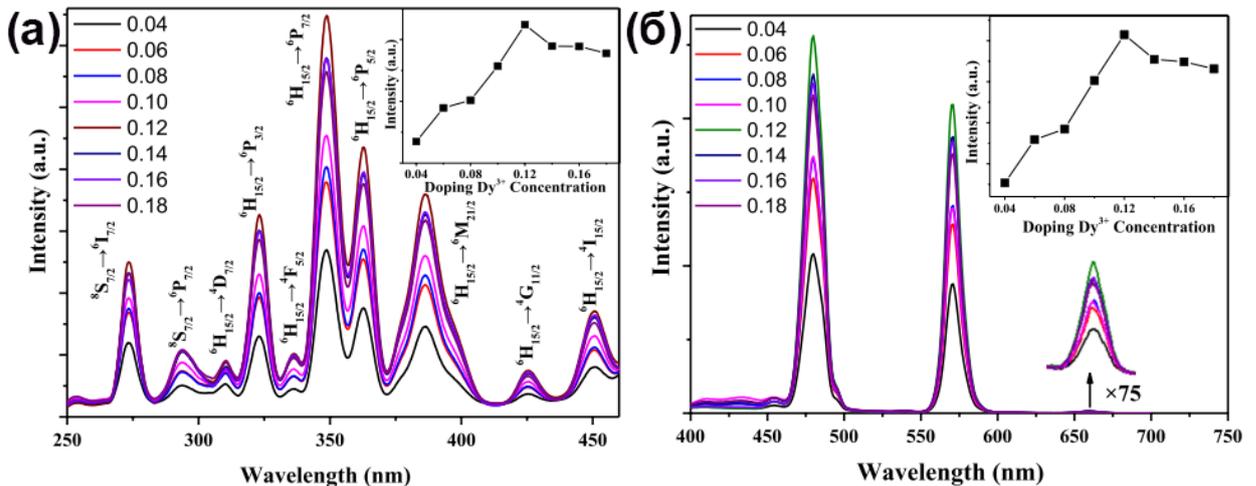


Рисунок 2.33. (а) Спектр возбуждения фотолюминесценции при  $\lambda_{em} = 570$  нм (вкладка показывает интегральную интенсивность основного перехода) и (б) спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении на  $\lambda_{ex} = 350$  нм (вкладка показывает интегральную интенсивность основного перехода) для  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$  [11].

Катион  $\text{Dy}^{3+}$  также может служить для определения степени искажения координационного окружения. Так фактор асимметрии, определяющийся как отношение интегральной интенсивности желтого перехода к синему:  $Y/B = I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2})/I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2})$  будет изменяться при изменении и кристаллохимического окружения, поскольку гиперчувствительный переход  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  сильно зависит именно от окружения [109]. Для  $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Dy}^{3+}$

зависимость фактора асимметрии от содержания  $Dy^{3+}$  показана на рисунке 2.34. Видно, что с увеличением содержания  $Dy^{3+}$  наблюдается рост  $Y/B$ , что, по-видимому, связано с ростом искажения координационного искажения в ввиду гетеровалентного замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Dy^{3+}$ . Интенсивность перехода в желтой области существенно выше, по сравнению с переходом в синей, поэтому значения фактора асимметрии изменяются в пределах 1.89 и 2.05, соответственно, что указывает на то, что катион  $Dy^{3+}$  занимает позиции без центра инверсии [49].

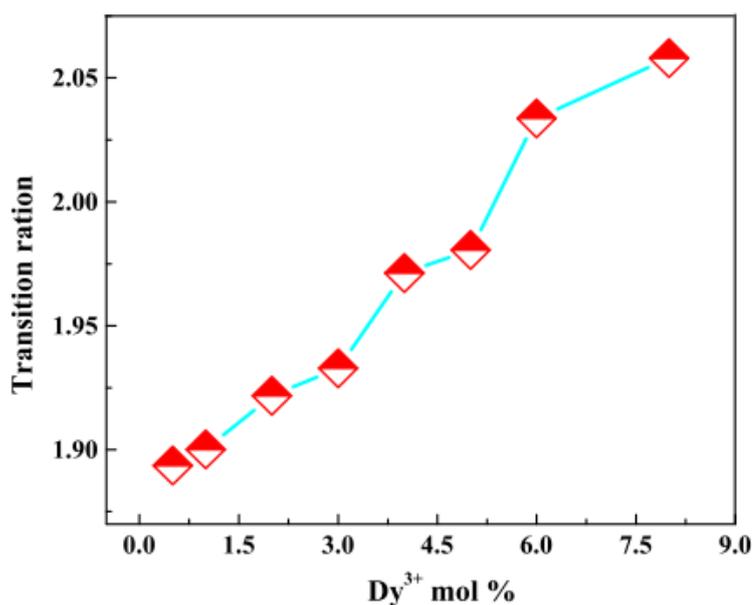


Рисунок 2.34. Зависимость  $Y/B$  от концентрации  $Dy^{3+}$  в  $Ca_{3-x}(PO_4)_2:xDy^{3+}$  при возбуждении на 350 нм.

Соединения в структурном типе витлокиит, допированные катионом  $Dy^{3+}$  имеют результирующее излучение в белой области цветовых координат, за счет существования переходов в желтом и синем спектральном диапазоне [110]. На рисунке 2.35 приводится сравнение с различными коммерческими белыми светодиодами. Спектр излучения фотолюминесценции для  $Dy$ -WLED, созданного из коммерческого чипа с люминофором  $Ca_8MgY_{0.85}La_{0.1}Dy_{0.05}(PO_4)_7$  (Рисунок 2.35а), отличается от коммерческих белых светодиодов, названными WLED1, WLED2, WLED3 и RGBLED (Рисунок 2.35б). Так WLED1 – WLED3 излучают почти во всем диапазоне видимого спектра, когда для RGBLED характерны три интенсивные полосы с

максимумами при 458, 532 и 643 нм. Но, именно значение цветовых CIE координат для созданного Dy-WLED попадают в белую область, в отличие от остальных.

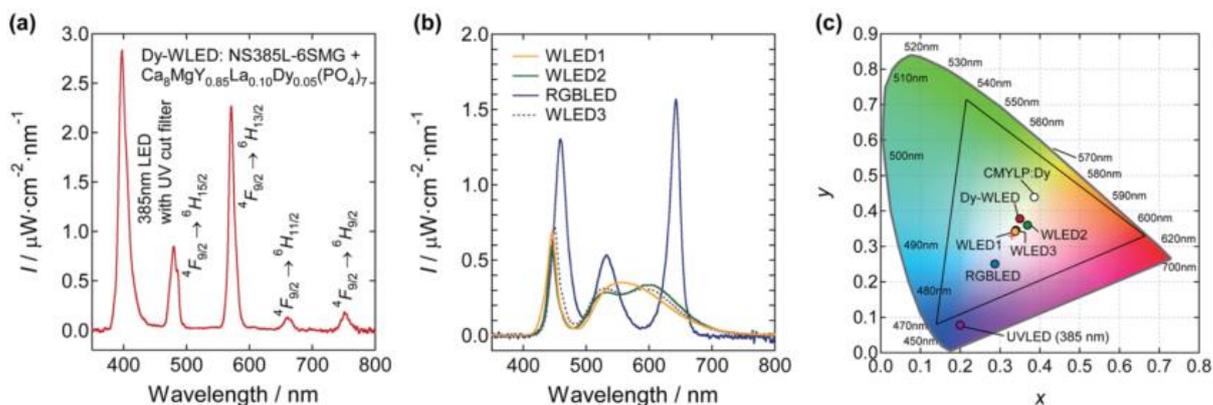


Рисунок 2.35. (a) Спектр излучения фотолюминесценции для созданного чипа Dy-WLED и (b) коммерческих LEDs (WLED1, WLED2, WLED3, и RGBLED); (c) CIE координаты для Dy-WLED, WLED1, WLED2, WLED3, RGBLED, and UVLED [110].

#### 2.6.3.4 Люминесцентные свойства со-допированных систем.

Совместное введение в структуру витлокита катионов-активаторов, обладающих люминесценцией в разных областях видимого спектра, способствует получению новых люминофоров [89].

В системе  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  [111] при возбуждении на 378 нм спектр излучения фотолюминесценции содержит переходы, отвечающие как катиону  $\text{Tb}^{3+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ . Для образца, не содержащего  $\text{Eu}^{3+}$ , на спектре фотолюминесценции (Рисунок 2.36а) присутствуют только характерные переходы для  $\text{Tb}^{3+}$ . С увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0.1$ ), помимо линий, отвечающих катиону  $\text{Tb}^{3+}$ , регистрируются переходы и для катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7$ , интенсивность переходов от катиона  $\text{Tb}^{3+}$  начинает уменьшаться, в то время как интенсивность переходов от катиона  $\text{Eu}^{3+}$  постепенно продолжает расти, что является результатом переноса энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, в системе  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , с варьированием концентрации катионов-активаторов, наблюдается перераспределение результирующего излучения,

что ведет к смещению CIE координат из зеленой области (0.331, 0.592) в красную (0.644, 0.352) (Рисунок 2.36б).

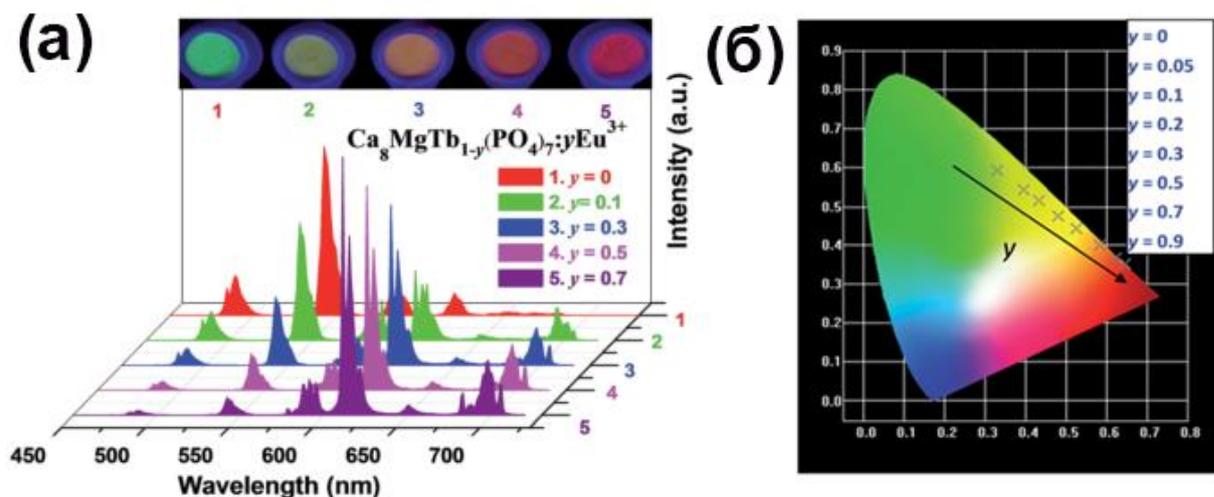


Рисунок 2.36. (а) Спектр фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) с фотографиями веществ и (б) цветовые координаты для  $\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Eu}^{3+}$ .

#### 2.6.4 Мёссбауэровская спектроскопия на $^{151}\text{Eu}$ в структурном типе витлокит.

Дополнительным методом, подтверждающим строение фосфатов в структурном типе витлокита является мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{151}\text{Eu}$  [87]. Полученные спектры для серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  (Рисунок 2.37 и Таблица 2.5) могут быть описаны тремя компонентами с одинаковой шириной (симметричные синглеты) и небольшим уширением от 1.60 до 2.01. Наибольший Синглет1 (~51%) для всех образцов с  $\delta$  от  $-1.09$  до  $-1.14$  мм/с соотносится с  $\text{Eu}^{3+}$  занимающим позицию M1. Дополнительные Синглет2 (~36%) и маленькой интенсивности Синглет3 (~13%) могут быть соотнесены с  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях M2 и M3. Такое поведение синглетов хорошо соотносится с рентгенографическими данными и рассчитанными заселенностями позиций в серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Так, заселенность позиций M1:M2:M3 составляет 48%:35%:18% для  $x = 0.12$  в соответствии с рентгенографическими данными и 52%:37%:11% в соответствии с мёссбауэровской спектроскопией. Значения являются схожими, учитывая инструментальную погрешность измерений [87].

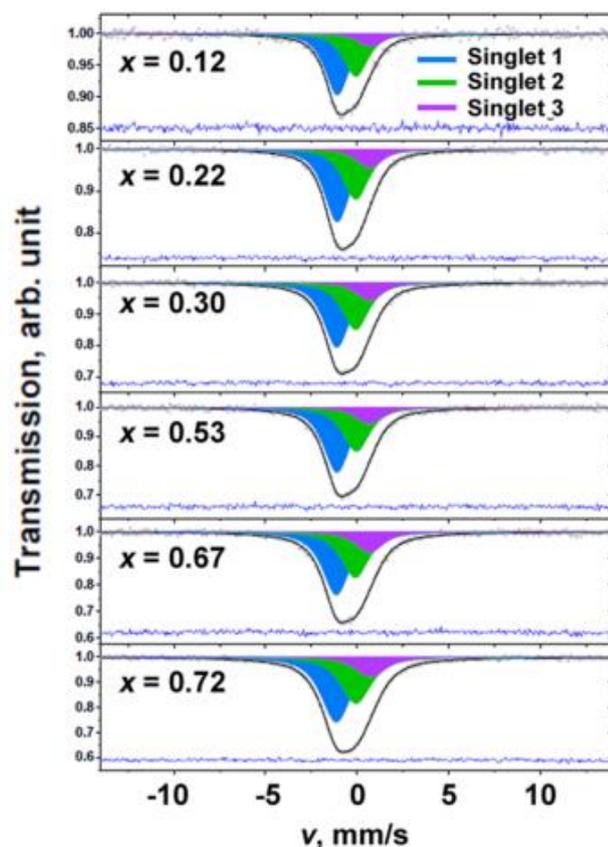


Рисунок 2.37. Мёссбауэровские спектры для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

Таблица 2.5. Параметры  $^{151}\text{Eu}$  мёссбауэровского спектра для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

$x$	Компоненты	$\delta \pm 0.02$ , мм/с	$A \pm 1$ , %	$G \pm 0.02$ , мм/с	$\text{Eu}^{3+}$ позиции	$\chi^2$
0.12	Singlet 1	-1.09	52	1.60	$M1$	1.089
	Singlet 2	-0.07	37	1.60	$M2$	
	Singlet 3	0.74	11	1.60	$M3$	
0.22	Singlet 1	-1.09	51	1.72	$M1$	1.029
	Singlet 2	-0.08	36	1.72	$M2$	
	Singlet 3	0.68	13	1.72	$M3$	
0.29	Singlet 1	-1.12	50	1.75	$M1$	1.185
	Singlet 2	-0.09	36	1.75	$M2$	
	Singlet 3	0.68	14	1.75	$M3$	
0.53	Singlet 1	-1.11	52	1.78	$M1$	1.055
	Singlet 2	-0.05	35	1.78	$M2$	
	Singlet 3	0.66	13	1.78	$M3$	
0.67	Singlet 1	-1.14	49	1.81	$M1$	1.083
	Singlet 2	-0.11	35	1.81	$M2$	
	Singlet 3	0.69	16	1.81	$M3$	
0.72	Singlet 1	-1.14	50	2.01	$M1$	1.101
	Singlet 2	-0.07	36	2.01	$M2$	
	Singlet 3	0.75	15	2.01	$M3$	

## 2.7 Выводы из обзора литературы и конкретизация задачи исследования.

Из обзора литературы, посвященного кристаллохимической структуре  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и свойствам соединений на его основе, следует, что на данный момент синтезировано и изучено множество соединений различного состава. Модификация катионного состава ведет к получению многофункциональных материалов, обладающих диэлектрическими, нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами. В настоящий момент публикуется большое число работ, посвященных соединениям перспективным в использовании в качестве красного люминофора, в том числе и в структурном семействе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , допированным  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако, большая часть работ посвящена изучению влияния катионов со-допантов (Sr, Pb, Cd, Cu), поэтому интересным представляется изучить совместное влияние катионов РЗЭ, а именно изовалентное замещение  $R^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , на люминесцентные, нелинейно-оптические свойства. Также известно, что изовалентное замещение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  на двухвалентный катион меньшего ионного радиуса ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки соединений со структурой  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Большая часть исследователей ошибочно определяет пр. гр. для ряда фосфатов, что существенно сказывается на интерпретации люминесцентных свойств подобных фаз. Это связано с фрагментарно изученным со-допированием катионов-активаторов РЗЭ, а также катионов со-допантов в соединениях со структурой  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Также следует отметить то, что не было исследований, посвященных изовалентным замещениям в катионной части, при котором происходит переход  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ , и предположений областей существования таких систем. Большая часть работ была посвящена именно соединениям на основании трикальцийфосфата, получаемых твердофазным методом, но интересным представляется изучить изоструктурные соединения в семействе витлокит, на основе стронция, а также проследить влияние метода синтеза на функциональные свойства, подобных работ на данный момент ещё не было проведено.

### 3 Экспериментальная часть

#### 3.1 Методы исследования

##### 3.1.1 Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ проводился по рентгенограммам, полученным на порошковом дифрактометре Thermo ARL X'TRA ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , геометрия Брегга-Брентано, детектор Peltier-cooled CCD) при комнатной температуре в интервале  $5\text{--}65^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Фазовый анализ проводили с использованием базы данных PDF2. Параметры элементарных ячеек уточняли методом Ле-Бэля (Le-Bail) с использованием программы Jana2006.

##### 3.1.2 Генерация второй оптической гармоники.

Измерения выполнялись на установке, в которой источником излучения является YAG:Nd-лазер Minilite-I ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ , частота повторения 4 импульса в секунду, длительность импульса 12 нс, съемка на отражение). Пиковая мощность падающего пучка на поверхность образца составляла около 0.1 МВт с пятном радиуса 1.5 мм. Измерения проводили по схеме на отражение.

##### 3.1.3 Спектрально-фотолюминесцентный анализ.

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции, а также кривые затухания были зарегистрированы при помощи флуоресцентного спектрометра Agilent Cary Eclipse с 75 кВ Хе лампой в качестве источника возбуждения (продолжительность пульса  $\tau = 2 \text{ мс}$ , частота пульса  $\nu = 80 \text{ Гц}$ ; РМТ Hamamatsu R298). Спектры фотолюминесценции для всех образцов измеряли в одинаковых условиях при комнатной температуре.

Значения квантового выхода, который определяется как отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных, измерялись на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments FS5, оснащенном модулем интегрирующей сферой SC-30 и фотоумножителем Hamamatsu R928. Все

измерения проводились при комнатной температуре с поправкой на чувствительность прибора.

#### 3.1.4 Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) проведены при помощи микроскопа Tescan VEGA3 с LaB<sub>6</sub> катодом. Фотографии СЭМ получены с использованием детектора вторичных электронов. Количественный элементный анализ проведен на том же микроскопе при помощи приставки энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

#### 3.1.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на воздухе на тепловом анализаторе SDT Q600 V8.1 Build 99 с термопарой Pt-Pt/Rh в диапазоне температур от 303 до 1473 К при скорости 5 К/мин в цикле нагрев/охлаждение.

#### 3.1.6 Мёссбауэровская спектроскопия.

Мёссбауэровские спектры на <sup>151</sup>Eu были получены на спектрометре MS1104Em. Геометрия движущейся выборки использовалась. В качестве источника  $\gamma$  излучения использовался изотоп <sup>151</sup>Sm. Все изомерные сдвиги ( $\delta$ ) проводятся относительно Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Экспериментальные данные обрабатывались симметричными синглетами с одинаковой шириной на полувысоте (G) используя линии Лоренца с использованием программного обеспечения *UnivemMS*.

#### 3.1.7 Лазерная дифракция.

Распределение размеров частиц определяли, используя CILAS 1180 Laser Diffraction Particle Size Analyser (CILAS, Orleans, France) в интервале от 0.04 до 2500

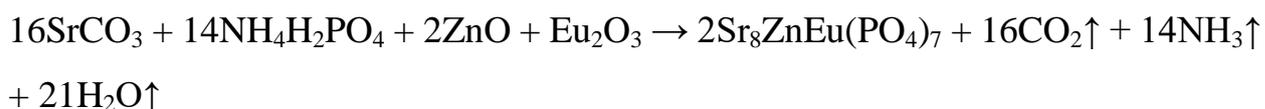
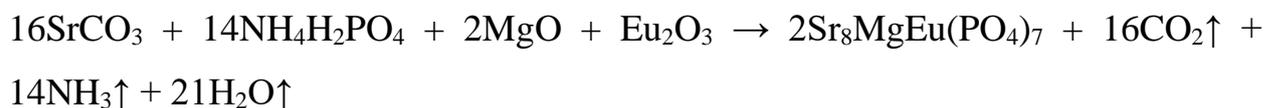
мм. Для измерений использовали изопропилово-водную суспензию. Все измерения проводили по шесть раз.

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

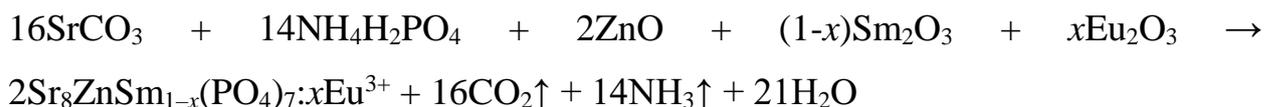
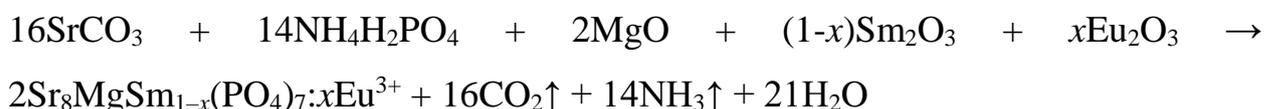
#### 3.2.1 Синтез $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Серия  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{SMSm}_{1-x}\text{Eu}_x$ ) и  $\text{Sr}_8\text{ZnSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{SZSm}_{1-x}\text{Eu}_x$ )  $0 \leq x \leq 1$  была получена тремя методами синтеза: гидротермальный (*ht*), золь-гель (*sg*) и твердофазный (*ss*). Исходные реагенты ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (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%)) были проверены методом РФА и не содержали примесных фаз.

Для твердофазного метода все исходные реагенты в стехиометрическом количестве перетирали в ступке с добавлением нескольких мл абсолютного этанола. Смесь помещали в корундовый тигель. Отжиг производился на воздухе посредством ступенчатого нагревания до 1173 К с выдерживанием при данной температуре 50 ч. Ниже представлена схема реакции для конечных составов:

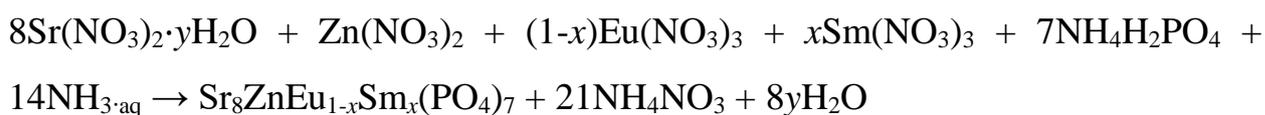
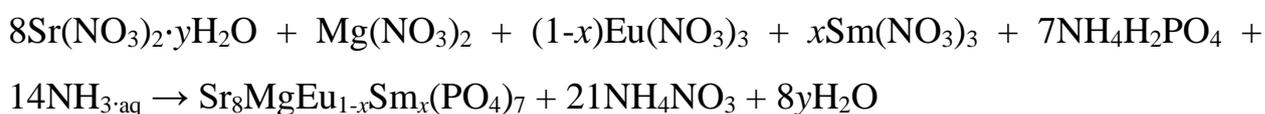


Для со-допированных систем:



При синтезе золь-гель методом все исходные реагенты были такими же. Прекурсоры растворяли в  $\text{HNO}_3$ (конц.) для формирования растворов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . К растворам

нитратов стронция, цинка и магния добавляли дистиллированную воду объемом 50 мл и растворы нитратов РЗЭ; такой же объем дистиллированной воды использовался, чтобы растворить  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Полученный раствор дигидрофосфата аммония по каплям добавляли к смеси нитратов. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке в течение 3 ч с добавлением лимонной кислоты для формирования прозрачного раствора. Раствор  $\text{NH}_3\cdot\text{aq}$  добавляли до достижения значения  $\text{pH} = 11.0$ . Полученный золь нагревали при температуре 353 К в течение 24 ч при постоянном помешивании для обеспечения условий формирования геля. Полученный гель высушивали при 573 К в течение 12 ч. Ниже представлены схемы реакций:



Продукты реакции выдерживали при 1173 К в течение 8 ч на воздухе для удаления  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , по реакции ниже:



После отжига образцы охлаждали до комнатной температуры. В результате синтеза получены порошки белого цвета.

Гидротермальный метод проводился в нержавеющей стальных автоклавах объемом 25 мл с тефлоновыми вкладышами. Реагенты аналитической чистоты  $\text{SrCO}_3$ ,  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в молярном соотношении  $8 : \frac{1}{4} : \frac{1}{2} : 7$  использовались в качестве исходных веществ. Вес шихты составил около 3 г. Полученную смесь добавляли в автоклав с 10 мл дистиллированной воды. Дополнительно 0.15 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) добавляли в реакционную смесь для достижения значений  $\text{pH}$  равным 5. Автоклав выдерживался при температуре 463 К в течение 4 дней и охлаждался

до комнатной температуры на воздухе. В результате реакции получен белый порошок под слоем жидкости. Порошок отфильтровали на вакуумном фильтре, промывали дистиллированной водой и, затем, абсолютным этанолом.

### 3.2.2 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ , полученным разными методами, приведены на рисунке 3.1. Образцы обозначали как *SMEu-ht*, *SMEu-sg*, *SMEu-ss* полученные гидротермальными, золь-гель и твердофазными методами, соответственно. Дифрактограммы сравнивали с ранее синтезированным  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 51-427) [91]. Все образцы были однофазными и изоструктурными  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (структурный тип  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Значения FWHM главного рефлекса (0 2 10) для *SMEu-ht* и *SMEu-sg* более уширены, по сравнению с *SMEu-ss* (Рисунок 3.1, вставка). Возможно, это связано с меньшим размером самих частиц и неравномерным распределением частиц по размерам для *SMEu-ht* и *SMEu-sg* в сравнении с образцом полученным твердофазным методом. Замещение  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) в *SMEu* и *SZEu*, соответственно, а также  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  в *SMSm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>* и *SZSm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>* не приводит к изменению дифрактограмм (Рисунок 3.2). Для Zn-содержащих фосфатов значение FWHM меньше по сравнению с Mg-допированными фосфатами. (Рисунок 3.2 вставка). Это может быть связано с лучшей кристаллизацией Zn-допированных фосфатов. Таким образом были получены непрерывные серии твердых растворов *SZSm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>* и *SMSm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>*.

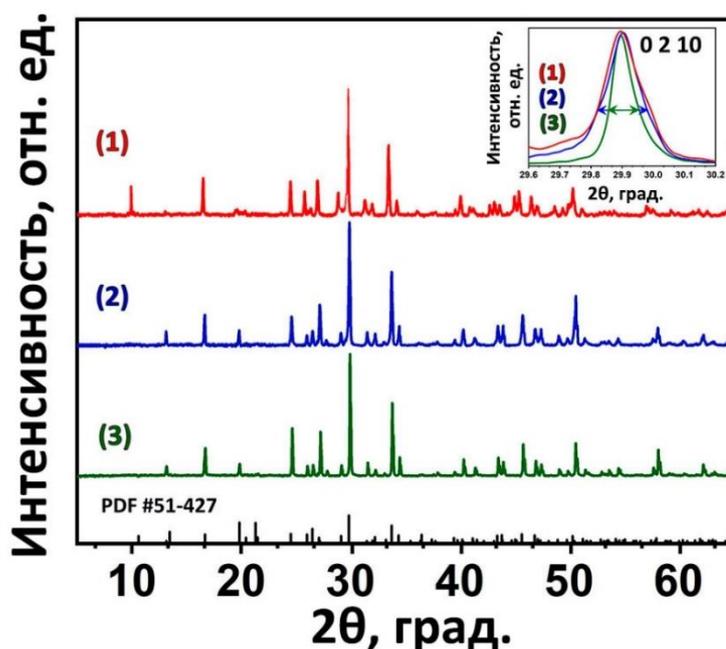


Рисунок 3.1. Дифрактограммы для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  полученного гидротермальным (1), золь-гель (2) и твердофазным (3) методами и Брегговские рефлексы  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 51-427); Вставка показывает уширение рефлекса (0 2 10) для гидротермального (1), золь-гель (2) и твердофазного (3) методов синтеза.

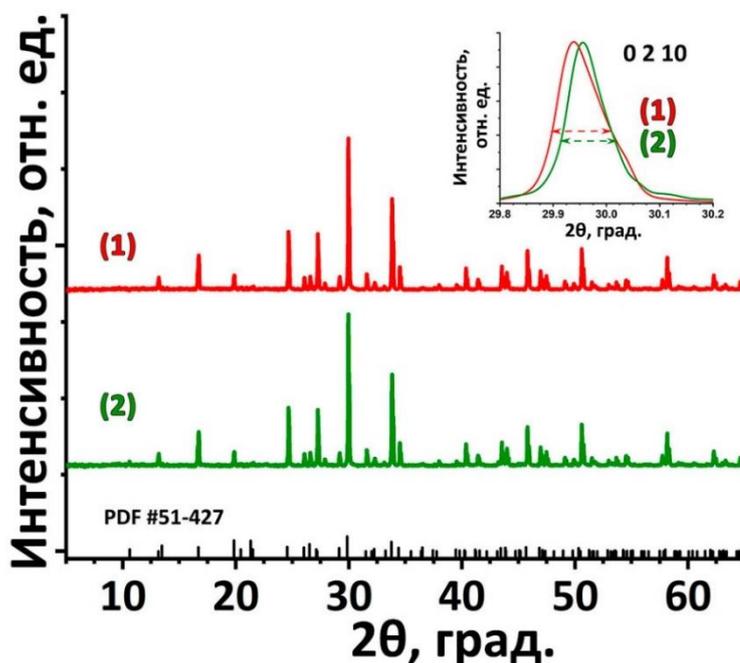


Рисунок 3.2. Дифрактограммы для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (2) полученными твердофазным методом и Брегговские отражения для  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  (ICSD по. 93870); Вставка показывает уширение рефлекса (0 2 10) для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (2).

Эффективность замещения между допируемым и замещаемым катионами можно оценить по разнице ионных радиусов ( $D_r$ ), которая должна быть меньше 30%. Этот параметр рассчитывается по следующей формуле:

$$D_r = \left| \frac{r_s - r_d}{r_s} \right| \times 100\%,$$

где  $r_s$  и  $r_d$  это ионные радиусы замещаемого и допируемого ионов, соответственно, с одинаковым КЧ. Расчеты  $D_r$  проведены с использованием ионных радиусов по Шеннону [27] (Таблица 3.1). Согласно получаемым результатам в структуре  $\text{Eu}^{3+}$  может замещать только катионы  $\text{Sr}^{2+}$  ( $D_r \approx 15\%$ ) и  $\text{Sm}^{3+}$  ( $D_r \approx 1\%$ ) в структуре. Для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  параметр  $D_r$  принимает значения равные 32% и 28%, соответственно. Полученные значения согласовываются с данными по заселенности кристаллографических позиций [30]. Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  занимают наименьшую октаэдрическую позицию  $M5$ , а катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  статистически распределены между позициями  $M1$ - $M3$ .

Таблица 3.1. Значения разницы ионных радиусов ( $D_r$ ) для  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ ).

	Радиус, Å / КЧ	$D_r, \%$				
		$\text{Sm}^{3+}$ 1.08 Å / 8	$\text{Sr}^{2+}$ 1.26 Å / 8	$\text{Sr}^{2+}$ 1.18 Å / 6	$\text{Mg}^{2+}$ 0.72 Å / 6	$\text{Zn}^{2+}$ 0.74 Å / 6
$\text{Eu}^{3+}$	1.07 Å / 8 [25]	1	15	–	–	–
	0.95 Å / 6 [25]	–	–	19	32	28

### 3.2.3 Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.

Таблица 3.2 показывает соотношение катионной части ( $\text{Sr} : M : \text{Sm} : \text{Eu}$ ) для полученного твердофазным методом  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 : x\text{Eu}^{3+}$ . Видно, что синтезированные составы имеют значения близкие к закладываемой стехиометрии, с поправкой на приборную погрешность. Схожие закономерности наблюдаются для других полученных составов (Приложение №1).

Таблица 3.2. Соотношение Sr : M : Sm : Eu в  $Sr_8MSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$ , полученным твердофазным методом для  $x = 0.2, 0.8$ .

$x$	$M$	Соотношение Sr : M : Sm : Eu
0.2	Zn	$8.03 \pm 0.21 : 0.98 \pm 0.03 : 0.81 \pm 0.03 : 0.19 \pm 0.05$
	Mg	$8.01 \pm 0.15 : 0.99 \pm 0.07 : 0.79 \pm 0.03 : 0.21 \pm 0.02$
0.8	Zn	$8.05 \pm 0.12 : 0.98 \pm 0.08 : 0.18 \pm 0.03 : 0.82 \pm 0.03$
	Mg	$8.09 \pm 0.19 : 1.03 \pm 0.10 : 0.19 \pm 0.09 : 0.81 \pm 0.06$

Распределение частиц по размерам и форма частиц являются важными характеристиками для веществ, полученных разными методами. Рисунок 3.3 показывает СЭМ изображения для SMEu, полученного гидротермальным, золь-гель и твердофазным методами. Фосфаты SMEu-sg обладают неравномерным распределением частиц по размерам. Поверхность его больших частиц неравномерна и покрыта вкраплениями мелких порошинок (Рисунок 3.3а). Такое формирование поверхности, по-видимому, связано с выделением большого числа газообразных продуктов в процессе синтеза ( $CO_2$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ ). Форма частиц SMEu-ss более равномерна, но без четкой огранки (Рисунок 3.3б). Форма частиц SMEu-ht характеризуется хорошей огранкой (Рисунок 3.3в). Однако, размер самих частиц существенно меньше, по сравнению с SMEu-ss (каждая примерно  $\sim 5$  мкм, Рисунок 3.4). После дополнительного отжига при 1373 К образцов SMEu-ht происходит укрупнение частиц, размер и форма частиц становятся похожими на SMEu-ss (Рисунок 3.3г, Рисунок 3.4).

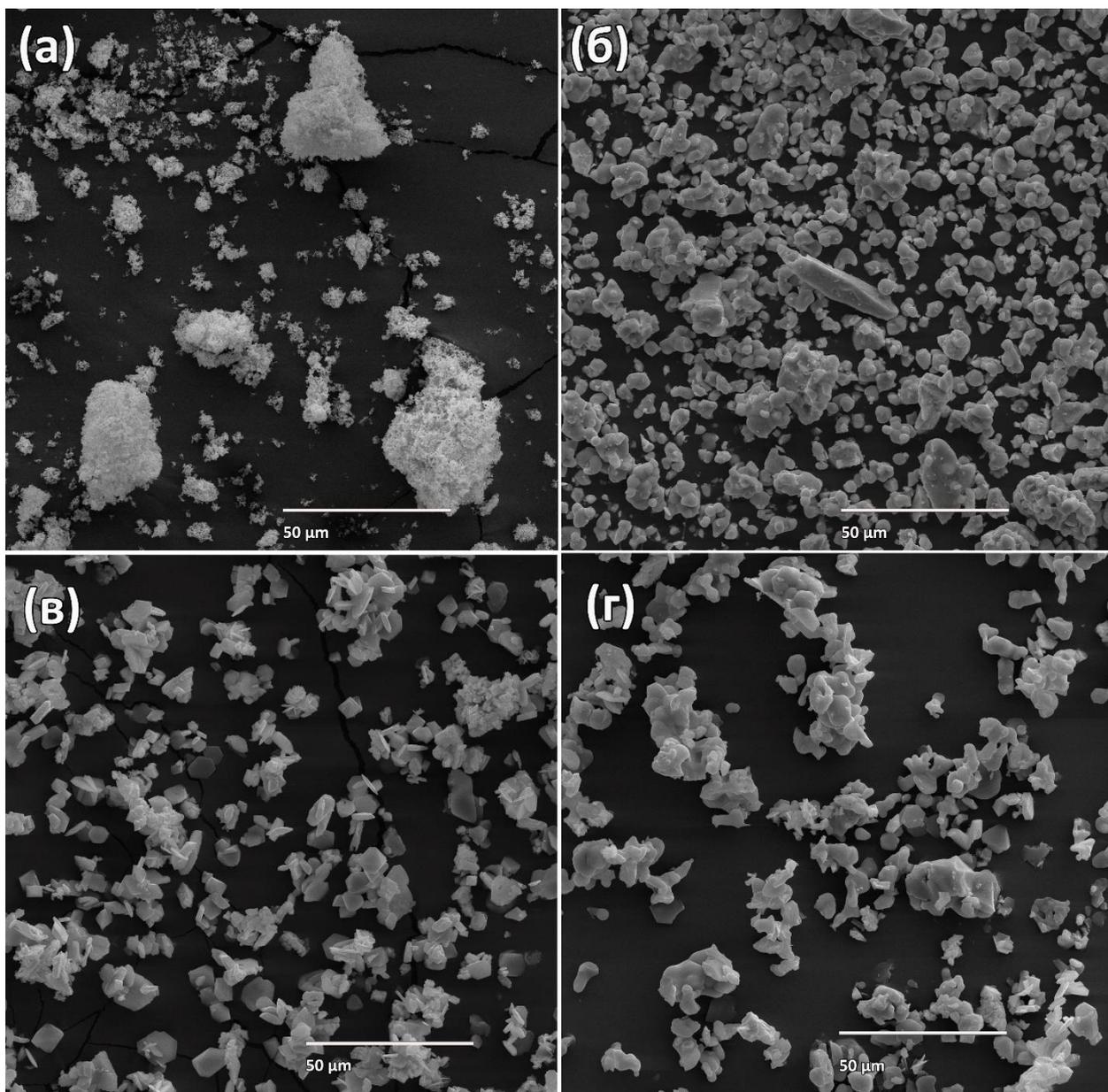


Рисунок 3.3. СЭМ изображения  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  синтезированного (а) золь-гель, (б) твердофазным и гидротермальным (в) методами, а также (г) гидротермальным методом с последующим отжигом при 1373 К.

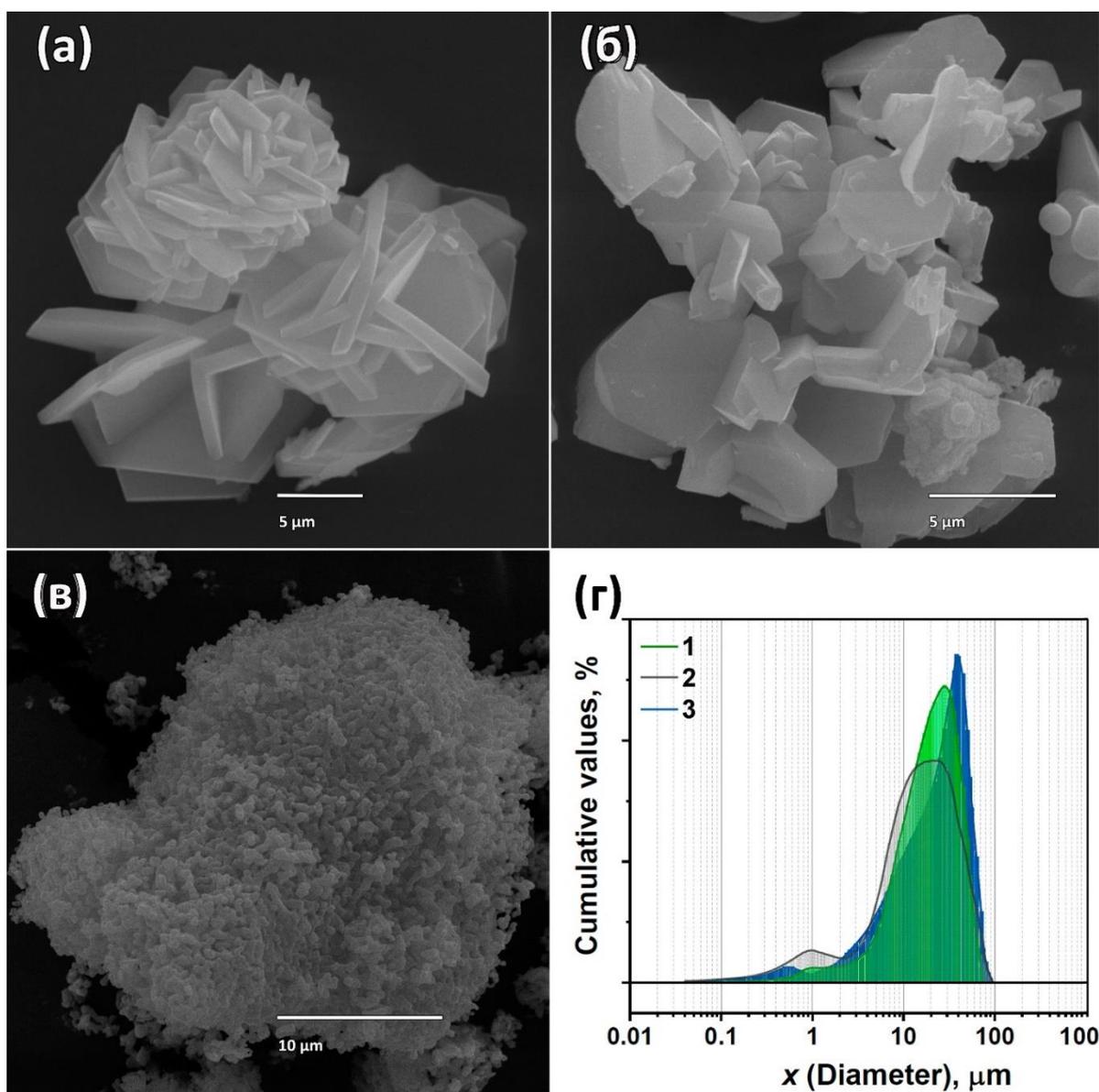


Рисунок 3.4. СЭМ изображения  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  синтезированного гидротермальным методом до (а) и после (б) дополнительной температурной обработки, золь-гель методом (в). Распределение частиц по размерам (г) для  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  полученным гидротермальным (1), золь-гель (2) и твердофазным (3) методами синтеза.

Люминофоры должны характеризоваться узким распределением частиц по размерам с преобладанием больших частиц [112, 113]. Распределение частиц по размерам для  $\text{SMEu-ss}$  хорошо соотносится с ранее полученными данными для фосфатов со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [3, 114, 115]. Образец  $\text{SMEu-ss}$  демонстрирует узкое распределение частиц по размерам в интервале от 10 до 100  $\mu\text{m}$  с максимумом при 40  $\mu\text{m}$ . Зерна для  $\text{SMEu-ss}$  состоят из однородных частиц (Рисунок 3.4). Для  $\text{SMEu-sg}$  наблюдается неравномерное

распределение в интервале от 0.1 до 100  $\mu\text{m}$  с большим содержанием маленьких частиц (менее 30  $\mu\text{m}$ ). Для *SMEu-ht* наблюдаются большие частицы по размеру, однако распределение частиц по размеру шире по сравнению с *SMEu-ss* (Рисунок 3.4).

СЭМ изображения для *SZEu* и *SMEu* показаны на рисунке 3.5. Для *SZEu* наблюдается равномерная форма зерен с хорошей поверхностью. (Рисунок 3.5а). В то время как для *SMEu* наблюдаются большое число агрегатов из маленьких частиц сферической формы (Рисунок 3.5б). Это хорошо сочетается с рентгеновскими данными для *Zn*-допированных фосфатов по сравнению с магниевыми аналогами. Таким образом,  $\text{Zn}^{2+}$ - допированные образцы имеют лучшую кристалличность.

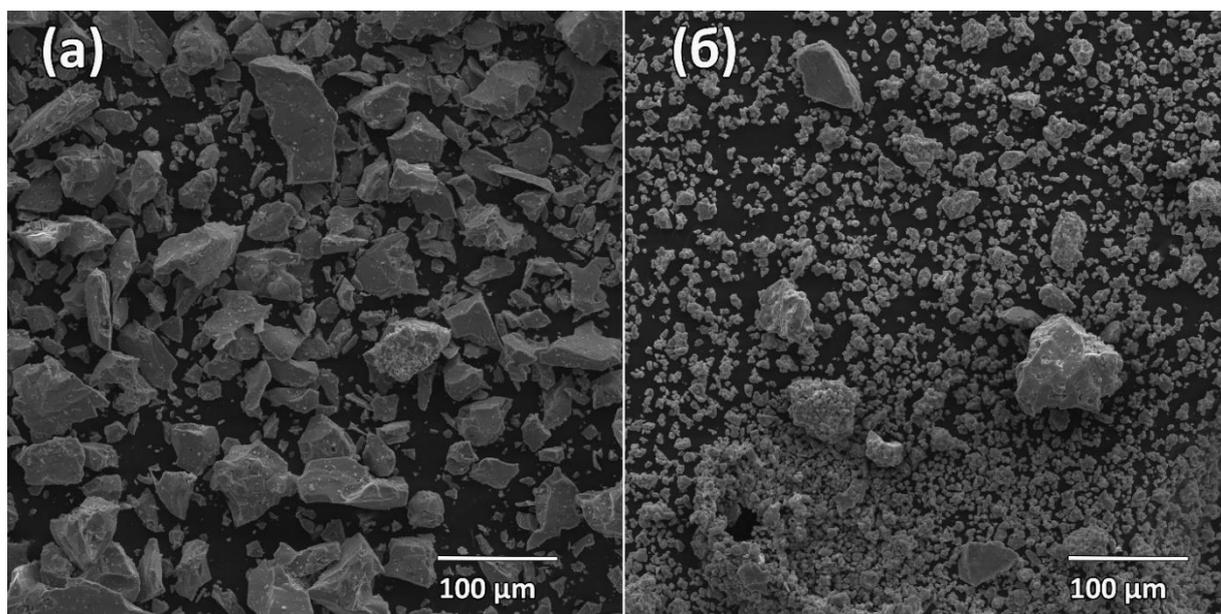


Рисунок 3.5. СЭМ изображение для  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (а) и  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (б) синтезированных твердофазным методом.

#### 3.2.4 Фотолюминесцентные свойства.

Рисунок 3.6 показывает спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции *SMEu* полученным разными методами. На спектре возбуждения наблюдаются: широкая линия, соотносящаяся с областью СТВ (с уровней  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ ), и стандартные переходы, соответствующие переходу с основного уровня  ${}^7\text{F}_0$  на возбужденные уровни катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Эти линии

находятся при 319 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$ ), 360 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 375 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_J$ ), 382 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ), 395 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 415 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ) и 464 нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ). На спектре излучения фотолюминесценции наблюдаются стандартные  $f-f$  переходы катиона  $Eu^{3+}$  с нижнего возбужденного уровня  ${}^5D_0$ . Линии наблюдаются при 579 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ), 593 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ), 615 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), 649 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ) и 696 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ). Метод синтеза оказывает сильное влияние на фотолюминесцентные свойства, а именно на общую интегральную интенсивность. Число и положение линий на спектрах, отвечающих  $4f-4f$  переходами катиона  $Eu^{3+}$ , не зависит от метода синтеза. Наибольшее значение интегральной интенсивности наблюдается для  $SMEu-ss$  по сравнению с  $SMEu-sg$  и  $SMEu-ht$  для всех синтезированных фосфатов. Интенсивность фотолюминесценции фосфатов, полученных золь-гель методом, является в 4 раза меньшей по сравнению с твердофазным методом. Наименьшая интенсивность наблюдается для  $SMEu-ht$ , что связано с наименьшим размером частиц в этом случае.

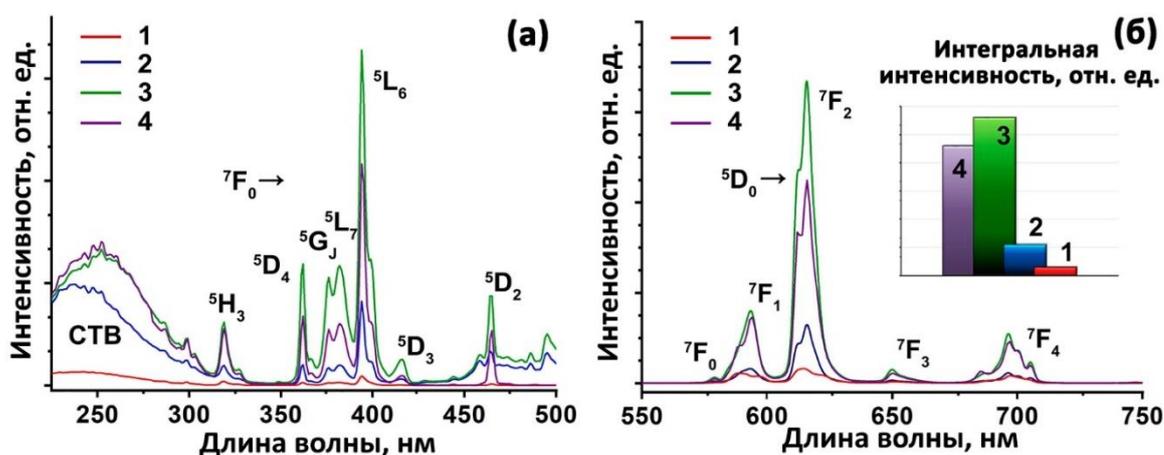


Рисунок 3.6. Спектры возбуждения (а)  $\lambda_{em} = 615$  нм и излучения (б)  $\lambda_{ex} = 395$  нм фотолюминесценции для  $Sr_8MgEu(PO_4)_7$  синтезированного гидротермальным (1), золь-гель (2), твердофазным (3), а также гидротермальным методом с последующим отжигом при 1373 К (4); На вставке показана интегральная интенсивность разных образцов.

Число и положение линий на спектрах фотолюминесценции также не зависит и от катионного состава, а именно присутствия в структуре  $Zn^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ . Наблюдаются стандартные внутрицентровые переходы с низшего

возбужденного уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$  ( $J = 0-4$ ). Метод синтеза заметно влияет на интенсивность люминесценции. Наибольшее значение интенсивности люминесценции зарегистрировано для  $SZEu-ss$ . Величины интегральной интенсивности для  $SMEu-ss$  являются близкими к  $SZEu-sg$  (Рисунок 3.7). Это может быть объяснено тем, что Zn-допированные фосфаты имеют большие размеры частиц и более однородную форму в сравнении с Mg-содержащими веществами. Фосфаты с большими размерами частиц обладают большей поверхностью для лучшего поглощения и меньшего отражения, и как результат, наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции [98]. В общем, большие размеры частиц эффективно уменьшают число дефектов и, как следствие, вероятность безызлучательных переходов, что улучшает люминесцентные характеристики. Такое поведение интенсивности люминесценции было зарегистрировано и на других классах неорганических люминофоров [116].

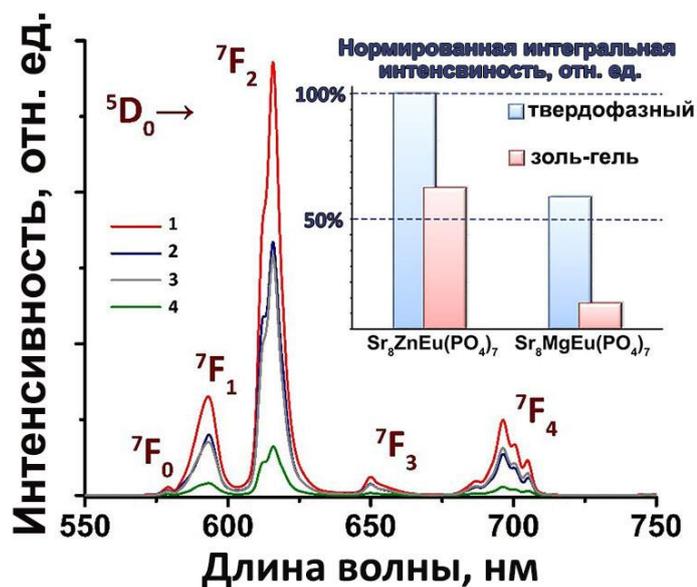


Рисунок 3.7. Спектры излучения фотолюминесценции  $Sr_8ZnEu(PO_4)_7$  полученным твердофазным (1) и золь-гель (2) методами, и  $Sr_8MgEu(PO_4)_7$  полученным твердофазным (3) и золь-гель (4) методами ( $\lambda_{ex} = 395$  нм).

Рисунок 3.8 показывает спектр излучения фотолюминесценции высокого спектрального разрешения для  $SZEu$  и  $SMEu$ . Показано, что интегральная интенсивность для Zn-содержащих фосфатов примерно в  $\sim 1.75$

раз выше чем для Mg-допированных. Все переходы разделены на Штарковские компоненты. Фактор асимметрии  $R/O = I(^5D_0 - ^7F_2)/I(^5D_0 - ^7F_1)$  составляет 3.72 для SMEu и 3.80 для SZEu. По сравнению с другими фосфатами из структурного семейства витлокита эти величины меньше чем у  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  ( $R/O = 4.23$ ) и  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  ( $R/O = 5.46$ ) (см. раздел 3.3). Это связано с формированием более высокой симметрии координационного полиэдра катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Sr}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$  чем у  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ .

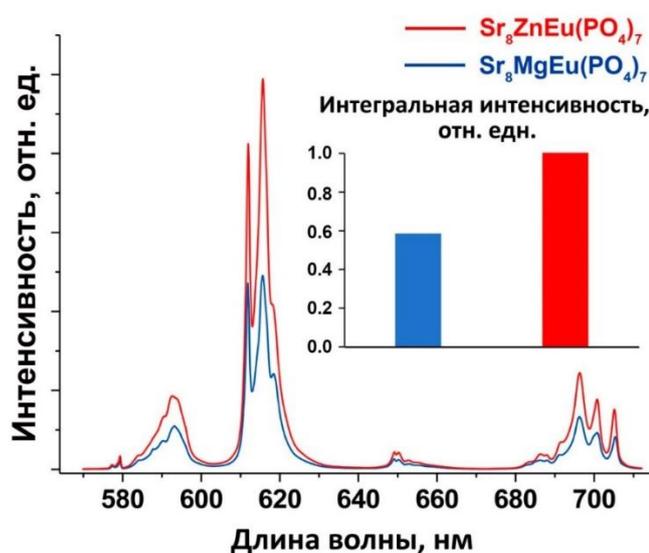


Рисунок 3.8. Спектр фотолюминесценции высокого спектрального разрешения для  $\text{Sr}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Sr}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  полученных твердофазным методом ( $\lambda_{ex} = 395$  нм).

Рисунок 3.9а показывает спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции для со-допированной серии  $\text{SMsm}_{1-x}\text{Eu}_x$  полученной твердофазным методом. Спектры возбуждения фотолюминесценции для  $\text{SMsm}$  и  $\text{SMEu}$ , зарегистрированные при  $\lambda_{em} = 600$  и  $615$  нм, соответственно, содержат основные переходы катионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Для смешанных фосфатов широкая полоса в интервале 250–300 нм соответствует СТВ с уровней  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ . Узкие линии в интервале 300 – 500 нм соотносятся с  $f-f$  переходам катионов РЗЭ. Спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при  $\lambda_{em} = 615$  нм содержат только переходы  $\text{Eu}^{3+}$ . На спектрах возбуждения, зарегистрированных при  $\lambda_{em} = 602$  нм, наблюдаются линии, отвечающие

переходам как  $\text{Sm}^{3+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ . Это указывает на существование процессов переноса энергии (ЕТ) по схеме  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

Спектры излучения для  $\text{SMSm}$  и  $\text{SMEu}$  содержат характерные переходы в интервале 550–750 нм. Для  $\text{Sm}^{3+}$  наблюдаются линии при 563, 600, 644 и 704 нм отвечающие переходам  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{J/2}$  ( $J = 5, 7, 9, 11$ ) этого катиона. Наибольшую интенсивность имеет линия при 600 нм отвечающая переходу  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$ . Результирующее излучение наблюдается в оранжевой области видимого спектра. Для  $\text{SMEu}$  типичные линии при 578, 594, 615, 650 и 697 нм наблюдаются на спектре излучения. Эти линии соответствуют переходам  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее интенсивная линия при 615 нм, соответствует электро-дипольному переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Результирующее излучение попадает в красную область видимого спектра. Спектры излучения для смешанной серии  $\text{SMSm}_{1-x}\text{Eu}_x$  содержат переходы, отвечающие катионам  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , при возбуждении на длинах волн, соответствующих переходам  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (395 нм) и  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$  (404 нм). Линии на спектрах являются уширенными из-за близости уровней  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Интенсивность при возбуждении на центрах  $\text{Sm}^{3+}$  существенно ниже чем при возбуждении на центрах  $\text{Eu}^{3+}$ .

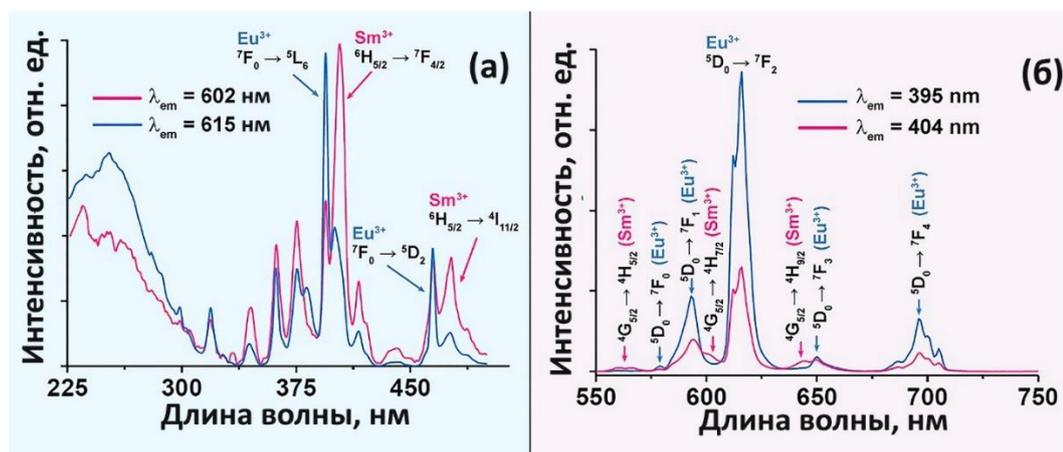


Рисунок 3.9. (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции для  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{0.5}(\text{PO}_4)_7:0.5\text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированные при  $\lambda_{em} = 602$  и  $615$  нм, (б) Спектры излучения фотолюминесценции для  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{0.5}(\text{PO}_4)_7:0.5\text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированные при  $\lambda_{ex} = 395$  и  $404$  нм.

### 3.2.5 Спектрально-кинетические зависимости.

Рисунок 3.10 показывает спектрально-кинетическую зависимость при комнатной температуре для перехода  $\text{Sm}^{3+}$  при возбуждении на  $\lambda_{ex} = 402$  нм и регистрации излучения при  $\lambda_{em} = 602$  нм. Полученные данные хорошо описываются как одно-экспонентной, так и двух-экспонентной функцией. Для описания была выбрана двух-экспонентная аппроксимация:

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2},$$

где  $I$  – интенсивность в момент времени  $t$ ,  $I_0$  – интенсивность в момент времени  $t = 0$ ,  $A_1$  и  $A_2$  это константы,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – характеристики времени затухания. Значения среднего времени жизни ( $\tau$ ) для  $\text{SMSm}_{1-x}\text{Eu}_x$  рассчитывалось по формуле:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Значения времени жизни перехода  $\text{Sm}^{3+}$  составили 0.519 мс ( $x = 0$ ), 0.502 мс ( $x = 0.25$ ), 0.495 мс ( $x = 0.5$ ) и 0.488 мс ( $x = 0.75$ ). Уменьшение данного параметра при увеличении содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  указывает на наличие процесса переноса энергии с уровней  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ .

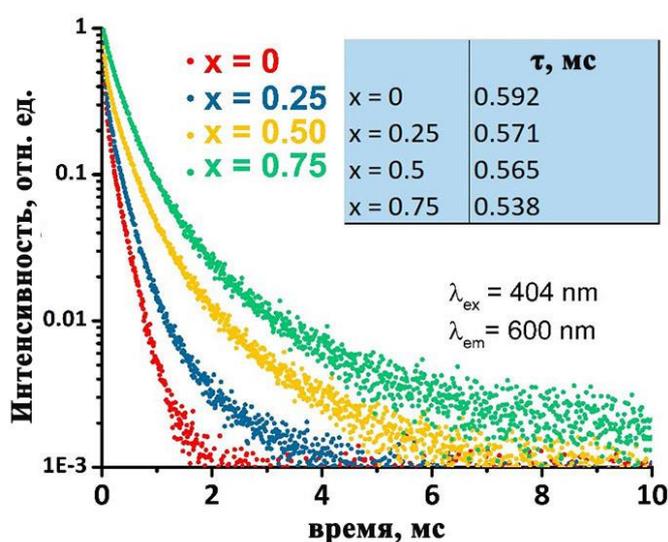


Рисунок 3.10. Кривые затухания для  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 402$  нм,  $\lambda_{em} = 602$  нм).

### 3.2.6 Цветовые характеристики.

Результаты расчета цветовых координат показывают, что для  $\text{SMSm}$  ( $\lambda_{ex} = 404 \text{ nm}$ ) CIE координаты наблюдаются в оранжевой области (Рисунок 3.11). При замещении  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 404 \text{ nm}$ ) наблюдается смещение в красную область. CIE координаты не зависят от метода синтеза.

Также был создан лабораторный прототип LED устройства на УФ чипе с возбуждением при  $\sim 395 \text{ nm}$  (Рисунок 3.11 вставка). Порошок  $\text{SMSm}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}$  был перемешан с эпоксидной смолой и отвердителем, затем смесь нанесена на УФ-чип. После высыхания чип был включен, наблюдалась красная люминесценция за счет переходов от катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ .

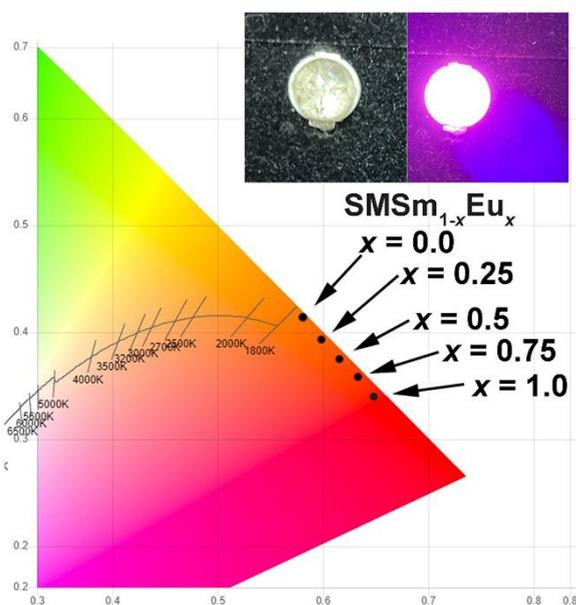


Рисунок 3.11. CIE координаты  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Вставка показывает полученное LED устройство на основе УФ чипа и  $\text{Sr}_8\text{MgSm}_{0.25}(\text{PO}_4)_7:0.75\text{Eu}^{3+}$  (в выключенном (слева) и включенном (справа) состояниях).

**Вывод по системе**  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ): Все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокиит. Установлено, что серия твердых растворов  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Спектры фотолюминесценции содержат характерные внутрицентровые  $f-f$  переходы катионов РЗЭ. Наибольшее значение общей интегральной интенсивности дает твердофазный метод

синтеза. Интенсивность фотолюминесценции у Zn-допированных составов выше по сравнению с Mg-содержащими фосфатами. Метод синтеза заметно влияет на интенсивность люминесценции. Вещества обладают интенсивной красной люминесценцией, при возбуждении близким УФ, что делает их перспективными для использования в качестве красных люминофоров.

### 3.3 Фосфаты $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ).

#### 3.3.1 Синтез $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ).

Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ; 99.99%). Все реактивы проверяли методом РФА и их рентгенограммы не содержали примесных фаз. Стехиометрические количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов и медленным охлаждением до комнатной температуры.

#### 3.3.2 Рентгенографические данные.

Рентгенограммы для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  показана на рисунке 3.12. Видно, что все дифракционные пики на рентгенограммах соответствуют ранее описанному фосфату  $\text{Ca}_8\text{MgSm}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 card no. 46-399), указывает на однофазность полученных фосфатов и их принадлежность к структурному типу витлокит. Базируясь на результатах измерений ГВГ можно заключить, что все фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  кристаллизуются в *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Для всей серии фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  регистрируется очень низкий сигнал ГВГ  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) < 0.05$  (Таблица 3.3) сопоставимый с уровнем фона. В тоже время для подобной серии  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  регистрируются сигналы ГВГ  $\sim 1$  единиц кварцевого эталона, что указывает на *нцс* пр. гр.  $R3c$ . Таким образом, замещение магния на кальций сопровождается изменением симметрии из *цс* на *нцс*. На вставке к рисунку 3.12 показан рефлекс  $(-1\ 2\ 0)$ ,

который смещается в сторону меньших углов при замещении катиона  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.08 \text{ \AA}$ ) на катион  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.07 \text{ \AA}$ ).

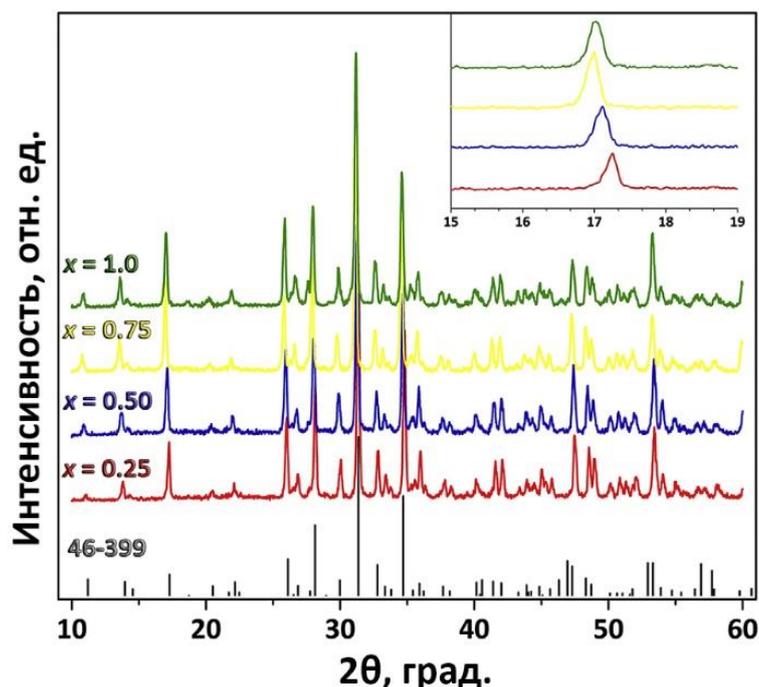


Рисунок 3.12. Фрагменты рентгенограмм  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  с Бреговскими рефлексами для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 46-399); На вставке показано смещение рефлекса (-1 2 0).

Таблица 3.3. Величина сигнала ГВГ в твердых растворах  $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ).

x	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	
	$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$
0	$0.01 \pm 0.01$	$1.02 \pm 0.1$
0.25	$0.02 \pm 0.01$	$1.05 \pm 0.1$
0.5	$0.02 \pm 0.01$	$1.01 \pm 0.1$
0.75	$0.03 \pm 0.01$	$1.02 \pm 0.1$
1.0	$0.01 \pm 0.01$	$1.04 \pm 0.1$

Таблица 3.4 показывает насколько соотношение катионной части ( $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{Sm} : \text{Eu}$ ) для синтезированного  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  совпадает с заложенной стехиометрией. Видно, что синтезированные соединения имеют значения близкие к закладываемой стехиометрии, с поправкой на приборную погрешность. Схожие закономерности наблюдаются для всех полученных твердых растворов (Приложение №1).

Таблица 3.4. Соотношение Ca : Mg : Sm : Eu в  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ , полученным твердофазным методом для  $x = 0.25, 0.75$ .

$x$	стехиометрия	Соотношение Ca : Mg : Sm : Eu
0.25	синтезированная	$8.04 \pm 0.09 : 0.96 \pm 0.03 : 0.78 \pm 0.03 : 0.28 \pm 0.05$
	заложенная	$8 : 1 : 0.75 : 0.25$
0.75	синтезированная	$8.05 \pm 0.12 : 0.98 \pm 0.08 : 0.23 \pm 0.03 : 0.77 \pm 0.03$
	заложенная	$8 : 1 : 0.25 : 0.75$

### 3.3.3 Фотолюминесцентные свойства.

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  показаны на рисунке 3.13. Спектр возбуждения ( $\lambda_{em} = 611$  нм) для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}(\text{PO}_4)_7:0.25\text{Eu}^{3+}$  содержит (Рисунок 3.13а): широкую полосу высокой интенсивности в интервале от 220 до 300 нм, соответствующую области СТВ по связям  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ , и характерные линии при 362, 378, 394 и 415 нм, соответствующие  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,4}$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  и  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  переходам катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Дополнительно на 365, 406, 448 и 472 нм наблюдаются переходы катиона  $\text{Sm}^{3+}$  с уровня  ${}^6\text{H}_{5/2}$  на  ${}^4\text{D}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{9/2}$ ,  ${}^5\text{P}_{5/2}$ , соответственно. Все линии являются уширенными за счет близости энергетических уровней двух катионов. Наличие линий, отвечающих обоим катионам, при измерении на длине волны излучения перехода  $\text{Eu}^{3+}$ , свидетельствует о наличии переноса энергии с катиона Sm на Eu. На спектре фотолюминесценции при возбуждении  $\lambda_{ex} = 395$  нм (Рисунок 3.13б) присутствуют  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) переходы  $\text{Eu}^{3+}$ . Характерные линии для  $\text{Sm}^{3+}$  не зарегистрированы ввиду их малой интенсивности, по сравнению с  $\text{Eu}^{3+}$ . Общая интегральная интенсивность люминесценции увеличивается с увеличением содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 3.13б вставка) до состава с  $x = 0.75$ . При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Eu}^{3+}$  роста интегральной интенсивности не наблюдается, что, по-видимому, связано с эффектом концентрационного тушения. Такое поведение интенсивности было зарегистрировано и для твердых растворов  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

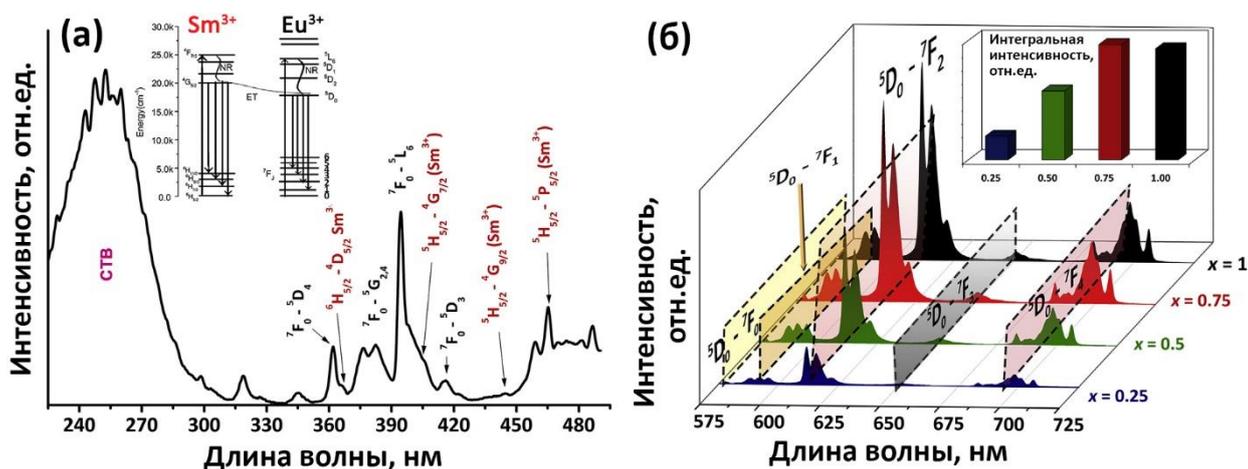


Рисунок 3.13. (а) Спектр возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{em} = 611$  нм) и (б) спектры излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 395$  нм)  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ .

Рисунок 3.14 показывает переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ , с максимумом при 579 нм, который описывается одной гауссовской компонентой. Это указывает на существование одной кристаллографической позиции для  $\text{Eu}^{3+}$ . Катионы РЗЭ занимают  $M1$  и  $M3$  позиции, вместе с кальцием. Данные позиции имеют схожие кристаллохимические характеристики, поэтому не разрешены на переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , зарегистрированном при малом разрешении. Такое перераспределение между кристаллографическими позициями в структуре наблюдается только в *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Таким образом общая симметрия кристаллической структуры не изменяется во всем твердом растворе.

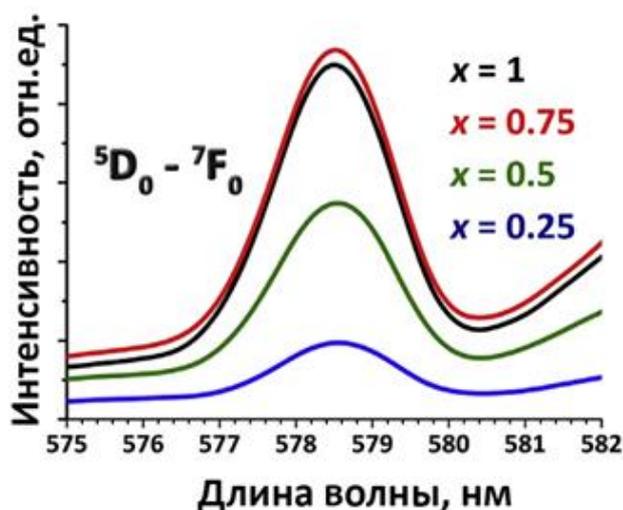


Рисунок 3.14. Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ .

На рисунке 3.15 показан переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  для  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ , который является «суперпозицией» двух линий, максимумы которого расположены при 577 и 579 нм. Сам переход описывается тремя гауссовыми компонентами, поскольку левый пик имеет несимметричное строение. Это указывает на существование трех неэквивалентных позиций катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре. Катионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают *M1*, *M2* и *M3* позиции [83], вместе с кальцием, такое перераспределение между позициями наблюдается только в *нцс* пр. гр. *R3c*. Таким образом симметрия кристаллической структуры в твердых растворах  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  не изменяется во всем интервале составов и пр. гр. может быть определена как *R3c*.

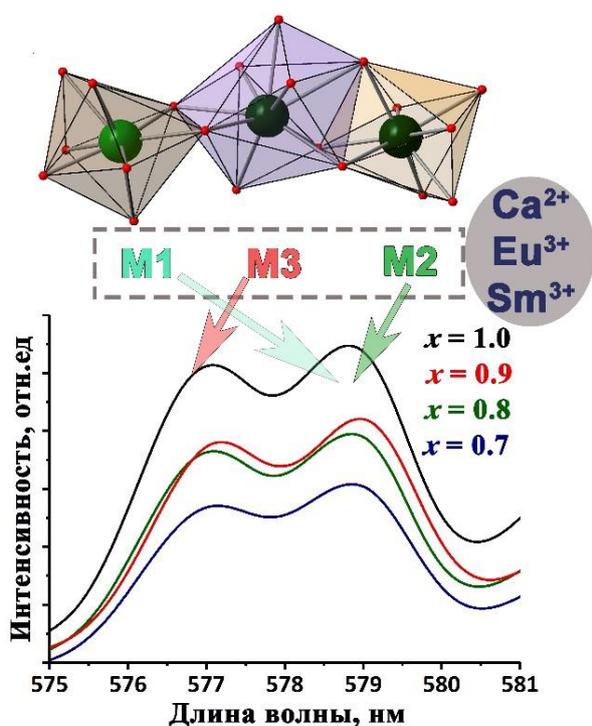


Рисунок 3.15. Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  для  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ , а так же распределение катионов по позициями.

### 3.3.4 Спектрально-кинетические зависимости.

Рисунок 3.16 показывает кинетику затухания для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении на 394 нм и регистрации на 616 нм. Эффективное время свечения рассчитывалось по формуле:

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

где  $I(t)$  это интенсивность в момент времени  $t$  с поправкой на фон, проинтегрирована в интервале  $0 < \tau < \tau_{\max}$ , где  $\tau_{\max} \gg \tau$  [117]. В соответствии с формулой выше рассчитанные эффективные времена жизни для состояния  $^5D_0$  уровня катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ ) составляют 1.297, 1.404, 1.541 и 1.643 мс. Наблюдается монотонный линейный рост значений при увеличении содержания  $\text{Eu}^{3+}$ , что может быть связано с переносом энергии между люминесцентными центрами  $\text{Eu}^{3+}$  [105, 118, 119]. Отклонение кинетик затухания фотолюминесценции от экспоненциальной зависимости для  $x = 0.25 - 0.75$ , указывают на существование процесса переноса энергии между  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

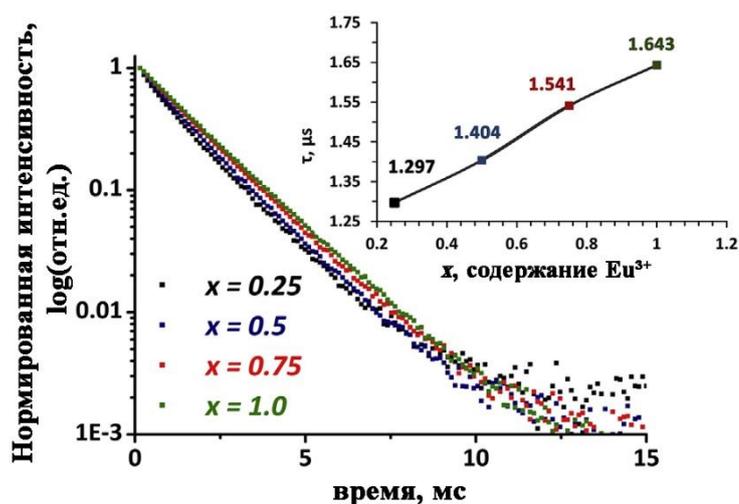


Рисунок 3.16. Кинетика затухания фотолюминесценции и эффективное время жизни в возбужденном состоянии для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ ).

### 3.3.5 Цветовые характеристики и квантовые выходы.

Для синтезированного фосфата  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}(\text{PO}_4)_7:0.25\text{Eu}^{3+}$  цветовые характеристики близки к красному стандарту NTSC (0.67; 0.33) и коммерческому люминофору  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (0.655; 0.345). Таким образом синтезируемые вещества представляют интерес для коммерческих красных люминофоров (Рисунок 3.17).

Важной характеристикой для красного люминофора является квантовый выход (QY). Значения QY для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  имеет высокое значение 49.5% и 48.9% для  $x = 0.75$  и  $1.0$ , соответственно. Полученные значения примерно в 1.6 раза выше, чем у коммерческого красного люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , для которого  $\text{QY} = 29.5\%$ . Такие высокие значения делают фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  потенциальными кандидатами в качестве красных люминофоров.

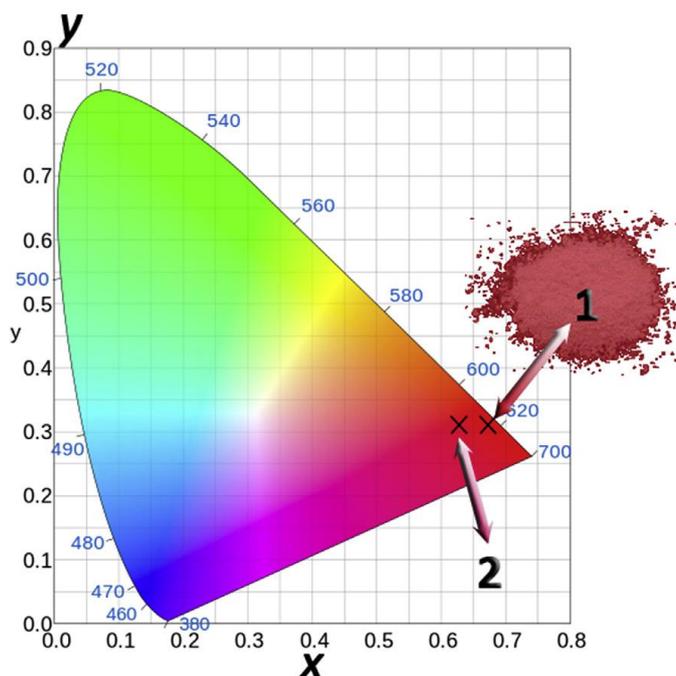


Рисунок 3.17. Цветовые координаты для  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.75}(\text{PO}_4)_7:0.25\text{Eu}^{3+}$  (1) и  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (2).

**Вывод по системе**  $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ): все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокиит. Установлено, что серия твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}c$ , а все фосфаты  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  в пр. гр.  $R3c$ . Спектры фотолюминесценции содержат характерные внутрицентровые  $f-f$  переходы катионов РЗЭ. Интенсивность фотолюминесценции у твердых растворов, кристаллизующихся в *цс* пр. гр., выше, чем у твердых растворов с полярной *нцс* пр. гр. Полученные фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  характеризуются высоким квантовым выходом и обладают интенсивной

красной люминесценцией, при возбуждении близким УФ, что делает их перспективными для использования в качестве красных люминофоров.

### 3.4 Фосфаты $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

#### 3.4.1 Синтез $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{MO}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ; 99.99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (99.99%). Все исходные реактивы проверяли методом РФА и их рентгенограммы не содержали примесных фаз. Стехиометрические количества исходных фаз перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой при 40 часов и медленно охлаждали до комнатной температуры. Заложённая стехиометрия подтверждена энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Приложение №1).

#### 3.4.2 Рентгенофазовый анализ

Все синтезированные фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , где  $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) являются однофазными и принадлежат структурному типу  $\beta$ -ТСП. Для  $\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  положение всех дифракционных рефлексов (Рисунок 3.18а) такое же как для  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 45-551) и  $\text{Ca}_8\text{MgTb}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 No. 48-1130). Параметры элементарной решетки для  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  линейно увеличиваются при замещении  $\text{Tb}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.04 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.07 \text{ \AA}$ ) (Рисунок 3.18б). изменение параметров элементарной ячейки наблюдается только при соблюдении правила Вегарда [90] и указывает на образование непрерывной серии твердых растворов.

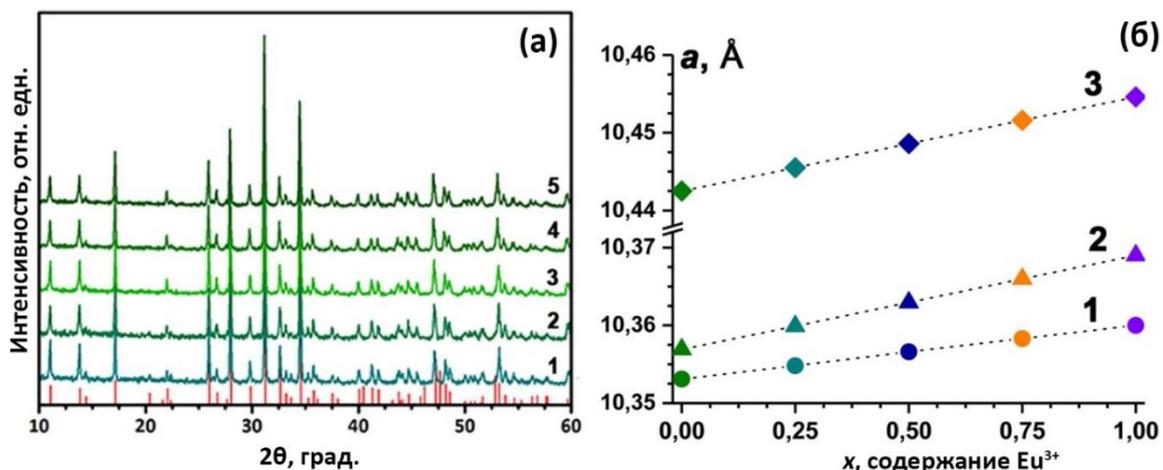


Рисунок 3.18. (а) Рентгенограмма для  $\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и Брегговские отражения для  $\text{Ca}_8\text{MgTb}(\text{PO}_4)_7$  (PDF-2, No. 48-1130); (б) параметр  $a$  элементарной ячейки для  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , где  $M = \text{Mg}^{2+}$  (1),  $\text{Zn}^{2+}$  (2),  $\text{Ca}^{2+}$  (3).

### 3.4.3 Нелинейно-оптические свойства.

В твердых растворах  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдался слабый сигнал ГВГ (Таблица 3.5). Наличие сигнал ГВГ свидетельствует об отсутствие центра симметрии у этих фаз. Поскольку крайние составы твердых растворов  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  ( $R = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) [46], то и промежуточные составы будут иметь аналогичную симметрию. Введение в структуру катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к исчезновению сигнала ГВГ, что свидетельствует о *ис* строении твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . На образование пр. гр. влияют только катионы заместители ( $\text{Mg}, \text{Zn}$ ), в то время как при замещении одного катиона РЗЭ другим наблюдается сохранение пр. гр. Таким образом, все фосфаты из серии  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуются в одной пр. гр.  $R\bar{3}c$ , а  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) в пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

Таблица 3.5. Значения сигнала ГВГ для  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

$x$	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$		
	$\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$
0	$0.50 \pm 0.05$	0	0
0.25	$0.60 \pm 0.06$	0	0
0.5	$0.70 \pm 0.07$	0	0
0.75	$0.50 \pm 0.05$	0	0
1.0	$0.60 \pm 0.06$	0	0

#### 3.4.4 Фотолюминесцентные свойства

На рисунке 3.19а показаны спектры фотолюминесценции  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Все спектры содержат характерные переходы для катиона  $\text{Tb}^{3+}$ . Для фосфата  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), при возбуждении на 377 нм присутствуют переходы, отвечающие как катиону  $\text{Tb}^{3+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 3.19б). Цинксодержащие вещества обладают наибольшей интенсивностью по сравнению с кальций и магний-допированными. Такое поведение может быть объяснено, по-видимому, большим искажением центров эмиссии. Подобное наблюдалось и в других  $\beta$ -ТСР матрицах. С другой стороны,  $\text{Zn}^{2+}$  имеет наибольшую электроотрицательность по сравнению с остальными ( $\chi = 1.0$  для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\chi = 1.2$  для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\chi = 1.6$  для  $\text{Zn}^{2+}$ ), что, возможно, приводит к увеличению интегральной интенсивности  $\text{Zn}^{2+}$ -содержащих веществ примерно на 15% по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ .

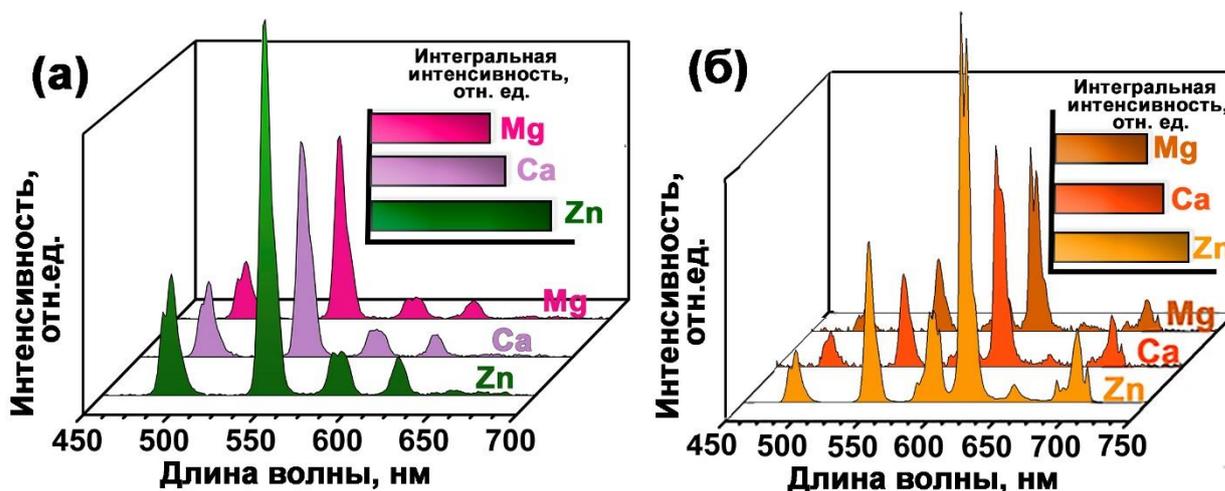


Рисунок 3.19. Спектры излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 377$  нм) для (а)  $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$  и (б)  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ).

Рисунок 3.20 показывает спектры возбуждения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Линии соответствующие электронным переходам катиона  $\text{Eu}^{3+}$  зарегистрированы при 615 нм для всех составов (Рисунок 3.20а для  $x = 0.5$  и 1). Широкая полоса с максимумом при 260 нм может быть связана с областью СТВ, которая соответствует переносу энергии с 2р уровней иона  $\text{O}^{2-}$  на 4f уровни катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Несколько узких линий отвечают внутрицентровым 4f-4f переходам катиона  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 3.20а) с 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) [10, 120]. Линии возбуждения при 340 нм (линия А), 351 нм (линия В) и 368 нм (линия С) (Рисунок 3.20а) соотносятся с возбуждением на катионе  $\text{Tb}^{3+}$ :  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_2, {}^5\text{D}_2, {}^5\text{L}_{10}$ , соответственно [23, 121-124]. Присутствие таких линий на спектре возбуждения катиона  $\text{Eu}^{3+}$  указывает на перенос энергии с  $\text{Tb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ .

При регистрации спектра возбуждения на длине волны 544 нм, отвечающей переходу катиона  $\text{Tb}^{3+}$ , наблюдаются  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  переходы (Рисунок 3.20б). В области 300 – 450 нм регистрируются узкие линии соответствующие 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),

$^5D_3$  (382 нм) катиона  $Tb^{3+}$  [12, 125, 126]. Дополнительные линии при 395-420 нм соответствуют переходам катиона  $Eu^{3+}$ .

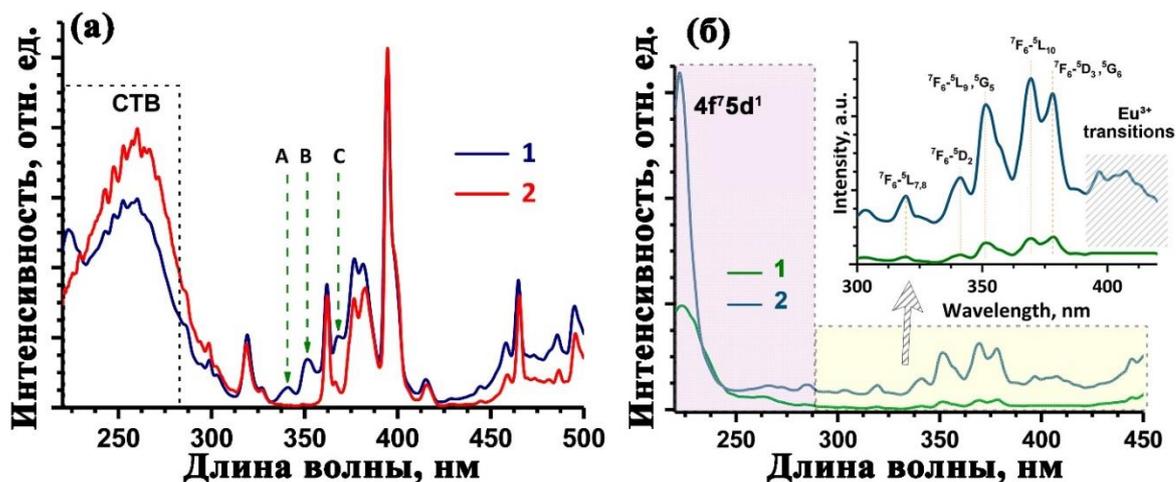


Рисунок 3.20. Спектры возбуждения фотолюминесценции для  $Ca_8ZnTb_{0.5}Eu_{0.5}(PO_4)_7$  (1) и  $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$  (2) (а)  $\lambda_{em} = 615$  нм; (б)  $\lambda_{em} = 544$  нм.

Зависимость интегральной интенсивности для переходов  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $Eu^{3+}$ ) и  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $Tb^{3+}$ ) для  $Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  показана на рисунке 3.21. Интенсивность люминесценции зависит от концентрации катионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ . С увеличением содержания катиона  $Eu^{3+}$  наблюдается рост интенсивности перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , в то время как интенсивность перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  уменьшается. Такое поведение в интенсивности люминесценции наблюдается так же и для фосфатов  $Ca_8MgTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ,  $Ca_9Tb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ . Все это объясняется переносом энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ .

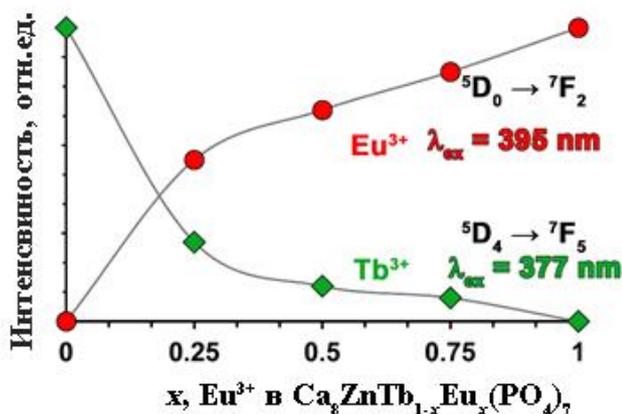


Рисунок 3.21. Зависимость интегральных интенсивностей линий с максимальной интенсивностью для переходов катиона  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в  $Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ .

В случае Zn-содержащих фаз изменение интегральной интенсивности зависит от искажения координационно окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Степень искажения координационных полиэдров может быть оценена факторами асимметрии  $R/O$  и  $G/B$  для  $\text{Ca}_8M\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8M\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ), соответственно (Таблица 3.6). При замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ ) происходит общее увеличение симметрии элементарной ячейки ( $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ ) и увеличивается искажение координационного полиэдра  $R^{3+}$ . В фосфатах  $\text{Ca}_8MR(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) наблюдается увеличение  $R/O$  и  $G/B$  в ряду  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Zn}$ , что указывает на увеличение искажения координационного окружения катиона-активатора. Наибольшее искажение в  $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$  может быть объяснено большей электроотрицательностью цинка, по сравнению с остальными катионами. Из-за этого наблюдается увеличение ковалентной составляющей между Zn-O, что приводит к более ионному характеру связи между P3Э и  $\text{O}^{2-}$ , приводящему к увеличению фотолюминесценции.

Таблица 3.6. Величины факторов асимметрии  $R/O$  и  $G/B$  для синтезированных фосфатов.

	$G/B$	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	$R3c$	$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	4.34	$R3c$
$\text{Ca}_8\text{MgTb}(\text{PO}_4)_7$	2.36	$R\bar{3}c$	$\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$	4.23	$R\bar{3}c$

Для люминофоров важной характеристикой является их температурная зависимость люминесценции. На рисунке 3.22 показана температурная зависимость спектров люминесценции для  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 377 \text{ нм}$ ). С увеличением температуры наблюдается температурное тушение люминесценции из-за увеличения безизлучательных переходов [127]. Интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  равномерно уменьшается, также, как и общая интегральная интенсивность и практически исчезает уже при 500 К. Подобная закономерность наблюдается и для всех фосфатов  $\text{Ca}_8M\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ).

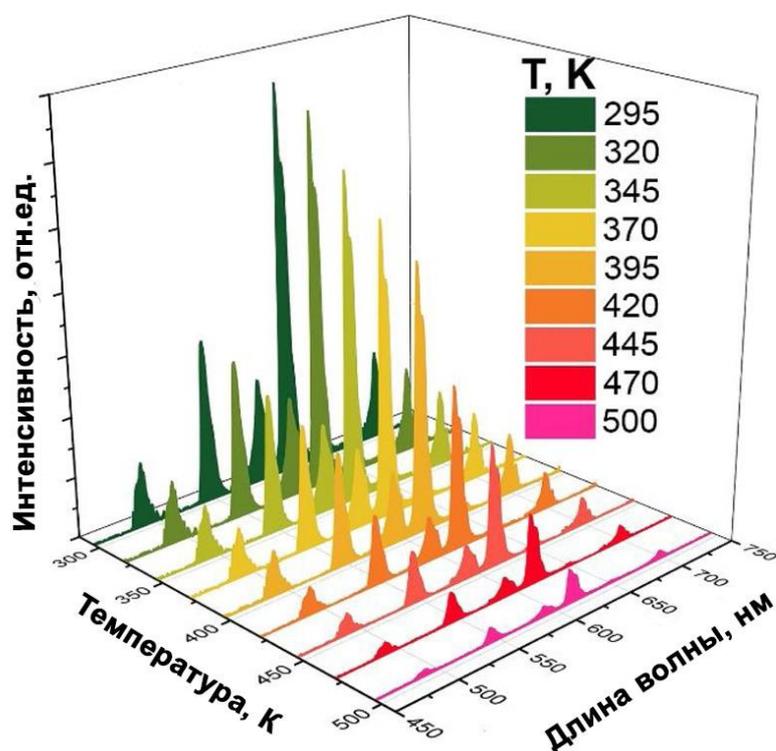


Рисунок 3.22. Температурная зависимость спектра излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 377$  нм).

### 3.4.5 Спектрально-кинетические зависимости

Рисунок 3.23а показывает кинетику затухания фотолюминесценции для синтезированных фаз при регистрации излучения на 544 нм, а возбуждении на 377 нм. Все зависимости хорошо описываются двухкомпонентной экспонентой:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2),$$

где  $I(t)$  интенсивность в момент времени  $t$ ,  $I_0$  в момент времени  $t = 0$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  коэффициенты времени жизни,  $A_1$  и  $A_2$  это константы. Среднее время жизни в возбужденном состоянии рассчитывалось по следующей формуле [23, 128]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Все факторы  $R^2$  выше 99%, что указывает на хорошее описание двух экспонентной функцией. Для  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$   $\tau$  параметры составляют 2.06 ( $\text{Mg}^{2+}$ ), 2.04 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) и 1.94 мс ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Следует отметить, среднее время

жизни не сильно зависит от двухвалентного катиона заместителя в  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

фосфатов  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кинетика затухания представлена на рисунке 3.23б. Изменение интенсивности люминесценции хорошо описывается двухкомпонентной экспонентой. С увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости. Такое поведение может быть объяснено существованием процесса переноса энергии с  $\text{Tb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ .

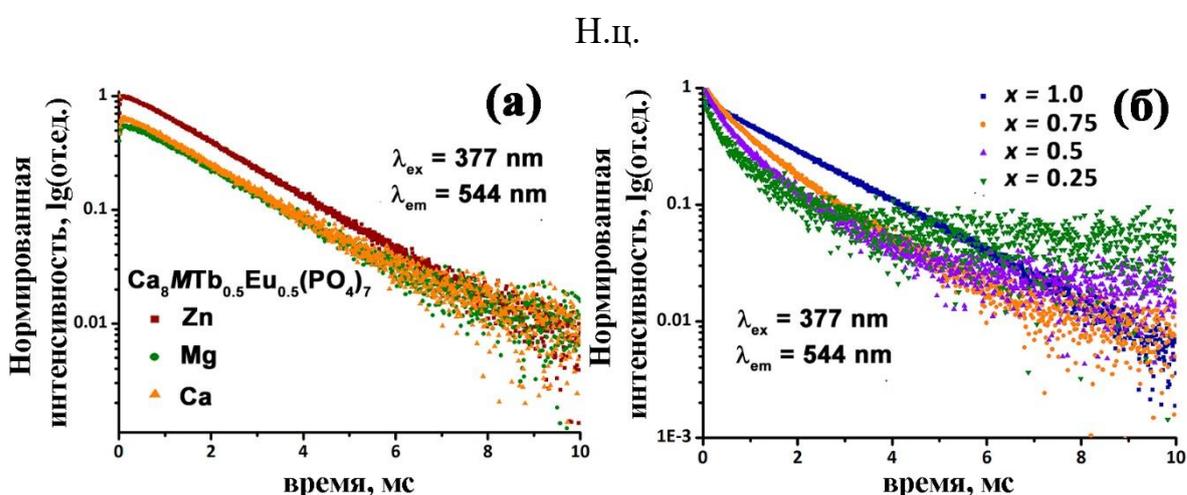


Рисунок 3.23. Кинетика затухания при комнатной температуре для перехода  $^5D_4 \text{Tb}^{3+}$  при регистрации эмиссии на 544 нм и возбуждении на 377 нм в (а)  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  и (б)  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

### 3.4.6 Цветовые характеристики

На цветовых координатах (Рисунок 3.24) для  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдается смещение из зеленой области (для  $\text{Tb}^{3+}$  допированных) через желто-оранжевую область в красную (для  $\text{Eu}^{3+}$  допированных) при увеличении содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Такое поведение может быть объяснено перераспределением интенсивностей переходов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , а также существованием процесса переноса энергии по схеме  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , что и приводит к изменению самого спектра фотолюминесценции и цветовых координат.

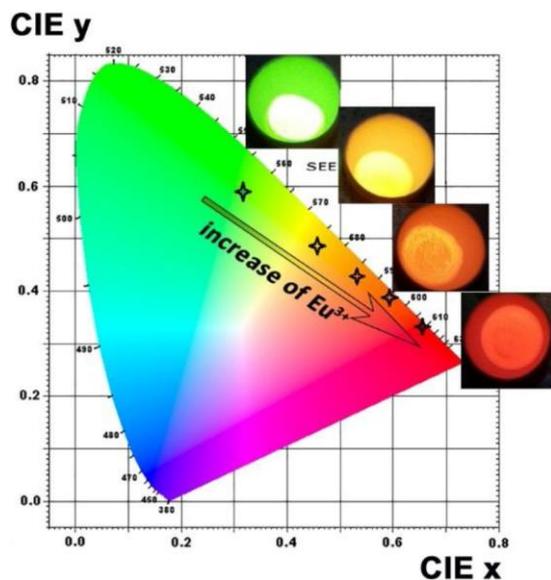


Рисунок 3.24. Цветовые координаты для фосфатов  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

**Вывод по системе**  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ): все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокит. Для твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) пр. гр. определяется как  $R\bar{3}c$ , в то время как для  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  пр. гр.  $R3c$ . Это подтверждается измерениями ГВГ. Так  $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) имеют величину сигнала близкой к уровню фона, что указывает на *цс* строение, в то время как  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  имеет сигнал около единицы, что указывает на *нцс* строение. Интегральная интенсивность для  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  примерно на 15% выше, чем у  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Это может быть объяснено большим искажением координационных полиэдров, при повышении общей симметрии. Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  обладают широким спектром цветовых координат, который изменяется от зеленой в красную область. Такое смещение связано с процессом энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.5 Фосфат $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ).<sup>1</sup>

#### 3.5.1 Синтез $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ).

Фосфаты  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%). Все реактивы не содержали примесных фаз, при проверке методом РФА. Стехиометрические количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов. Заложённая стехиометрия подтверждена энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Приложение №1). Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и измеренных значений содержания элементов.

#### 3.5.2 Рентгенофазовый анализ

Полученные дифрактограммы приведены на рисунке 3.25. Количество и положение рефлексов соответствует фосфату  $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 70-2065). Таким образом, синтезированные фосфаты являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе витлокита в области составов с  $0 \leq x \leq 1$ . Твердые растворы  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуется в полярной пр. гр.  $R\bar{3}c$ , в то время как  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  характеризуется неполярной пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Этот вывод сделан на основе анализа величины сигнала второй гармоники, которые для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  составляли  $\approx 1-1.5$  единиц кварцевого эталона, а для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  отсутствовали. Рассчитанные параметры элементарной ячейки (Таблица 3.7) для твердого раствора  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  существенно меньше по сравнению с

---

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора: 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  $\text{Eu}^{3+}$  // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55, № 8. — С. 859–864.

$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , что связано с замещением катиона  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.00 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Mg}^{2+}$  с меньшим радиусом ( $r_{\text{VIII}} = 0.89 \text{ \AA}$ ) [27]. В фосфатах  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  параметры элементарных ячеек меняются линейно, что указывает на образование твердых растворов в обеих сериях составов.

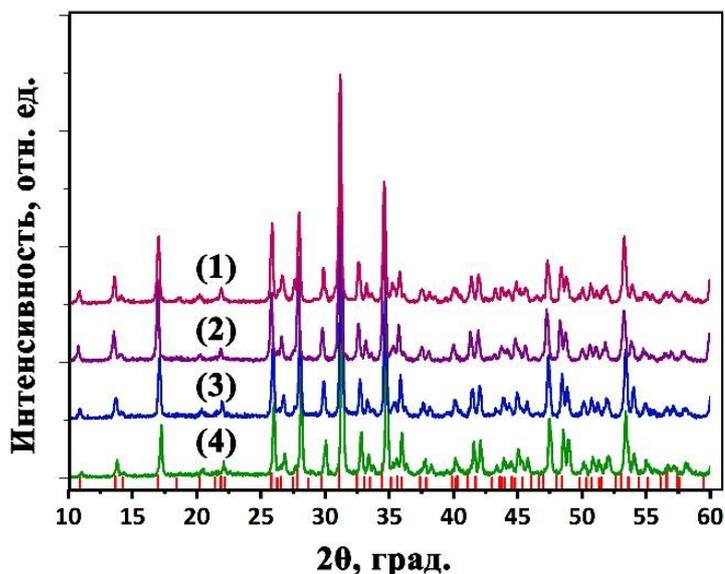


Рисунок 3.25. Дифрактограммы для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.75$  (1),  $1.00$  (2))  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.75$  (3),  $1.00$  (4)). Штрих дифрактограмма приведена для  $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 70-2065).

Таблица 3.7. Параметры элементарных ячеек для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

$x$	$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$			$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$		
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
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)

### 3.5.3 Фотолюминесцентные свойства.

Спектры возбуждения фотолюминесценции при  $\lambda_{em} = 615 \text{ нм}$  для систем  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  представлены на рисунке 3.26а. Широкая область излучения в интервале 220–300 нм соответствует полосе

СТВ, которая обусловлена электронным переходом от кислорода на уровни  $4f$  катионов РЗЭ, в данном случае, по связям  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$  и  $\text{Gd}^{3+} - \text{O}^{2-}$ . Серия линий при 362, 378, 394, и 415 нм отвечают электронным 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  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры фотолюминесценции для синтезированных твердых растворов, зарегистрированы при  $\lambda_{ex} = 395$  нм (Рисунок 3.26б). Для твердых растворов  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x > 0$ ) на спектрах присутствуют характерные линии в красной области видимого спектра при 580, 590, 615, 650 и 695 нм, которые соотносятся с внутрицентровыми переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , соответственно. Доминирующий пик наблюдается при 615 нм для электро-дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

На графиках интегральной интенсивности ( $I_{int}$ ) наблюдается рост с увеличением содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  (Рисунок 3.26б вкладка).  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  демонстрирует монотонное увеличение  $I_{int}$ , в то время как  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  характеризуется максимумом при  $x = 0.75$ . По видимому, при большей концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается процесс концентрационного тушения люминесценции, за счет сокращения расстояний между центрами свечения, вследствие уменьшения размеров элементарной ячейки (Таблица 3.7) или образования фрагментов структуры с близким расположением катионов европия в позициях структуры.

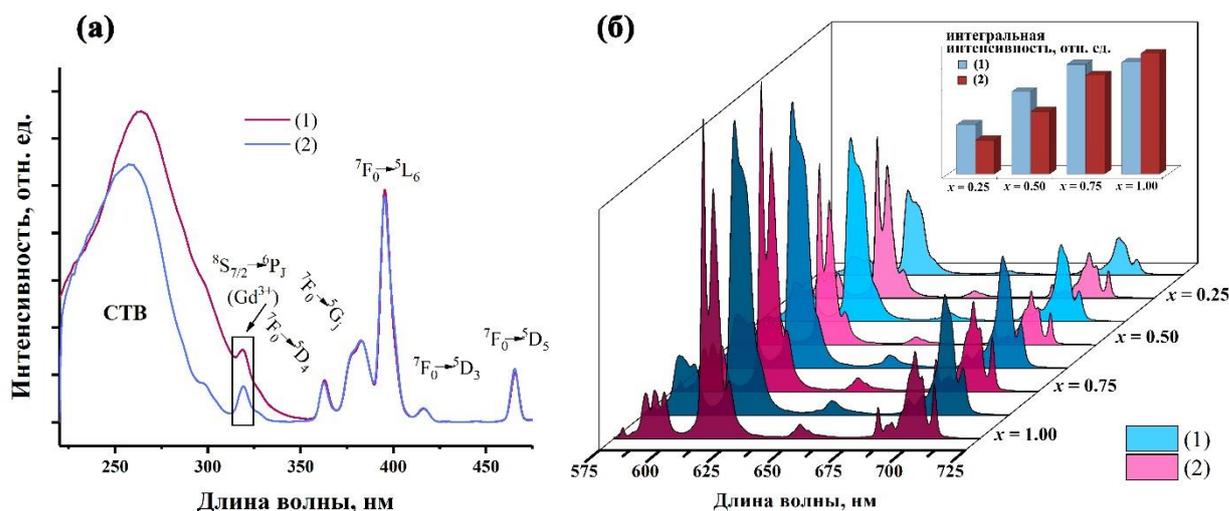


Рисунок 3.26. (а) Спектр возбуждения люминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{PO}_4)_7$  (2)  $\lambda_{em} = 615$  нм; (б) Спектры фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (2)  $\lambda_{ex} = 395$  нм.

Для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  значения  $R/O$  (Рисунок 3.27а) меньше по сравнению с  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , что говорит о меньшем искажении координационных полиэдров. Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  показывает число неэквивалентных позиций для катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре (Рисунок 3.27б). Для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдаются 3 пика: *первых два*, смещены в более длинноволновую область (579-579.5 нм) – не симметричны – «суперпозиция» переходов катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , располагающихся статистически в позициях  $M1$  и  $M2$ ; *второй* (577 нм) – отвечает переходу в позиции  $M3$  как и  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  [83]. Для всей серии  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдаются две линии в области 579-579.5 нм. В связи с тем, что позиция  $M2$  при образовании ц.с. становится эквивалентной позиции  $M1$ , то она не вносит вклад в переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и для этих позиций должен наблюдаться один пик в области 579-579.5 нм. Однако, в спектре наблюдаются два пика при 579 нм и 579.5 нм. Появление двух пиков связано с тем, что в *цс* структурах катионы в позиции  $M3$  немного смещены из центра симметрии и занимают две позиции  $M3_1$  и  $M3_2$ , которые мало отличаются друг от друга и практически имеют *цс* окружение. Для  $\text{Eu}^{3+}$  в *цс* полиэдре не может проявляться переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ . В тоже время в *цс* структуре реализуется два окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции  $M1$ , а

именно  $M1-M3_1$  и  $M1-M3_2$ . По этой причине в области 579-579.5 нм наблюдается два пика.

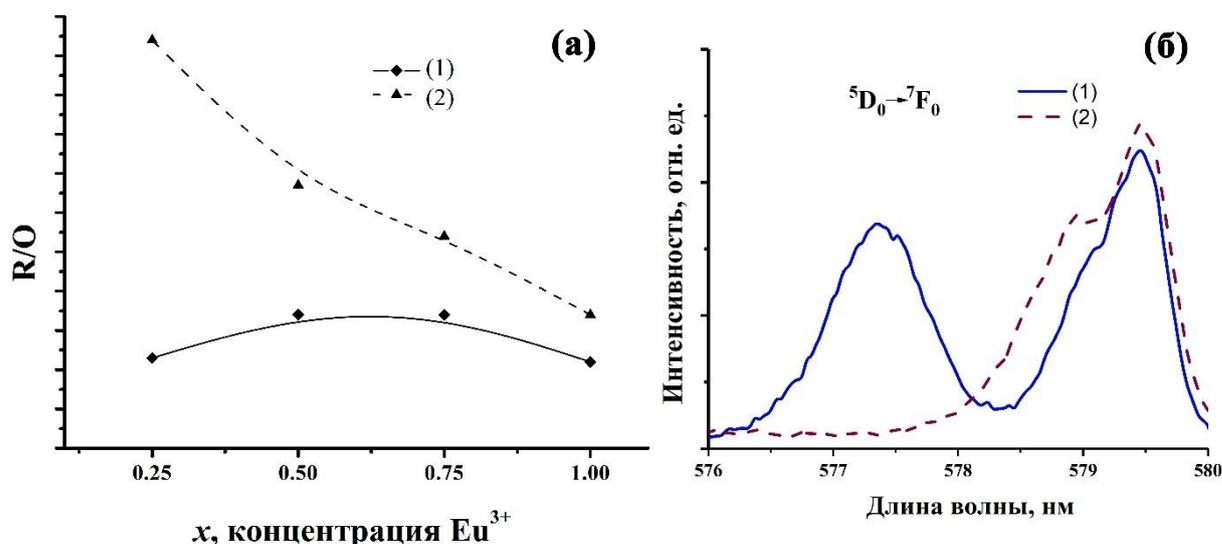


Рисунок 3.27. (а) Коэффициент асимметрии ( $R/O$ ) для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (2); (б) Переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (1) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  (2)  $x = 0.75$ .

### 3.5.4 Спектрально-кинетические зависимости.

Времена жизни в возбужденном состоянии рассчитаны с помощью кривых затухания по формуле:

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

где  $I(t)$  интенсивность люминесценции в момент времени  $t$ , интегралы берутся в интервале  $0 < t < t_{\max}$ , причем  $t_{\max} \gg \tau$  [117].

На рисунке 3.28 представлены данные для твердых растворов при  $x = 0.75$ . Для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  времена жизни при  $\lambda_{ex} = 260$  нм и 395 нм составляют  $\tau = 1.804$  мс и  $\tau = 1.608$  мс, соответственно, в то время как для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ :  $\tau = 1.682$  и  $\tau = 1.580$  мс. При  $\lambda_{ex} = 260$  нм большие значения  $\tau$  связаны с процессами переноса энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  и, указывают на эффективный процесс передачи энергии, по сравнению с парой  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  в ранее изученных  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  фосфатах.

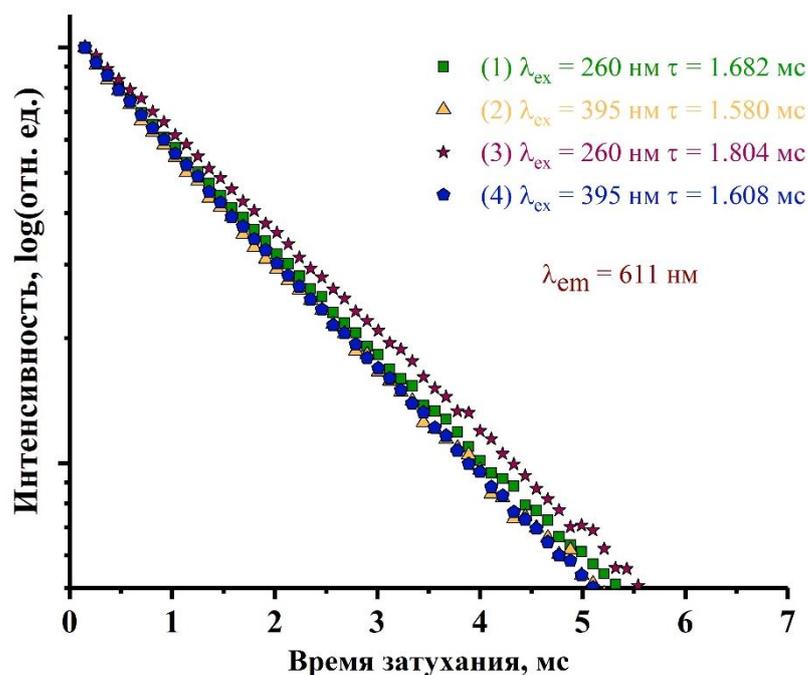


Рисунок 3.28. Кривые затухания люминесценции  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$  (1–2) и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$  (3–4).

### 3.5.5 Цветовые характеристики, практическое применение.

Все синтезированные твердые растворы имеют цветовые характеристики (Таблица 3.8) близкие к красному стандарту (0.67; 0.33) и коммерческому люминофору  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (0.655; 0.345).

Таблица 3.8. Цветовые характеристики  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  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

Важной характеристикой является квантовый выход QY, который был измерен для образцов состава  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ . Значения квантовых выходов составили  $\text{QY} = 49.5\%$  и  $\text{QY} = 44.8\%$ , соответственно, что в 1.5 раза выше по сравнению с коммерческим  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$   $\text{QY} = 29.5\%$ .

**Вывод по системе**  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ): все синтезированные фосфаты образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые кристаллизуются в структурном типе витлокит. Твердые растворы  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  образуют *нцс* структуры (пр. гр.  $R3c$ ) и проявляют сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Твердые растворы  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуются в *цс* структуре (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) и проявляют антисегнетоэлектрические свойства. Интегральная интенсивность люминесценции для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  примерно на 5% выше чем у  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ . Это связано с большим искажением полиэдров, при повышении общей симметрии. Полученные фосфаты обладают интенсивной красной люминесценцией с высокими квантовыми выходами, что делает их перспективными для коммерческих красных люминофоров.

### 3.6 Фосфаты $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

#### 3.6.1 Синтез $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Фосфатов  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{MO}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ; 99.99%),  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ; 99.99%). Все реактивы не содержали примесных фаз при проверке методом РФА. Стехиометрические количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов. Заложённая стехиометрия была подтверждена энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Приложение №1). Наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

#### 3.6.2 Рентгенофазовый анализ $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

На рентгенограммах (Рисунок 3.29) количество и положение пиков, для всех полученных образцов, соответствует ранее синтезированному  $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 49-1081). Таким образом, синтезированные образцы

являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе витлокита в области составов с  $0 \leq x \leq 1$ . В твердых растворах  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  величина сигнала ГВГ составляет  $\sim 1.2$  единиц кварцевого эталона, что указывает на их полярную пр. гр.  $R\bar{3}c$ . В твердых растворах  $\text{Ca}_8M\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) отсутствует сигнал второй гармоники, что указывает на неполярную пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

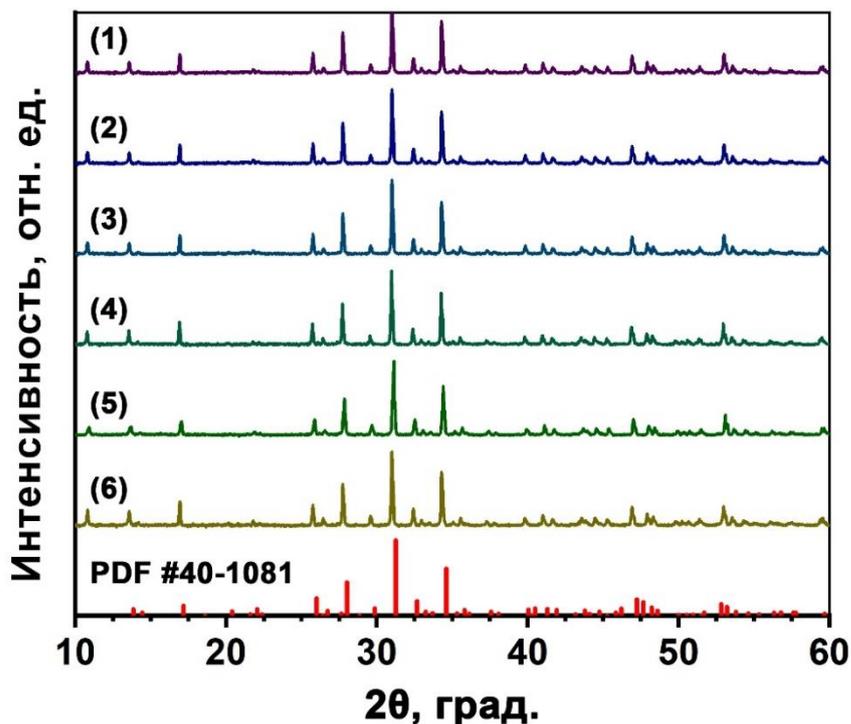


Рисунок 3.29. Дифрактограмма для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  (1),  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (2),  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  (3),  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (4),  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  (5),  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (6) и Брегговские рефлексы для  $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 49-1081).

Замещения в структуре могут быть описаны соотношением:

$$D_r = \left| \frac{r_s - r_d}{r_s} \right| \times 100\%,$$

где  $r_s$  и  $r_d$  это ионные радиусы, для замещаемого и допируемого катиона соответственно, со схожим КЧ. Значение относительной разницы ионных радиусов ( $D_r$ ) не должно превышать 30% [129], в случае эффективного замещения катионов в подрешетке. Значения данного параметра представлены в таблице 3.9. Как видно из таблицы катион  $\text{Dy}^{3+}$  способен замещать  $\text{Gd}^{3+}$  и

$\text{Ca}^{2+}$ , которые заселяют позиции  $M1$ - $M3$ . Позиция  $M5$  остается полностью заселённая катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а относительная разница атомных радиусов близка к 30%. Из приведенных данных в таблице 3.10 следует, что катион  $\text{Dy}^{3+}$  может статистически распределяться между тремя неэквивалентными позициями  $M1$ - $M3$  в структуре, что согласуется с литературными данными [46].

Таблица 3.10. Величины относительной разницы ионных радиусов.

Допируемый катион	Радиус, Å / КЧ	$D_r, \%$					
		$\text{Gd}^{3+}$		$\text{Ca}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
		1.05 Å / 8	0.94 Å / 6	1.12 Å / 8	1.00 Å / 6	0.74 Å / 6	0.72 Å / 6
$\text{Dy}^{3+}$	0.92 / 6	–	2.17	–	8.69	24.3	28.1
	1.04 / 8	0.96	–	7.69	–	–	–

Изменение объема элементарной ячейки твердых растворов показан на рисунке 3.30 для синтезированных соединений. Для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) значения объемов ниже чем для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ , что указывает на вхождение в матрицу катионов с меньшим ионным радиусом ( $r_{\text{VIII}}(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{VIII}}(\text{Mg}^{2+}) = 0.72 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{VIII}}(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ Å}$  [27]). Во всех трех сериях объем элементарной ячейки меняется линейно, что говорит об образовании непрерывной серии твердых растворов, согласно правилу Вегарда [90].

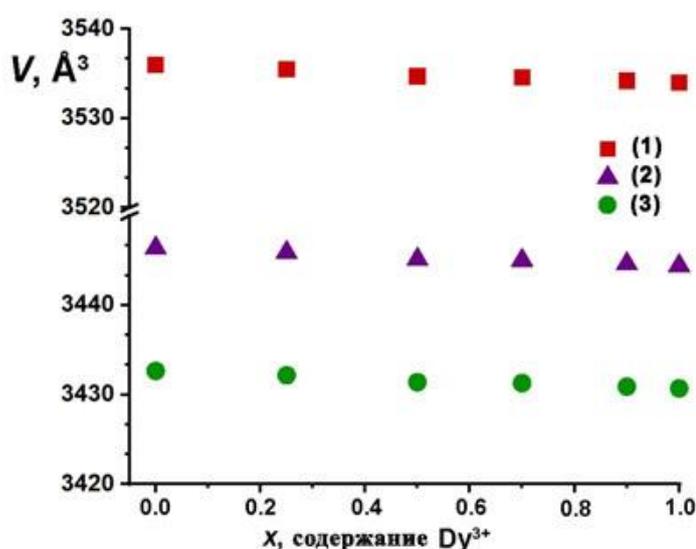


Рисунок 3.30. Объемы элементарной ячейки для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (1),  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (2) и  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (3).

### 3.6.3 Фотолюминесцентные свойства.

Рисунок 3.31а показывает спектры возбуждения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $\lambda_{em} = 572$  нм). Широкая линия излучения в интервале от 220 до 300 нм соответствует области СТВ, с 2p уровней  $\text{O}^{2-}$  на 4f уровни катионов РЗЭ в данном случае по связям O – Gd. Для  $\text{Ca}_8\text{ZnDy}(\text{PO}_4)_7$  данная полоса отсутствует полностью, что связано с тем, что уровни 4f, катиона  $\text{Dy}^{3+}$  лежат ниже чем уровни 2p  $\text{O}^{2-}$ . Подобное наблюдается и в системе  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ). Линия при 274 нм соответствует внутрицентровому переходу катиона  $\text{Gd}^{3+}$   ${}^6\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$ . Наличие линии, отвечающей катиону  $\text{Gd}^{3+}$ , при регистрации спектра возбуждения на длине волны  $\lambda_{em} = 572$  нм, отвечающей переходу катиона  $\text{Dy}^{3+}$ , говорит о существовании процесса переноса энергии с  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ . Узкие линии в области 320 – 400 нм при максимумах на 325, 350, 374 и 388 отвечают характерным внутрицентровым 4f–4f переходам  $\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^5\text{F}_{7/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ , соответственно. Схожие спектры и интегральная интенсивность наблюдается для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ .

На рисунке 3.31б представлены спектры излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ , зарегистрированных при 350 нм. Наблюдается четыре линии при 480, 570, 659 и 753 нм, которые соотносятся с переходами с уровня  ${}^4\text{F}_{9/2}$  на  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$  и  ${}^6\text{H}_{9/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . На вставке к рисунку 3.31б показана зависимость интегральной интенсивности перехода  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  от концентрации катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . С ростом концентрации катиона  $\text{Dy}^{3+}$  увеличивается интегральная интенсивность вплоть до содержания  $x = 1.0$ , т.е. не наблюдается процессов концентрационного тушения. Схожие спектры и интегральная интенсивность наблюдаются для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ .

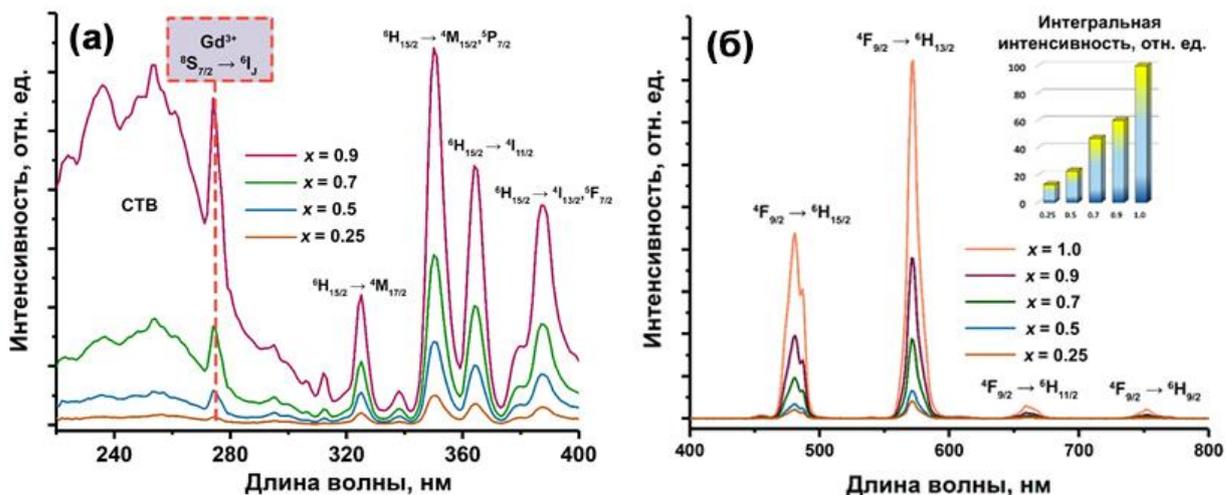


Рисунок 3.31. Спектры (а) возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{em} = 572$  нм) и (б) излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 350$  нм) для  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ .

Как было отмечено выше число и положение линий на спектрах фотолюминесценции для всех серий веществ остается неизменным. Изменяется только общая интегральная интенсивность. Для Zn-содержащих веществ интегральная интенсивность выше чем для других фосфатов (Рисунок 3.32б). Для всех синтезированных фосфатов не наблюдается процессов концентрационного тушения во всей области составов с  $0 \leq x \leq 1$ . Увеличение интегральной интенсивности при замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$ , по-видимому, связано с искажением координационного полиэдра катиона-активатора, при увеличении общей симметрии решетки. Подтверждением этого вывода служит расчет коэффициента асимметрии  $Y/B = I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2})/I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2})$ . Видно (Рисунок 3.32а), что при одинаковом содержании катиона-активатора ( $\text{Dy}^{3+}$ ) для  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  наблюдаются наибольшие значения, что говорит о большем искажении координационных полиэдров в этом случае. Немонотонное изменение коэффициента асимметрии может быть связано с одновременной конкуренцией катионами  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  при заселении кристаллографических позиций М1-М3.

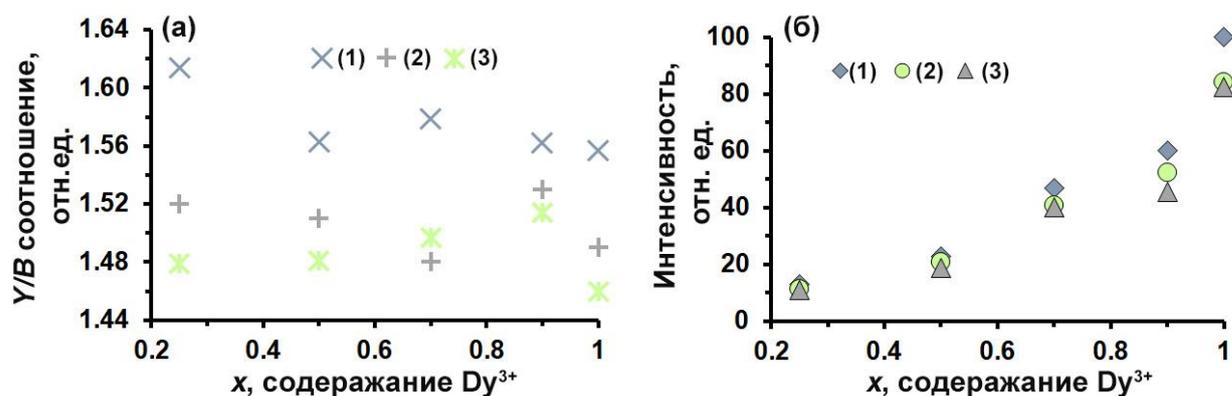


Рисунок 3.32. (а) Коэффициент асимметрии  $Y/B$  и (б) общая интегральная интенсивность для  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (1),  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (2),  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (3).

### 3.6.4 Цветовые характеристики.

В Таблица 3.11 приведены цветовые (CIE) координаты и цветовая чистота. Для всей серии цветовые координаты оказались в белой области, что связано с перераспределением интенсивностей переходов в синей и желтой областях видимого спектра, соответствующих внутрицентровым переходам катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . Для всей твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  значения цветовых координат немного сдвинуты в красную область, что способствует их применению в качестве теплых белых светодиодов (Рисунок 3.33). Для  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  они также попадают в область теплого белого цвета, в отличии от  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  значения для которого сдвинуты в синюю область. Цветовая чистота (*color purity*) считалась по формуле:

$$color\ purity = \sqrt{\frac{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%$$

где  $(x_s, y_s)$ ,  $(x_d, y_d)$  и  $(x_i, y_i)$  это цветовые координаты самого образцелюминофора, доминирующей длины волны (0.259, 0.731) и белого цвета на CIE диаграмме (0.310, 0.316), соответственно. Для всех синтезированных веществ цветовая чистота составила  $\sim 65\%$ . Полученное значение для Dy-активированных люминофоров больше, чем у других представителей

фосфатов семейства витлокита:  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$  [130] (*color purity* = 40%),  
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$  [49] (*color purity* = 50%),.

Таблица 3.11. Цветовые координаты (X, Y) для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  
 $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ .

	$\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$	
	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

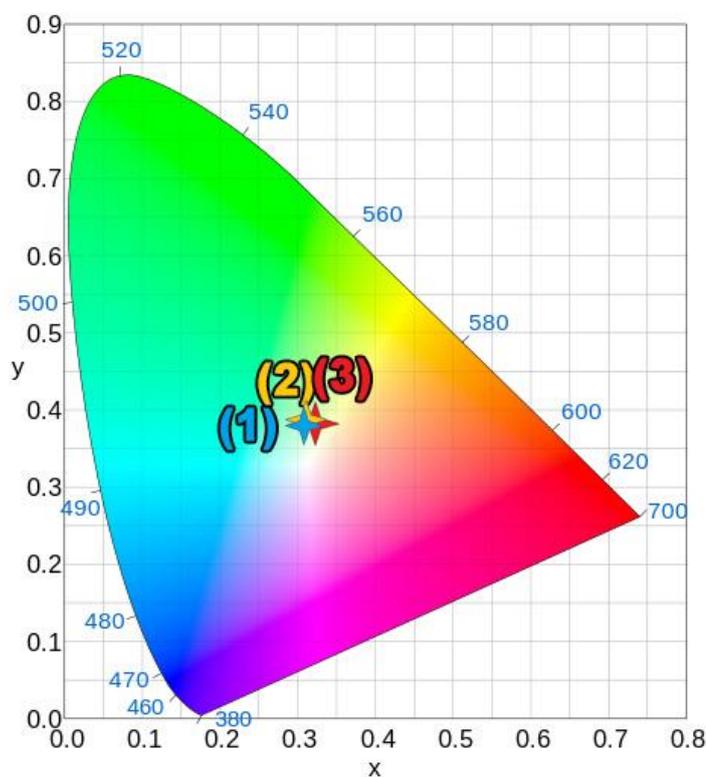


Рисунок 3.33. CIE координаты для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (1),  
 $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (2),  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$  (3).

**Вывод по системе  $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ):** все синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокит. Фосфаты с  $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  кристаллизуются в centrosymmetric пр.гр.  $R\bar{3}c$ , а  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  в noncentrosymmetric пр.гр.  $R3c$ . Все синтезированные фосфаты обладают интенсивной люминесценцией без процессов концентрационного тушения. Наблюдаются переходы в синей и желтой

области видимого спектра, отвечающие внутрицентровым переходам катиона  $Dy^{3+}$ . Интегральная интенсивность люминесценции у  $Ca_8ZnGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  выше чем у  $Ca_8MgGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  и  $Ca_9Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ . Это может быть объяснено большим искажением полиэдров, при повышении общей симметрии. Вещества обладают результирующим излучением в белой области цветовых координат с высоким значением цветовой чистоты, что делает их перспективными для использования в качестве белых люминофоров.

### 3.7 Фосфаты $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ).

#### 3.7.1 Синтез $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$ ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ).

Системы фосфатов  $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $CaHPO_4 \cdot H_2O$  (99.9 %),  $CaCO_3$  (99.99%),  $MO$  ( $M = Mg, Zn$ ; 99.99%),  $Eu_2O_3$  (99.99%). Все реактивы проверяли методом РФА, их рентгенограммы не содержали примесных фаз. Стехиометрические количества исходных веществ перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов.

#### 3.7.2 Рентгенофазовый анализ.

На рисунке 3.34а представлены рентгенограммы для  $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ . Все рефлексы на рентгенограммах соответствуют ранее описанному соединению  $Ca_8MgEu(PO_4)_7$  (PDF#2 70-681). На рентгенограммах не наблюдали дополнительных рефлексов примесных фаз. Таким образом, все синтезированные фосфаты принадлежат структурному типу витлокит. Смещение рефлексов в сторону больших углов связано с уменьшением параметров элементарной ячейки вследствие замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ . Такое смещение (Рисунок 3.34б) хорошо заметно на главном рефлексе (0 2 10).

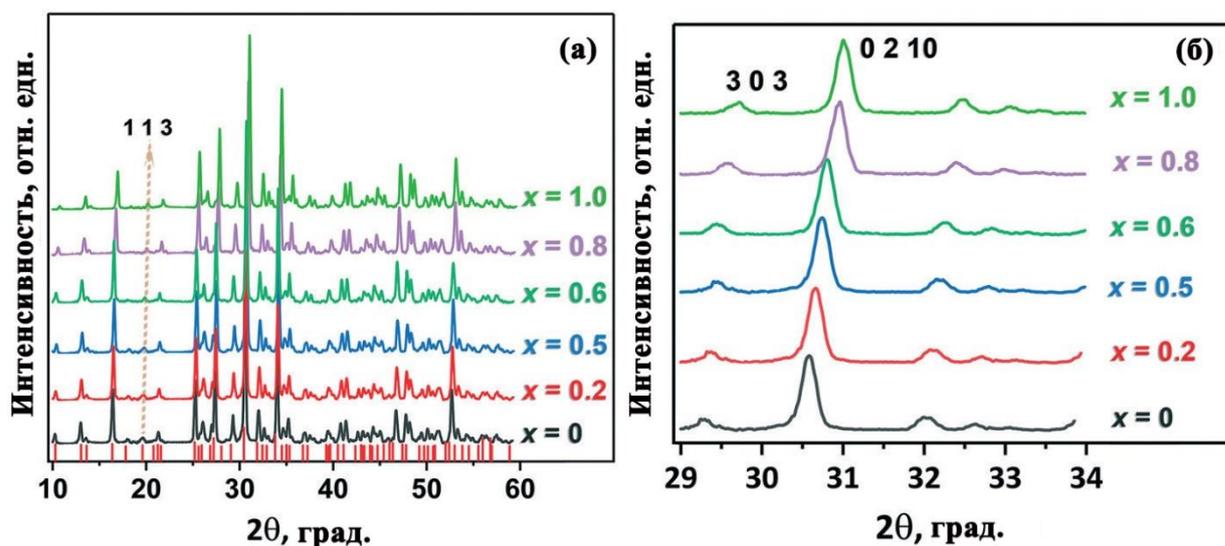


Рисунок 3.34. (а) Рентгенограмма для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и Бреговские отражения для  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 card no. 70-681); (б) Главный пи (0 2 10) на рентгенограмме для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

На рисунке 3.35 представлен фрагмент рентгенограммы для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . Все рефлексы на рентгенограммах такие же, как и у  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (PDF2 46-399). Таким образом, все синтезированные фосфаты с цинком также принадлежат к структурному типу витлокит.

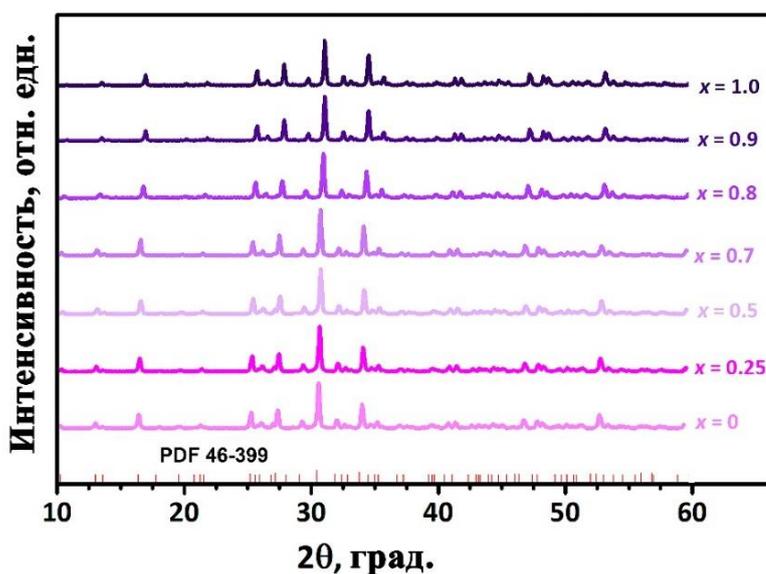


Рисунок 3.35. Рентгенограмма для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  и Бреговские отражения для  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 46-399).

Параметры элементарных ячеек рассчитаны для всей серии исследуемых фосфатов. В сериях  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) (Рисунок 3.36). Наблюдается постепенное уменьшение параметров ячеек при

замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на двухвалентный катион Mg или Zn. В области составов с  $x = 0.5 - 0.6$  наблюдается излом в изменении параметров ячеек. Однако, параметры элементарной ячейки все же уменьшаются в области  $x = 0.5 - 0.6$ , особенно это заметно для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . Анализ FWHM (Рисунок 3.37) самого интенсивного рефлекса (0 2 10) при  $2\theta \sim 31^\circ$  для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  для самого интенсивного рефлекса (0 2 10) находящегося при  $2\theta \sim 31$  указывает на существование трех областей составов: **I** (где  $0 \leq x < \sim 0.5$ ), **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ) и **III** ( $0.8 < x \leq 1$ ). Такое резкое изменение в значении FWHM для серии означает различие в строение между начальным составом ( $x = 0$ ,  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ) и конечным ( $x = 1$ ,  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ ). Такое предположение подтверждается литературными данными [69]. Известно, что фосфаты состава  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуются в структурном типе витлокит в *нцс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ , тогда как фосфаты состава  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  – в структурном типе витлокит имеют *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Линейный характер изменения параметров элементарных ячеек в областях близких к  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (**I**,  $0 \leq x < \sim 0.5$ ) и  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (**III**,  $\sim 0.8 < x \leq 1$ ) указывает на образование твердых растворов. Резкое изменение значений FWHM при  $x \sim 0.4$  и  $0.8$  и менее заметное изменение параметров ячеек в тех же областях указывает на существование промежуточной области составов с  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$  (область **II**). На рентгенограммах выделенные три области состав не отличимым между собой, поэтому для определения пр. гр. синтезированных фосфатов, необходимо использовать дополнительные методы анализа.

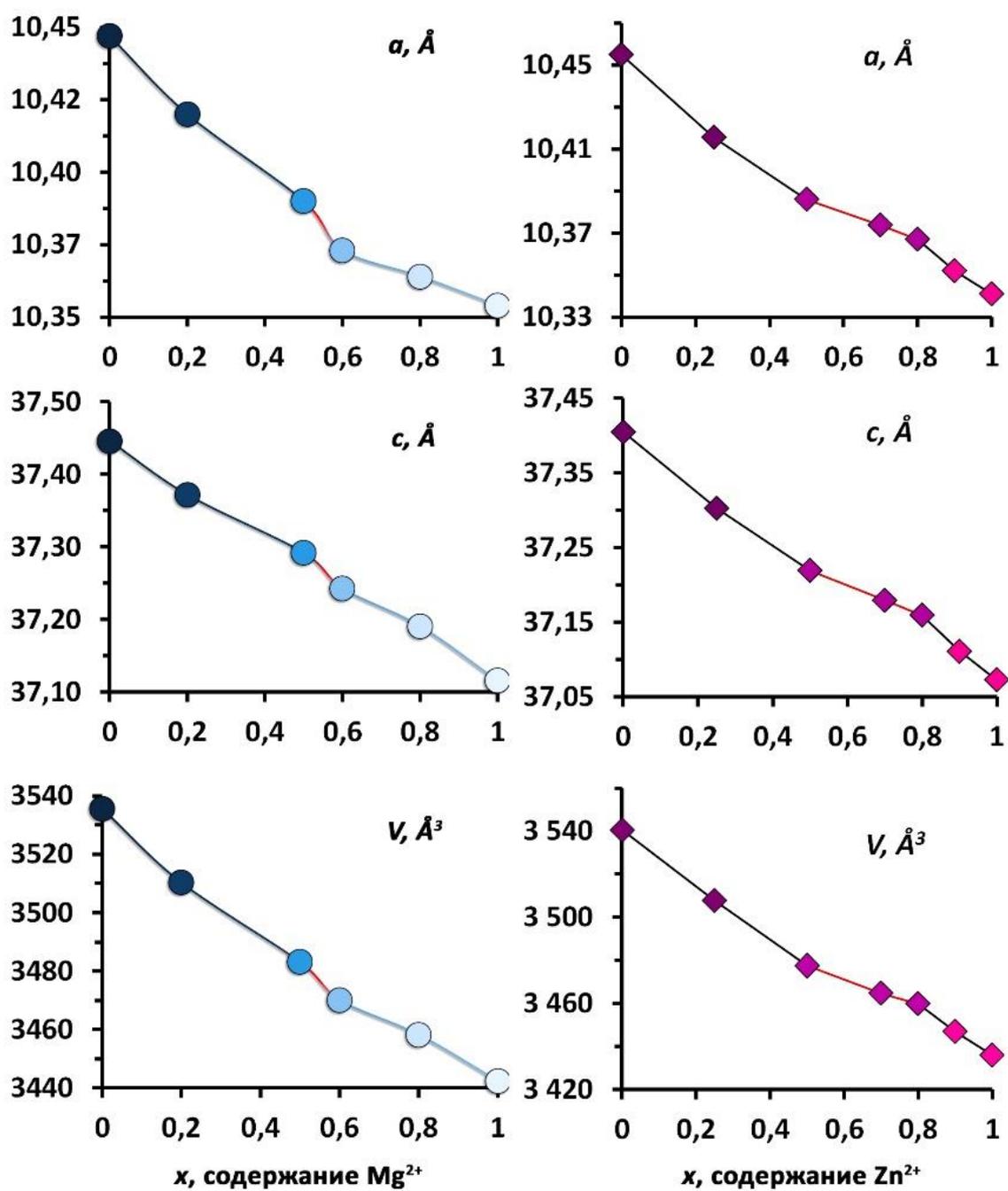


Рисунок 3.36 Параметры  $a$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки для  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

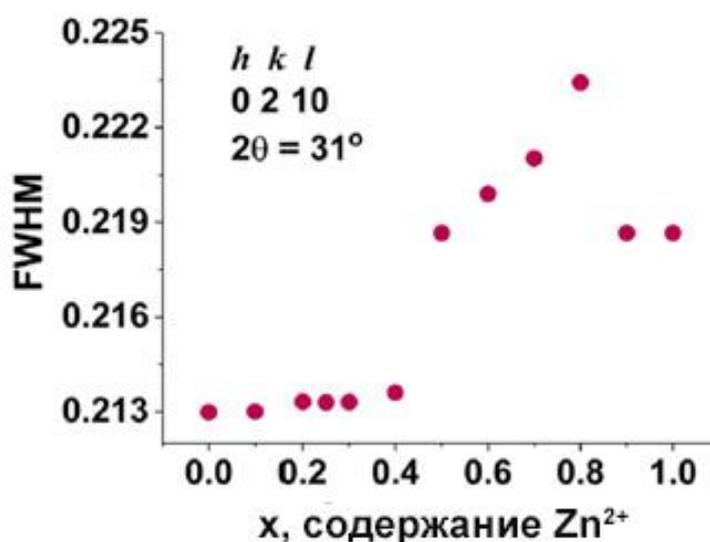


Рисунок 3.37. Значения FWHM главного рефлекса (0 2 10) для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

### 3.7.3 Нелинейно оптические свойства.

В таблице 3.12 приведены значения сигналов ГВГ для фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) относительно кварцевого эталона  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ . Величины сигнала ГВГ в приготовленных фосфатах закономерно уменьшаются при увеличении содержания  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ . Для составов с  $x < 0.5$  ( $\text{Mg}, \text{Zn}$ ) сигнал ГВГ наблюдается, что указывает на их *нцс* строение. Поскольку  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуется в пр.гр.  $R3c$ , то твердые растворы в области составов с  $0 \leq x < \sim 0.5$  (область **I**) будут кристаллизоваться в той же симметрии. В твердых растворах с  $\sim 0.8 < x \leq 1$  сигнал ГВГ отсутствует, что указывает их *цс* строение. Поскольку крайний состав ( $x = 1$ ) твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) кристаллизуется в пр. гр.  $R\bar{3}c$ , то все составы с  $\sim 0.8 < x \leq 1$  (область **III**) будут кристаллизоваться в той же пр. гр. Для образцов с  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$  (область **II**) сигнал ГВГ очень слабый и уменьшается при увеличении содержания катиона  $M^{2+}$ , что указывает на их промежуточное состояние между **I** и **III** областями, т.е. в них присутствует малое количество *цс* фазы. Таким образом по данным ГВГ можно выделить две области составов, в структурах которых присутствует или отсутствует центр симметрии.

Таблица 3.12. Значения сигналов ГВГ в серии  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

$x$	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	
	$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$
0	$0.30 \pm 0.03$	$0.40 \pm 0.04$
0.2	$0.20 \pm 0.02$	$0.35 \pm 0.04$
0.4	$0.10 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.03$
0.6	$0.09 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$
0.8	$0.02 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$
1.0	$0.01 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$

#### 3.7.4 Диэлектрические свойства.

Температурные зависимости для  $\varepsilon(T)$  и  $\tan\delta(T)$  для образцов из трех областей: **I-III** (см. п. 3.7.1) системы  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  приведены на рисунке 3.38. На зависимости  $\varepsilon(T)$  наблюдается типичный максимум в интервале от 820 до 850 К. Положение этого максимума не зависит от частоты электрического поля для всех исследованных образцов.

Известно, что наличие аномалии на  $\varepsilon(T)$  в фосфатах из семейства витлокит наблюдается сразу для двух состояний, а именно: сигнетоэлектрического и антисигнетоэлектрического, которые кристаллизуются в пр. гр.  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ , соответственно. Поэтому, базируясь только на данных по диэлектрической проницаемости нельзя точно определить пр.гр. соединения. Ее можно определить на температурной зависимости  $\tan\delta(T)$ . Наличие аномалии для составов из области **I** ( $x = 0.2$ ) указывает на существование сигнетоэлектрического фазового перехода, т.е. перехода, связанного с изменением пр.гр.  $R3c$  (сегнетоэлектрик)  $\rightarrow R\bar{3}c$  (параэлектрик). Для образца из области **III** ( $x = 0.9$ ) аномалии на кривой  $\tan\delta$  не наблюдается, что указывает на антисигнетоэлектрический фазовый переход, т.е.  $R\bar{3}c$  (антисегнетоэлектрик)  $\rightarrow R\bar{3}m$  (параэлектрик). Для образца из области **II** наблюдается уширенные максимумы как на  $\varepsilon(T)$ , так и на  $\tan\delta(T)$ , что, возможно, связано с наличием двух «фрагментов структур»: как сигнето- так и антисегнетоэлектрическим упорядочением в структурах этих составов из области **II**.

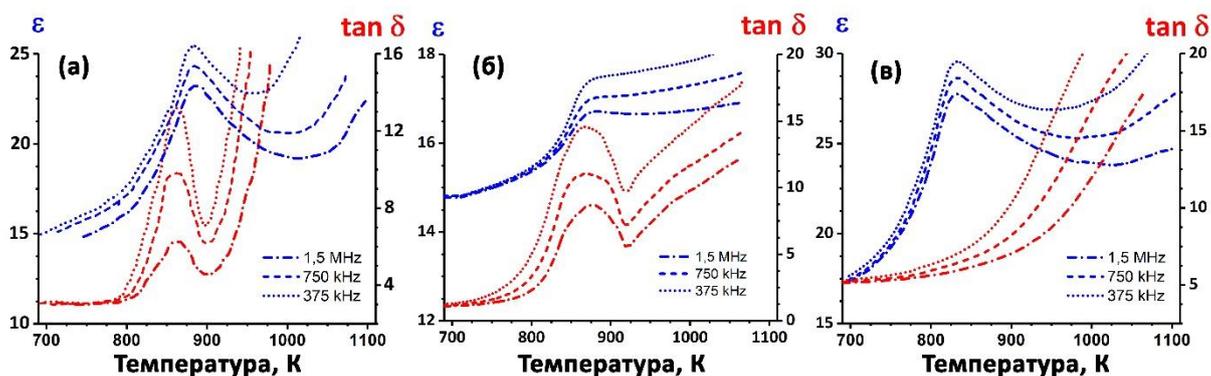


Рисунок 3.38. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ :  $x = 0$  (а), 0.8 (б), 0.9 (в).

### 3.7.5 Фотолюминесцентные свойства.

Спектр фотолюминесценции всех составов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ , зарегистрированный при  $\lambda_{em} = 611$  нм, (Рисунок 3.39а) содержит стандартные переходы для катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Область от 220 до 330 нм соотносится с СТВ, отвечающей за перенос энергии от кислорода к  $4f$  уровням катиона РЗЭ. В области 330–420 нм наблюдается серия линий, отвечающая внутрицентровым  $4f - 4f$  переходам катиона  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  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 и  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  при 415 нм. Процесс переноса энергии зависит от кристаллического окружения. В области СТВ наблюдается медленный сдвиг в область коротких длин волн, что связано с увеличением поляризации связи металл-кислород, из-за замещения катионов кальция на более электроотрицательный катион  $\text{Mg}^{2+}$ . Как результат расстояние между  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  уменьшается, что эквивалентно смещению в коротковолновую область.

Спектр излучения фотолюминесценции (Рисунок 3.39б) содержит стандартные внутрицентровые переходы  $4f - 4f$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  ${}^5\text{D}_0$  на  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) уровни. Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  наблюдается в красной области видимого спектра от 610 до 630 нм и является самым интенсивным. Остальные линии при 580, 591, 651 и 698 нм, соответствующие  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  переходам, имеют существенно меньшую интенсивность по сравнению с главной линией. Вставка на рисунке 3.39б показывает

интегральную интенсивность. В соответствии с полученными результатами наблюдается нелинейное изменение интенсивности люминесценции в зависимости от содержания катиона  $Mg^{2+}$ . Максимум наблюдается при  $x = 0.5$ , затем наблюдается резкий спад при  $x = 0.6$ , что соответствует изменению параметров элементарной ячейки, связанного с изменением пр. гр.  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ .

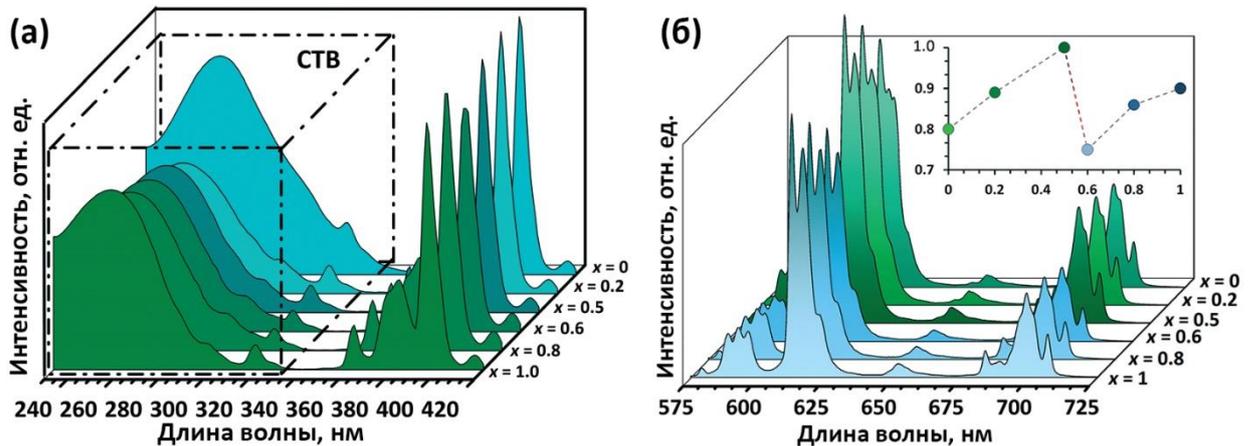


Рисунок 3.39. (а) Спектры возбуждения ( $\lambda_{em} = 611$  нм) и (б) излучения ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) фотолюминесценции для  $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ .

Более точную информацию о количестве неэквивалентных кислородных окружений для европия в кристаллической решетке может дать электродипольный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (Рисунок 3.40). Из-за того, что уровни этого перехода являются невырожденными, то такой переход показывает число неэквивалентных позиций катиона  $Eu^{3+}$  в структуре. В наблюдаемом твердом растворе для  $x = 0, 0.2$  и  $0.5$  переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  описывается тремя гауссовскими компонентами, соответствующие занимаемым позициям:  $M3$  ( $\sim 577$  нм),  $M1$  и  $M2$  ( $\sim 579$  нм). Наблюдается смещение линии, отвечающей позиции  $M3$ , с увеличением содержания  $Mg^{2+}$ , линия смещается с  $577$  до  $578$  нм при  $0 \leq x \leq 0.6$ . Вплоть до концентрации  $x = 0.6$  около  $\sim 579$  нм наблюдается только один пик, который не симметричный и может быть описан двумя гауссовыми компонентами, соотносящими с позициями  $Eu^{3+}$  в позициях  $M1$  и  $M3$ . Позиция  $M3$  оказывается в центре симметрии при структурном переходе  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ . Из-за формирования центра симметрии именно в  $M3$  позиции, в структуре могут образовываться два типа димеров:  $M1-M3_1-M1$  и  $M1-M3_2-M1$ , которые

отличаются между собой положением тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$ , формирующего 3D каркас.

Кристаллографическое окружение люминесцентного центра влияет на распределение интенсивностей наблюдаемых линий. Магнитно-дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  является разрешённым и может наблюдаться даже если  $\text{Eu}^{3+}$  находится в центре инверсии, т.е. данный переход не зависит от координационного окружения. В тоже время электро-дипольные переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  могут наблюдаться только при *нцс* окружении. С этой точки зрения соотношение  $R/O = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  может дать информацию о кристаллографическом окружении люминесцентного центра и искажении полиэдра. На зависимости  $R/O$  (Рисунок 3.40б) от содержания  $\text{Mg}^{2+}$  можно выделить три области: 1) монотонное увеличение  $R/O$  для  $x = 0 - 0.5$ , где искажение окружения люминесцентного центра увеличивается; 2) уменьшение  $R/O$  в области от  $x = 0.5$  до  $x = 0.6$  (область структурного разупорядочения); 3) дальнейшее монотонное увеличение  $R/O$  в области от  $x = 0.6$  до  $x = 1.0$ .

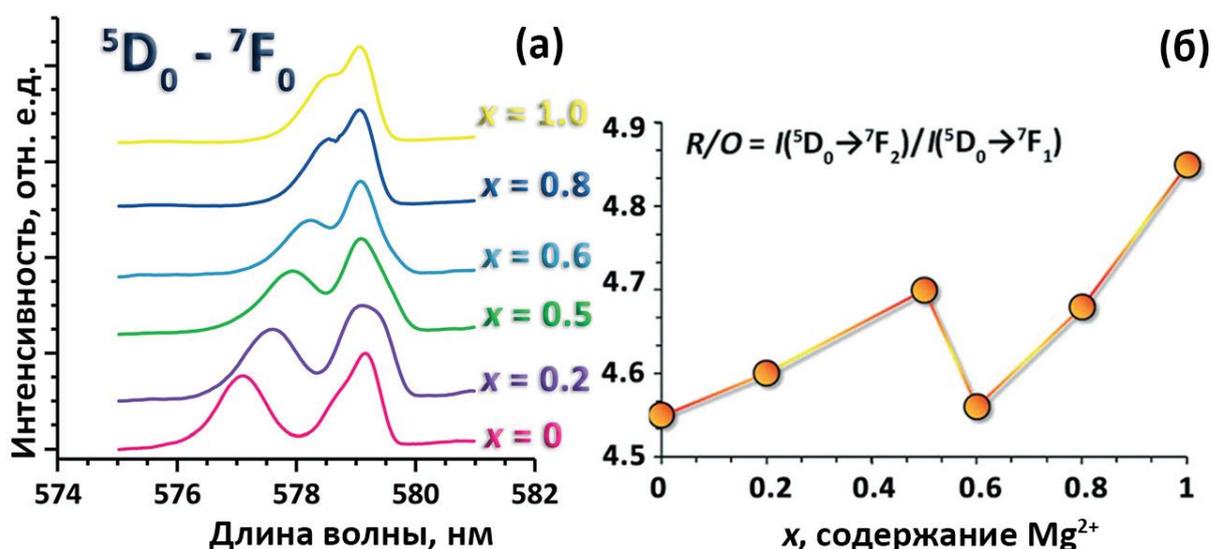


Рисунок 3.40. (а) Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и (б) соотношение  $R/O$  для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

Схожие люминесцентные свойства наблюдаются и для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . Число переходов на спектрах возбуждения и излучения фотолюминесценции

содержат типичные для катиона  $\text{Eu}^{3+}$  линии (Рисунок 3.41а). Изменяется только интенсивность самих переходов. Из анализа перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (Рисунок 3.41б) также можно выделить три области: 1)  $0 \leq x \leq \sim 0.5$  в которой катиона  $\text{Eu}^{3+}$  может занимать  $M1$  (средняя линия),  $M3$  (левый пик) и  $M2$  (правый пик) так же как и в  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (пр.гр.  $R3c$ ); 2)  $\sim 0.5 < x \leq \sim 0.8$  по профилю перехода можно судить, что стехиометрические составы  $x = 0.7, 0.8$  имеют уширенные линии и описываются большим числом гауссовских компонент; 3)  $\sim 0.9 \leq x \leq 1.0$  на спектре эмиссии фотолюминесценции наблюдается только одна уширенная линия. В этих структурах катиона  $\text{Eu}^{3+}$  будет занимать две позиции  $M1$  ( $M1 = M2$  в *цс* пр. гр.) и  $M3$ .

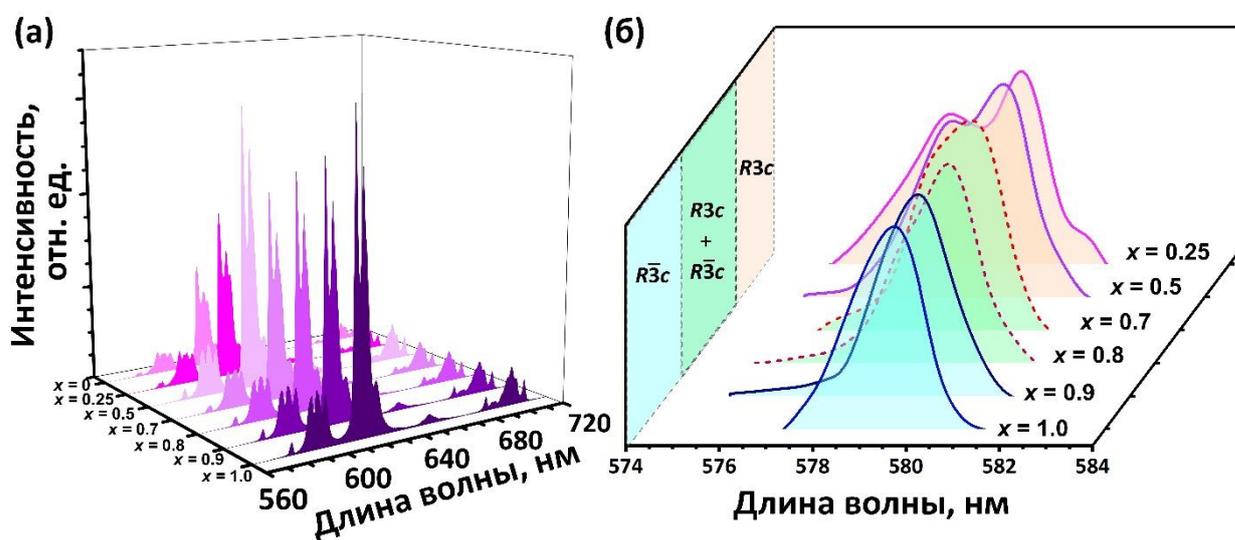


Рисунок 3.41. (а) Спектр излучения фотолюминесценции и (б) Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  на спектре излучения фотолюминесценции  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $\lambda_{ex} = 395$  нм).

### 3.7.6 Спектрально-кинетические свойства.

Рисунок 3.42 показывает кинетику затухания для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  при  $\lambda_{ex} = 395$  нм,  $\lambda_{em} = 615$ , что соотносится с переходами  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , соответственно. Все зависимости могут быть описаны экспоненциальной зависимостью:

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

где  $\tau$  эффективное время жизни в возбужденном состоянии, которое может быть рассчитано:

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

где  $I(t)$  это интенсивность в момент времени  $t$  с поправкой на фон, проинтегрирована в интервале  $0 < \tau < \tau_{\max}$ , где  $\tau_{\max} \gg \tau$  [117].

Зависимость эффективного времени жизни от концентрации катиона  $Mg^{2+}$  совпадает с  $R/O$  (Рисунок 3.40), из-за того что все люминесцентные характеристики в том числе и времена жизни сильно зависят от кристаллохимического окружения катиона-активатора. Так до состава с  $x = 0.5$  наблюдается монотонное увеличение, что соответствует и монотонному изменению кристаллического окружения. Затем, при  $x = 0.6$  наблюдается резкое изменение в кристаллическом окружении и уменьшении времени жизни. Далее наблюдается опять линейное увеличение.

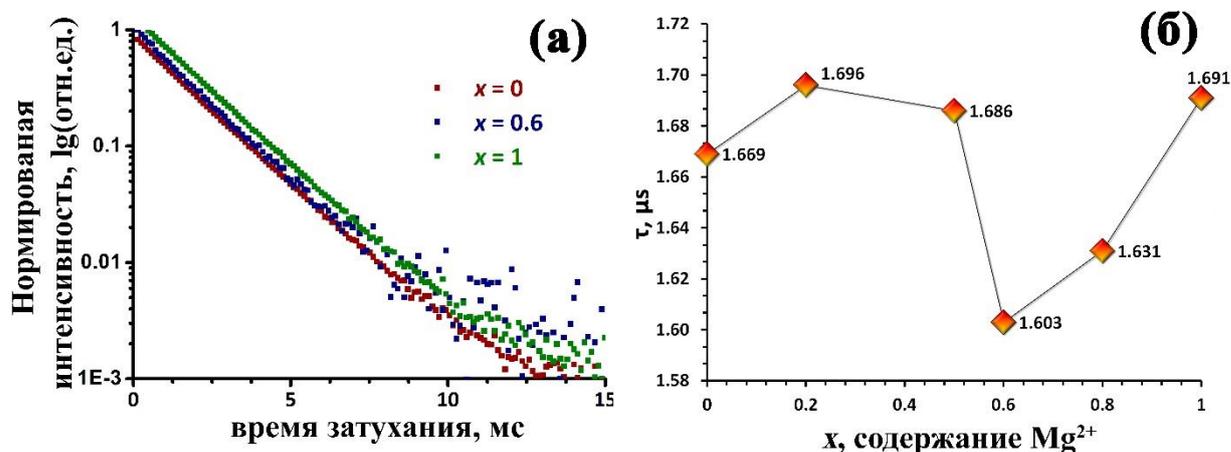


Рисунок 3.42. (а) Кинетика затухания и (б) времена жизни для  $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ .

### 3.7.7 Цветовые характеристики.

Для серии  $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$  цветовые координаты, цветовая чистота и квантовые выходы (QY) представлены в Таблица 3.13. С увеличением содержания  $Zn^{2+}$ , цветовые координаты не изменяются и все лежат в красной

области. Цветовая чистота является весьма высокой и несильно зависит от содержания  $Zn^{2+}$ , что дает возможность использовать эти твердые растворы в качестве красных люминофоров. Твердые растворы демонстрируют так же и высокие значения квантовых выходов (QY) (более чем 50%), что является большим значением по сравнению с коммерческим люминофором  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (29.5%). Можно заметить, что с увеличением содержания  $Zn^{2+}$  наблюдается увеличение значений QY.

Таблица 3.13. Значения цветовых координат (X, Y), цветовой чистоты и квантовых выходов (QY) для серии  $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ .

$x$ , содержание $Zn^{2+}$	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

**Вывод по системе  $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ):** Все рентгенограммы исследованных фосфатов неразличимы между собой. Рентгенографические характеристики меняются монотонно. На границах  $x \sim 0.5$  и  $x \sim 0.8$  наблюдается излом в их изменении. В спектрах фотолюминесценции при введении в структуру катиона со-допанта наблюдается изменение интенсивности переходов катиона-активатора ( $Eu^{3+}$ ), времена жизни и соотношение  $R/O$  характеризующее степень искажения полиэдров европия. В изученных фосфатах с магнием и цинком можно выделить три области составов: 1) **I** область ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ) – твердые растворы кристаллизующиеся в пр. гр.  $R3c$ ; 2) **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ) область структурного разупорядочения, в которой присутствуют «фрагменты» структур с пр. гр.  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ ; 3) **III** область ( $\sim 0.8 < x \leq 1$ ) твердые растворы, кристаллизующиеся в пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

### 3.8 Фосфаты $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).<sup>2</sup>

#### 3.8.1 Синтез $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Фосфаты  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{MO}$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ; 99.99%),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%). Все реактивы проверяли методом РФА, на рентгенограммах полученных образцов не присутствовали линии примесных фаз. Стехиометрические количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов и медленным охлаждением до комнатной температуры.

#### 3.8.2 Области существования $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

Полученные фосфаты охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. На приведённой дифрактограмме (Рисунок 3.43а) для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  число и положение рефлексов соответствует ранее известным фосфатам  $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 46-1086) и  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 48-1127). Таким образом, синтезированные образцы кристаллизуются в структурном типе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . При введении в структуру катионов меньшего радиуса ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) чем кальций, происходит сдвиг рефлексов в область больших значений углов, что отчетливо видно на примере главного рефлекса (0 2 10) (Рисунок 3.43б).

---

<sup>2</sup> При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора: 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. — С. 766–770.

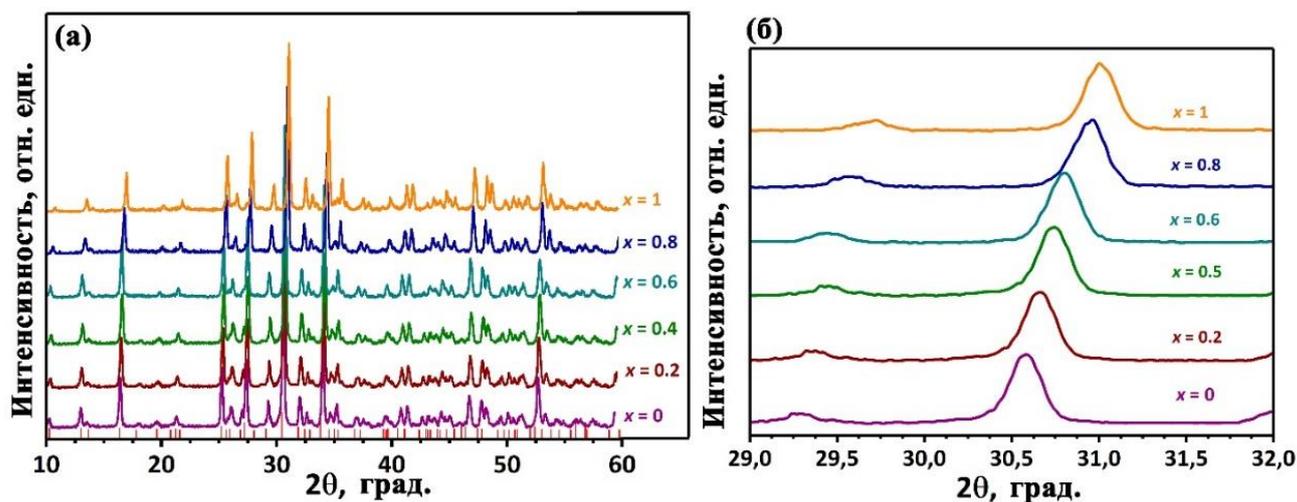


Рисунок 3.43. (а) Дифрактограмма для состава  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  и Бреговские рефлексы для  $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 46-1086); (б) главный рефлекс (0 2 10) для твердого раствора  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ .

Рассчитанные параметры элементарных ячеек приведены на рисунке 3.44. При замещении  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$  [27]) на катионы меньшего ионного радиуса  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) или  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_{\text{VI}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) размеры элементарных ячеек закономерно уменьшается. Наиболее сильно уменьшение ячейка наблюдается для фаз с магнием т.к. он самый маленький катион в этом ряду. Ранее, было установлено, что катионы  $\text{Mg}^{2+}$  [30] и  $\text{Zn}^{2+}$  [31] занимают в структуре единственную октаэдрическую позицию *M5*.

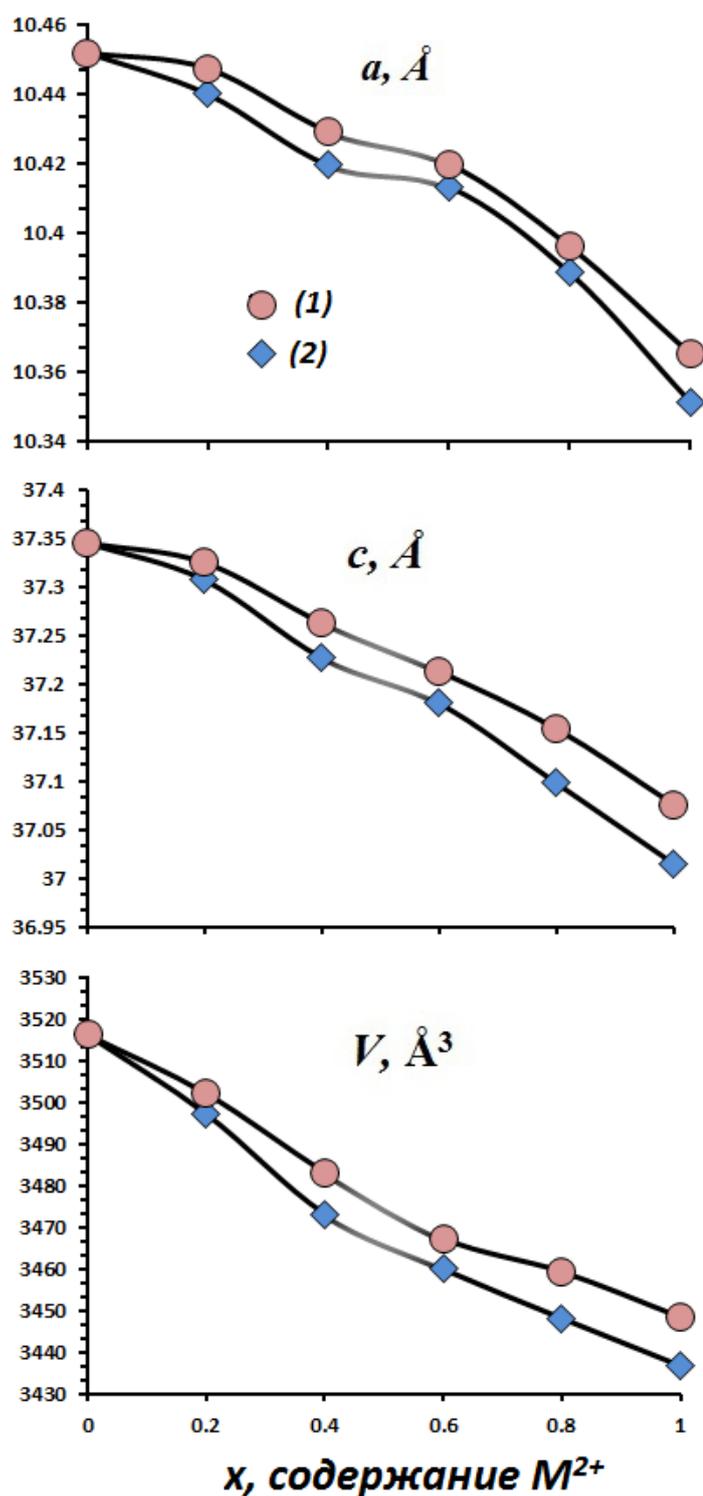


Рисунок 3.44. Параметры элементарных ячеек для фосфатов (1)  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  и (2)  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ .

На зависимости параметров  $a$ ,  $c$  и  $V$  наблюдается отклонение от линейной зависимости и наблюдается излом в области  $x$  от 0.4 до 0.6. Такое поведение в аналогичных фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) было объяснено с изменением симметрии  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ . Полученные результаты по изменению

параметров ячеек согласуется с данными, полученными методом ГВГ (Таблица 3.14). С увеличением концентрации двухвалентного катиона  $M^{2+}$  наблюдается снижение сигнала ГВГ. В области составов  $x$  от 0.4 до 0.6 наблюдается резкое уменьшение данного параметра, вплоть до его полного исчезновения с поправкой на приборную погрешность. Отсутствие сигнала ГВГ характерно для  $nc$  пр. гр.  $R\bar{3}c$  или  $R\bar{3}m$ . Таким образом, можно заключить, что до концентрации  $x = 0.4$  фосфаты  $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$  кристаллизуются в пр. гр.  $R\bar{3}c$  – образуется непрерывная серия твердых растворов. При концентрациях катионов  $M^{2+}$  от 0.6 до 1 образуются твердые растворы с пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

Таблица 3.14. Значения сигнала ГВГ для  $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ).

$x$	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$	
	$Ca_{9-x}Zn_xDy(PO_4)_7$	$Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$
0.0	$0.8 \pm 0.08$	$0.7 \pm 0.07$
0.2	$0.7 \pm 0.07$	$0.6 \pm 0.06$
0.4	$0.6 \pm 0.06$	$0.4 \pm 0.04$
0.6	$0.2 \pm 0.02$	$0.2 \pm 0.02$
0.8	$0.1 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$
1.0	$0.05 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$

### 3.8.3 Диэлектрические свойства.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для составов с  $x = 0.4$  и  $0.6$  наблюдаются аномалии в виде максимумов  $\epsilon(t)$ . Положение этих максимумов не зависит от частоты прилагаемого поля (Рисунок 3.45а). Такое поведение для состава с  $x = 0.4$  связано с наличием фазового перехода (ф. п.) из полярной  $nc$  пр. гр.  $R\bar{3}c$  сегнетоэлектрик) в  $nc$  пр. гр.  $R\bar{3}c$  или  $R\bar{3}m$  (параэлектрик) т.к. на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan\delta$  (Рисунок 3.45б) наблюдается максимум, что указывает на сегнетоэлектрическую природу фазового перехода. Поскольку составы с  $x = 0.4$  и  $1.0$  имеют одинаковые диэлектрические характеристики, то и промежуточные составы между ними будут обладать аналогичными свойствами т.е. в области **I** ( $0 \leq x \leq \sim 0.4$ ) образуются твердые

растворы с нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами. При увеличении концентрации  $M^{2+}$  больше чем  $x = 0.4$  в фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}M_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  пик на кривой  $\tan\delta$  размывается и исчезает для составов с  $x = 0.6$ . Отсутствие пика на кривой  $\tan\delta$  для состава с  $x = 0.6$  указывает на антисегнетоэлектрические свойства у этой фазы и антисегнетоэлектрик-параэлектрик и изменением пр. гр. из  $R\bar{3}c$  (антисегнетоэлектрик) в  $R\bar{3}m$  (параэлектрик) [131]. Аналогичные свойства наблюдались у фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}M_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  с  $\sim 0.6 \leq x \leq 1$  (область III). Область (II) от  $\sim 0.4$  до  $\sim 0.6$ , по-видимому, является областью структурного разупорядочения, которая состоит из сегнето- и антисегнетоэлектрических «фрагментов» структуры.

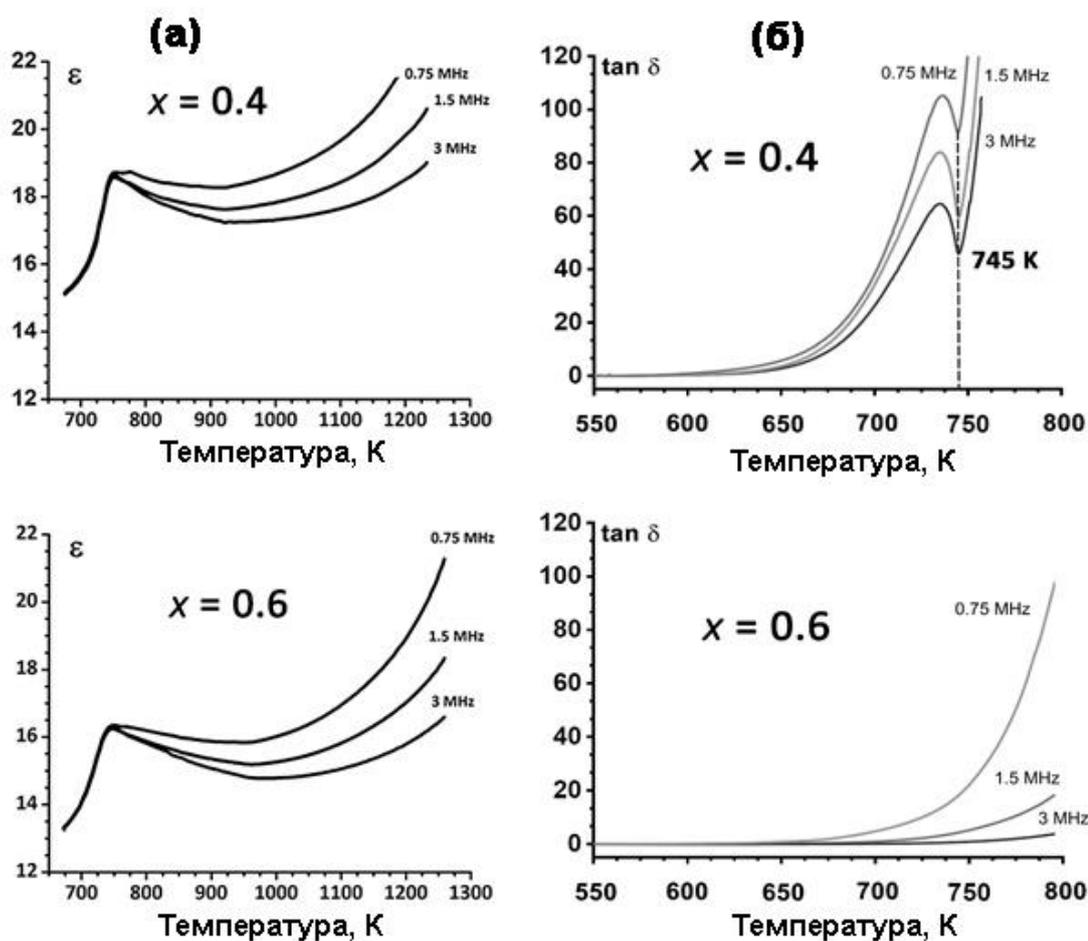


Рисунок 3.45. (а) Диэлектрическая проницаемость и (б) тангенс угла диэлектрических потерь для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$   $x = 0.4; 0.6$ .

### 3.8.4 Фотолюминесцентные свойства.

На спектре возбуждения фотолюминесценции  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$  (Рисунок 3.46) при регистрации на длине волны  $\lambda_{em} = 572$  нм при 350 нм наблюдается наиболее интенсивный переход, что соответствует внутрицентровому переходу  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . Область спектра от 225 нм до 300 нм соответствует СТВ по связям  $\text{O}^{2-} - \text{Dy}^{3+}$ . Данная полоса обладает малой интенсивностью по сравнению с основными переходами. На спектре фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 350$  нм) (Рисунок 3.46б) присутствуют  $4f-4f$  переходы:  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (475 нм), наиболее интенсивные  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (575 нм) и  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  (660 нм). В два раза меньшей по интенсивности является линия в синей области видимого спектра, которая соответствует переходу  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ , (Рисунок 3.46б). Число и положение линий на спектрах фотолюминесценции не при изменении содержания  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , однако заметно меняется интенсивность переходов. Следует отметить, что в области концентраций  $x = 0.4 - 0.6$ , при трансформации элементарной ячейки и возникновении центра симметрии наблюдается некоторое снижение и излом на концентрационной зависимости интенсивность люминесценции от состава (Рисунок 3.47). При сравнении двух серий фосфатов с цинком и магнием установлено, что фосфаты допированные катионом  $\text{Zn}^{2+}$  обладают более интенсивным свечением (Рисунок 3.47).

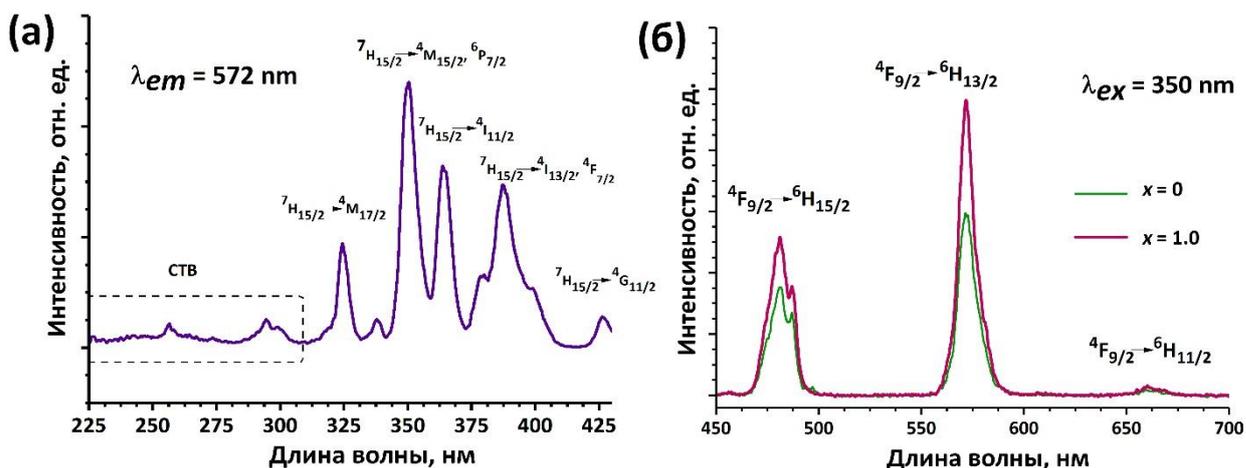


Рисунок 3.46. (а) Спектр возбуждения люминесценции для  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$  и (б) спектры излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0$ ) и  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 1.0$ ).

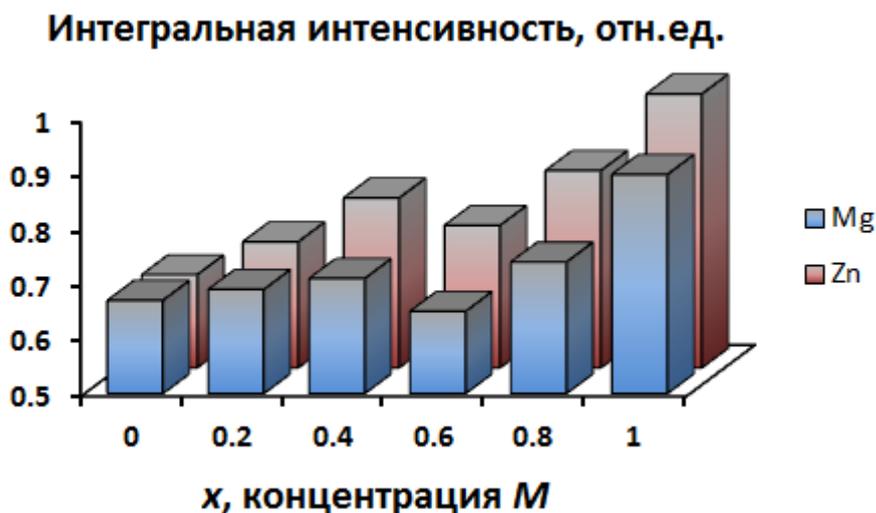


Рисунок 3.47. Интегральные интенсивности для серий  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (Mg) и  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  (Zn).

**Вывод по системе  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ):** Фосфаты  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ,  $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  проанализированы разными методами и показано, что в их кристаллической структуре происходит преобразование полярной структуры (нцс, область I,  $0 \leq x < \sim 0.5$ ) в неполярную (цс, область III,  $\sim 0.8 < x \leq 1$ ), через область структурного разупорядочения с  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$  (область II). Данная трансформация отражается на резком изменении некоторых свойств, таких как параметры элементарной ячейки, величина сигнала генерации второй гармоники и интегральной интенсивности люминесценции. Фосфаты с  $\sim 0.8 < x \leq 1$  демонстрируют

антисегнетоэлектрические свойства (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), фосфаты с  $0 \leq x < \sim 0.5$  демонстрируют сегнетоэлектрические свойства (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Такое поведение согласуется с ранее изученной системой фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ . При введении в структуру катиона двухвалентного металла в двух изученных системах на спектрах фотолюминесценции наблюдается только изменения интенсивности переходов катиона  $\text{Dy}^{3+}$ .

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

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

Фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}_{0.99}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Eu}^{3+}$  (далее  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) получали в виде порошков твердофазным методом из  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9 %),  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{ZnO}$  (99.99%),  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Eu}$ , 99.99%). Все реактивы были проверены методом РФА, рентгенограммы не содержали рефлексы примесных фаз. Стехиометрические количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов и медленным охлаждением до комнатной температуры. Дополнительно была получена заведомо двухфазная смесь, эквивалентная стехиометрической формуле  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , смешиванием эквивалентных соотношений ( $0.3\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+} + 0.7\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ). Смесь была названа  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+} \textit{mixed}$ . Также эта смесь была отождествлена, при тех же условиях что и получаемые соединения твердофазным методом при 1373 К (отож. смесь).

#### 3.9.2 Рентгенофазовый анализ.

Сравнение рентгенограмм (Рисунок 3.48) предельных составов ( $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$ ) с образцом из середины ряда ( $x = 0.7$ ) и полученной двухфазной смеси ( $x = 0.7$  смесь) показало, что число и положение рефлексов с учетом сдвигов совпадает с чистыми  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 49-1086) и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$  (PDF#2 46-801). Заведомо двухфазный состав имеет

рефлексы предельных составов  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (пр. гр.  $R3c$ ) и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Стехиометрический состав  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , полученный прямым синтезом ( $x = 0.7$  отожженная смесь), имеет рентгенограмму похожую на  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , и не похожую на заведомого двухфазную смесь  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  *mixed*, для которой, как и ожидалось, наблюдаются рефлексы двух предельных составов. С увеличением содержания  $\text{Mg}^{2+}$  рефлексы сдвигаются в область меньших углов, относительно рефлексов  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Также наблюдается увеличение FWHM (Рисунок 3.49а и б) по сравнению с предельными составами, что косвенно может указывать на наличие структурного разупорядочения в области составов с  $0.4 < x < 0.8$ . Образование структурного разупорядочения при температурной обработке смеси двух фаз сопровождается «перераспределением» катионов между центро- и нецентросимметричными фазами, область которой была названа «областью структурного разупорядочения». По видимому, в этой области происходит формирование составов со структурным разупорядочением, в которой присутствуют «фрагменты структуры», отвечающие как за сегнето- (пр. гр.  $R3c$ ) так и антисегнетоэлектрическое (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) состояние.

Подтверждением того, что образуется состав с особым строением так же могут служить рассчитанные значения областей когерентного рассеяния (Рисунок 3.49в), которые имеют минимальное значение при содержании  $\text{Mg}^{2+}$  равным  $x = 0.7$ , соответствующее области **II**. Уменьшение значений данного параметра указывает на морфологическую особенность состава, эквивалентного стехиометрической формуле  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , как совокупность рассеивающих фрагментов (доменов) нанометрового размера, часть из которых обладает строением *нцс* сегнетоэлектрической фазы с пр. гр.  $R3c$ , а другая – *цс* антисегнетоэлектрической фазы с пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Таким образом, можно отметить, что в области **II** составы действительно содержат «фрагменты» как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические.

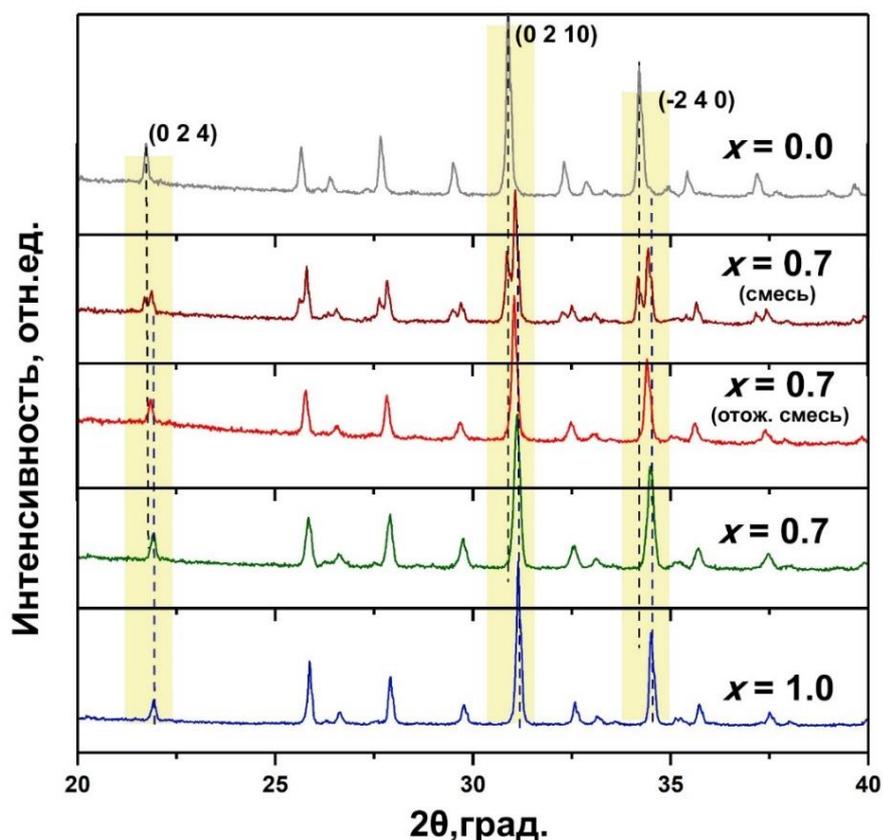


Рисунок 3.48. Фрагменты рентгенограмм для синтезированных  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0, 0.7, 1.0$ ), а также  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  mixed ( $x = 0.7$  смесь и отож. смесь).

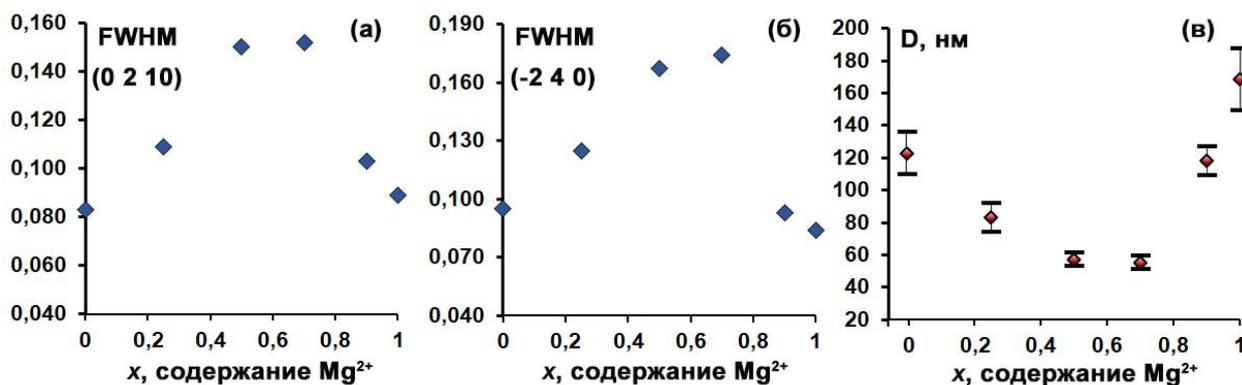


Рисунок 3.49. Значения FWHM для (а) рефлекса (0 2 10) и (б) рефлекса (-2 4 0); (в) оцененные значения областей когерентного рассеяния в зависимости от содержания  $\text{Mg}^{2+}$  для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.9.3 Фотолюминесцентные свойства

Спектр излучения (Рисунок 3.50) фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$ ) для серии  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  содержит стандартные внутрицентровые  $4f - 4f$  переходы катиона  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ), расположенные при 578, 591, 615,

652 и 695 нм, соответственно. Максимальная интенсивность наблюдается при 615 нм, соответствующая переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Для заведомо двухфазного образца  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  mixed число и положение линий на спектре фотолюминесценции такое же, что и для других составов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом на самом спектре фотолюминесценции разницы между пр. гр. не наблюдается. Общая интегральная интенсивность фотолюминесценции (Рисунок 3.50 вставка) для смеси и синтезированного состава  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  немного различаются. Для смеси интенсивность люминесценции выше из-за вклада *yc* фазы, которая имеет большую интегральную интенсивность. С увеличением содержания  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается рост интенсивности люминесценции, что, по-видимому, связано с образованием *yc* фазы.

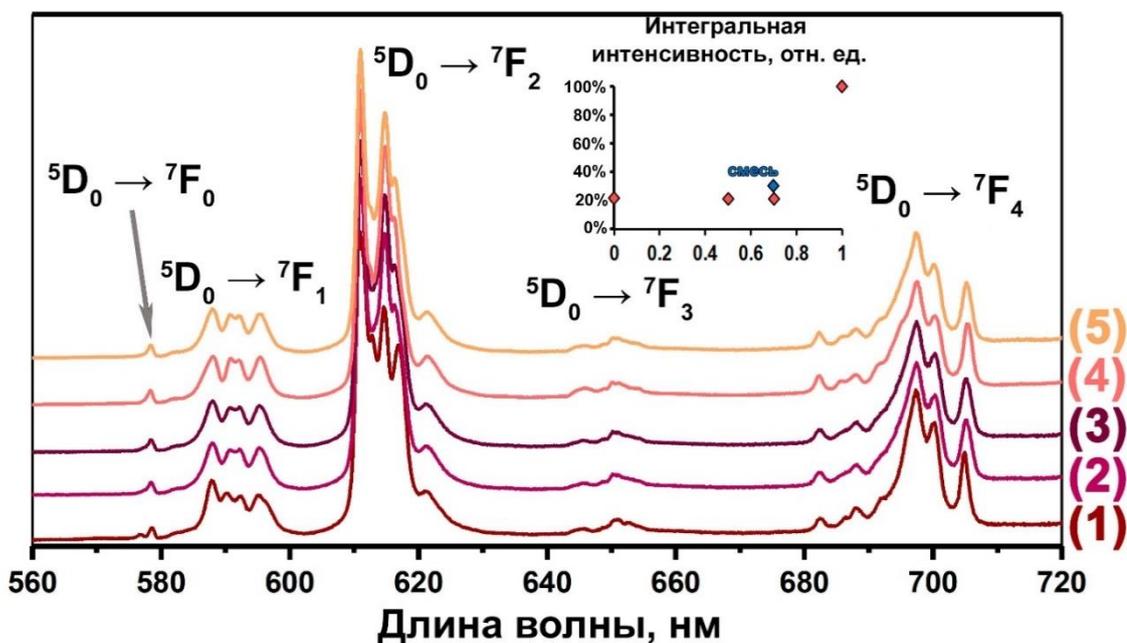


Рисунок 3.50. Спектр эмиссии фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) для  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$   $x = 0$  (1),  $x = 0.5$  (2),  $x = 0.7$  (3),  $x = 1.0$  (4) и заведомо двухфазный образец со стехиометрией  $x = 0.7$  (5). Вставка показывает зависимость интегральной интенсивности от  $x$ , синяя точка соответствует заведомо двухфазному образцу со стехиометрией  $x = 0.7$ .

#### 3.9.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.

На Рисунок 3.51 приведены ДСК кривые охлаждения некоторых образцов из системы  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . На кривой ДСК соединения

$\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  наблюдается один пик в области  $\sim 788$  К (Рисунок 3.51а,б,в) характеризующий фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик ( $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}c$  или  $R\bar{3}m$ ). На кривой ДСК соединения  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  наблюдается один пик в области  $\sim 673$  К (Рисунок 3.51а,б,в) характеризующий фазовый переход антисегнетоэлектрик-параэлектрик ( $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ ). При введении в структуру  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается уменьшением температур фазового перехода. Для предполагаемого образца  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  из области структурного разупорядочения наблюдается два перехода при  $\sim 673$  К и  $\sim 788$  К (Рисунок 3.51а). Причем положения максимумов на аномалиях совпадают с чистыми фосфатами  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Для заведомо двухфазного состава (Рисунок 3.51б)  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  *mixed*, который был приготовлен смешиванием эквивалентных количеств  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , на ДСК также наблюдаются две аномалии при  $\sim 673$  К и  $\sim 788$  К. Такие же пики были зарегистрированы и для заведомо двухфазной смеси, отождествленной при 1373 К (Рисунок 3.51в). Положение максимумов точно совпадает с пиками на ДСК для  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом пики на ДСК кривых совпадают для  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , полученного из исходных оксидов, из  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  *mixed*, из отождествленного  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  *mixed*. Для выбранных составов изменяется только интенсивность этих экстремумов на ДСК кривых. Таким образом ДСК кривые синтезированного состава из области структурного разупорядочения (область **II**,  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ) и «заведомо двухфазного состава» не различимы между собой, что указывает на образование особого строения составов из области **II**, названной «областью структурного разупорядочения». Данные ДСК указывают на то, что в образцы из области **II** построены из «фрагментов структуры», отвечающих за сегнето- и антисегнетоэлектрическое состояние.

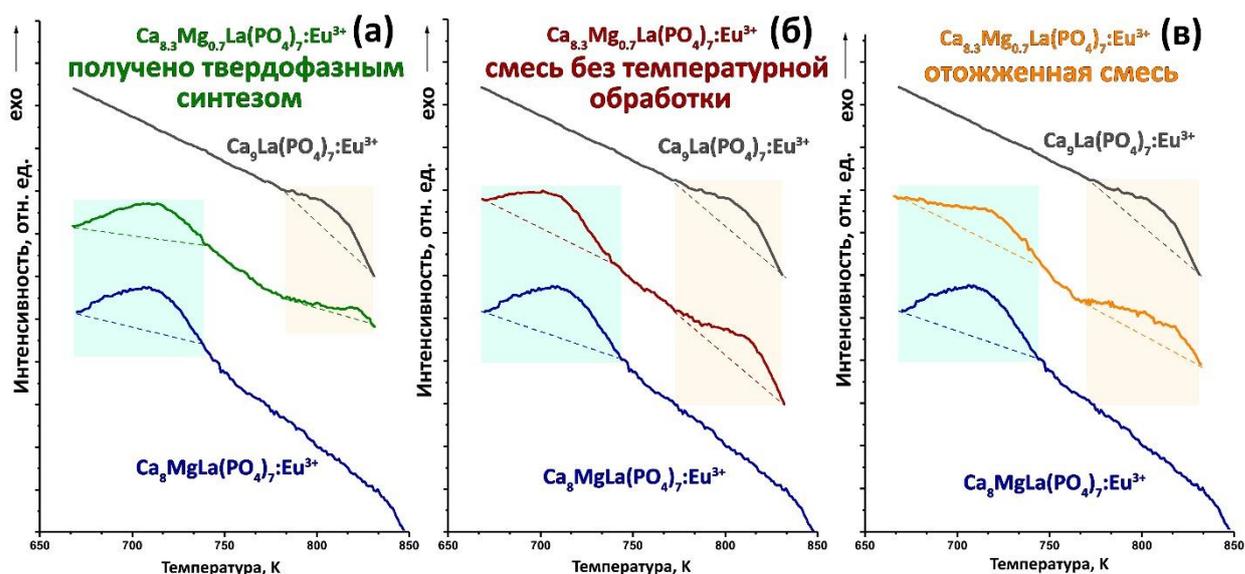


Рисунок 3.51. Кривые ДСК Ca<sub>9</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> и Ca<sub>8</sub>MgLa(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, и Ca<sub>8.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, полученного твердофазным методом (а), смешением конечных составов без температурной обработки (б) и отжигом при 1373 К (в).

**Вывод по системе Ca<sub>9-x</sub>Mg<sub>x</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>:** при проведении замещения Ca<sup>2+</sup> → Mg<sup>2+</sup> в серии на дифрактограммах все рефлексы отвечают структурному типу витлокит. На спектрах фотолюминесценции наблюдается только изменения интенсивности переходов катиона-активатора. Можно также выделить три области: 1) **I** (0 ≤ x < ~0.5) область, в которой вещества, кристаллизующиеся в пр. гр. R3c; 2) **II** (~0.5 < x < ~0.8) область структурного разупорядочения, в которой наблюдаются «фрагменты» пр. гр. R3c и R3̄c; 3) **III** область (~0.8 < x ≤ 1), в которой вещества, кристаллизующиеся в пр. гр. R3̄c. Методами ДСК и фотолюминесценцией показано, что составы из области **II** содержат, вне зависимости от их способа получения, как антигнетоэлектрические, так и сегнетоэлектрические «фрагменты».

### 3.10 Фосфаты Ca<sub>9.5-1.5x</sub>ZnEu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>.

#### 3.10.1 Синтез Ca<sub>9.5-1.5x</sub>ZnEu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>.

Фосфаты Ca<sub>9.5-1.5x</sub>ZnEu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 1) получали в виде порошков твердофазным методом из CaHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (99.9 %), CaCO<sub>3</sub> (99.99%), ZnO (99.99%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%). Все реактивы были проверены методом РФА, на дифрактограммах не наблюдалось примесных фаз. Стехиометрические

количества перетирались в алундовых ступках. Отжиг производился в корундовых тиглях путем медленного нагрева до 1373 К в течение 15 часов с последующей выдержкой в течение 40 часов и медленным охлаждением до комнатной температуры.

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

Фрагмент дифрактограмм для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  показаны на рисунке 3.52. Положение рефлексов совпадает с чистым  $\beta$ -ТСП (PDF#2 47-399), что указывает на отсутствие примесных фаз. Наблюдается смещение главного рефлекса (0 2 10) в сторону больших углов из-за введения катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , радиус которого меньше чем радиус кальция. Возможность замещения катиона кальция на катион европия может быть так же подтверждена расчетом относительной разницы ионных радиусов:

$$D_r = \left| \frac{r_s - r_d}{r_s} \right| \times 100\%, \text{ где}$$

$r_s$  и  $r_d$  это ионные радиусы для замещаемого и допируемого катиона, соответственно, при одинаковом КЧ. Результаты приведены в таблице Таблица 3.15. Таким образом катион  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре может замещать катион  $\text{Ca}^{2+}$  в позициях  $M1$ - $M3$ , но не замещает катион  $\text{Zn}^{2+}$  в позиции  $M5$ . Отсутствие дополнительных рефлексов на дифрактограмме говорит о том, что замещение произошло полностью. Поскольку известно, что  $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуется в *нцс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ , а  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  в *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ , то вывод о пространственной группе можно сделать измерениями ГВГ. Так для  $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$  наблюдается сигнал ГВГ в 1.3 единиц кварцевого эталона. Значения ГВГ плавно уменьшаются с увеличением  $x$ . Сигнал полностью пропадает при  $x = 6/6$ , что говорит об образовании *цс* пр. гр. при полном введении 6 катионов катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в структуру с образованием полностью вакантной позиции  $M4$ .

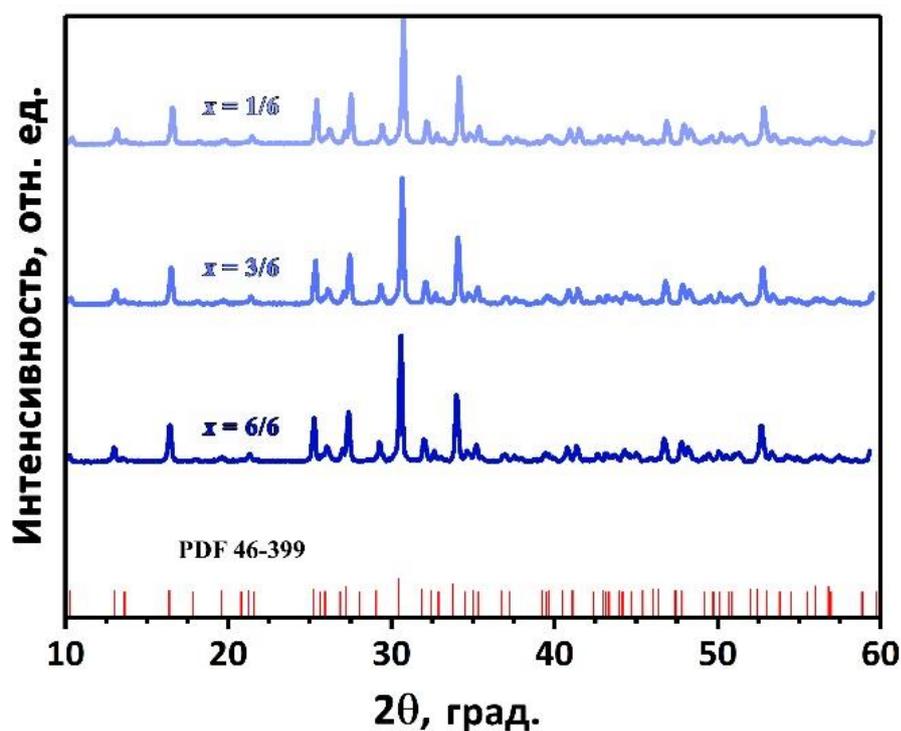


Рисунок 3.52. Диффрактограмма для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 1/6, 3/6, 6/6$  и Брегговские отражения для чистого  $\beta$ -TCP (PDF#2 46-399).

Таблица 3.15. Разница ионных радиусов между замещаемым и допируемым катионами.

Допируемый ион	Радиус, Å / КЧ	$D_r, \%$		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
		1.12 Å / 8	1.00 Å / 6	0.74 Å / 6
$\text{Eu}^{3+}$	1.066 Å / 8 0.947 Å / 6	4.8 –	– 5.3	– -39.2

### 3.10.3 Мёссбауэровская спектроскопия на $^{151}\text{Eu}$ .

Полученные спектры (Рисунок 3.53) могут быть описаны тремя компонентами с одинаковой шириной (симметричными синглетами) для  $x = 1/6$  и  $3/6$  и двумя компонентами с одинаковой шириной (симметричными синглетами) для  $x = 6/6$ . Все синглеты имеют небольшое уширение от 1.60 до 2.01. Наибольший Синглет1 (~51%) для всех образцов с  $\delta$  от  $-1.09$  до  $-1.14$  мм/с соотносится с  $\text{Eu}^{3+}$  занимающим позицию  $M1$ . Синглет2 (~36%) и маленькой интенсивности Синглет3 (~13%) могут быть соотнесены с  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях  $M2$  и  $M3$ . Такое распределение катионов по позициям структуры хорошо соотносится с рассчитанными заселенностями позиций в похожих структурах.

Например, заселенность позиций европием в структуре  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.75$ )  $M1:M2:M3$  составляет 48%:35%:18% что близко к заселенностям 52%:37%:11% найденным из мёссбауэровских данных. Значения достаточно точно совпадают с учетом инструментальной погрешности измерений.

Отсутствие третьего компонента для состава с  $x = 6/6$  может косвенно указывать на размещение катионов европия в двух позициях  $M1$  и  $M2$ , которое реализуется в соединении  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  с *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ .

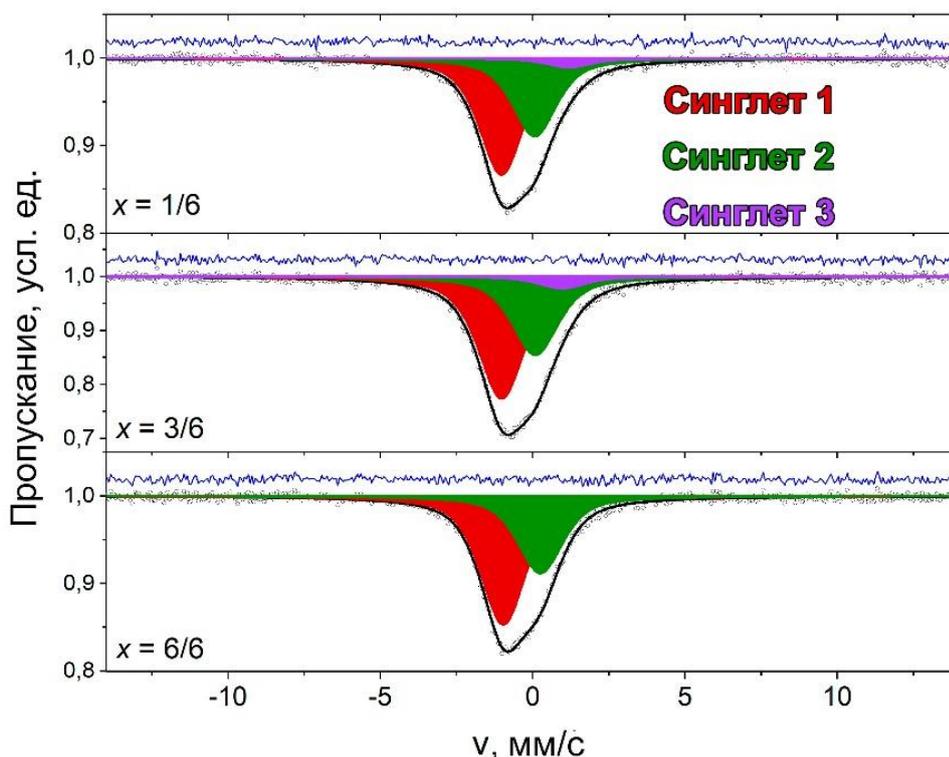


Рисунок 3.53. Мёссбауэровские спектры для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 1/6, 3/6, 6/6$ .

#### 3.10.4 Люминесцентные свойства.

Спектр фотолюминесценции для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ , зарегистрированный при  $\lambda_{em} = 615$  нм, (Рисунок 3.54) содержит стандартные переходы для катиона  $\text{Eu}^{3+}$  для всей серии твердых растворов. Область от 220 до 330 нм соотносится с областью переноса заряда (СТВ), отвечающую за перенос энергии от кислорода к  $4f$  уровням катиона РЗЭ. В области 330 – 420 нм наблюдается серия линий, отвечающая внутрицентровым  $4f - 4f$  переходам катиона  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$  при 362 нм  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,4}$  при 380 нм,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$

при 395 нм и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  при 415 нм. С увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается интенсивность переходов.

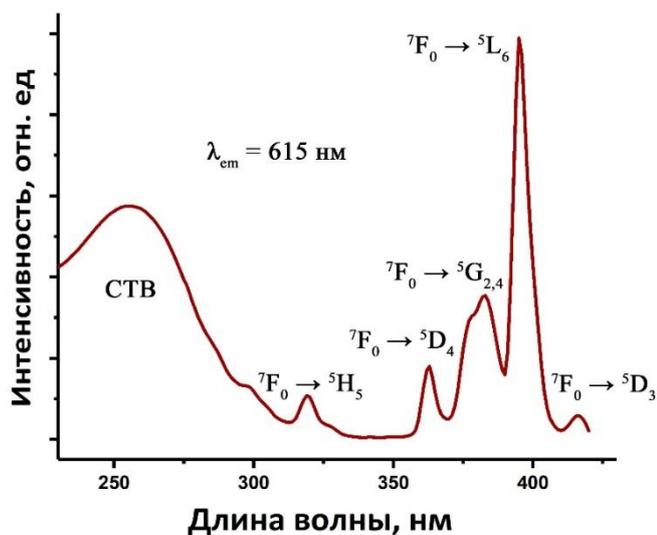


Рисунок 3.54. Спектр возбуждения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 3/6$  ( $\lambda_{em} = 615$  нм).

Спектр излучения фотолюминесценции (Рисунок 3.55) содержит стандартные внутрицентровые переходы  $4f - 4f$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  ${}^5D_0$  на  ${}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) уровни. Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  наблюдается в области от 610 до 630 нм и является самым интенсивным в красной области видимого спектра. Остальные линии при 580, 591, 651 и 698 нм, соответствующие  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  переходам, имеют существенно меньшую интенсивность по сравнению с главной линией. Вставка на рисунке 3.55 показывает зависимость интегральной интенсивности от состава. Увеличение интегральной интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается для всех составов, т.е. во всей серии не наблюдаются процессы концентрационного тушения.

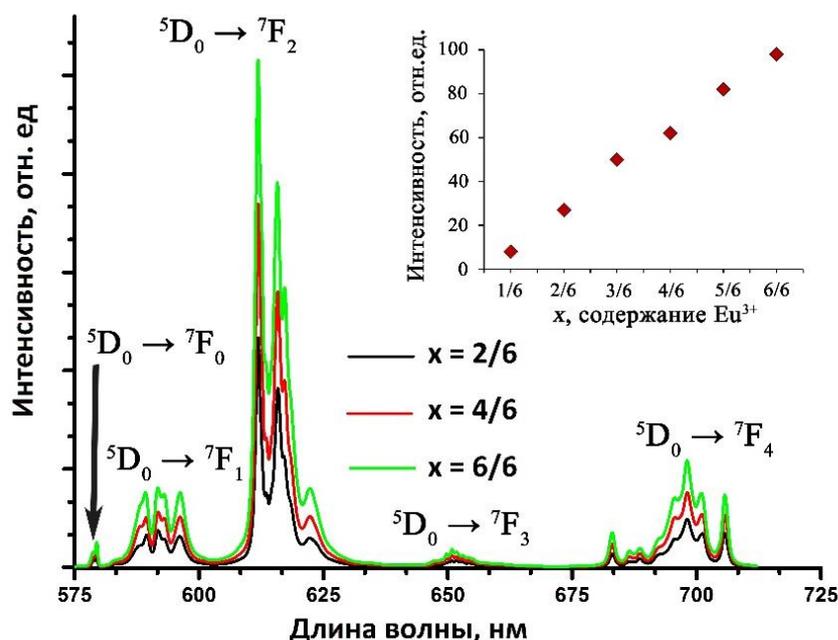


Рисунок 3.55. Спектр излучения фотолюминесценции для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $x = 2/6, 4/6, 6/6$  ( $\lambda_{ex} = 395$  нм); вставка показывает интегральную интенсивность.

Детальное изучение перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{ex} = 395$  нм может показать число неэквивалентных катионных позиций в структуре (Рисунок 3.56а). В области перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  можно выделить две линии:  $\sim 578.5-578.8$  нм и  $\sim 579.45$  нм. Левый пик не является симметричным для составов с  $x = 2/6$  и  $4/6$  и его положение не смещается при увеличении содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Этот пик должен быть образован от переходов катиона европия в позициях  $M3$  и  $M1$  структуры [83]. Правый пик образован катионами европия в позиции  $M2$  [83]. При переходе к составу с  $x = 6/6$  левый пик вырождается в один и приобретает симметричный характер. Наличие только двух линий в области перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  не противоречит структурным данным соединения  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 6/6$ ), где катион  $\text{Eu}^{3+}$  занимает две позиции  $M3$  и  $M1$  ( $M1 = M2$ ). Искажение кислородного окружения  $\text{Eu}^{3+}$  в серии подтверждает фактор асимметрии  $R/O = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ . Как видно из рисунка 3.56б коэффициент асимметрии  $R/O$  для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  увеличивается с увеличением содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , что указывает на увеличение искажения его координационных полиэдров.

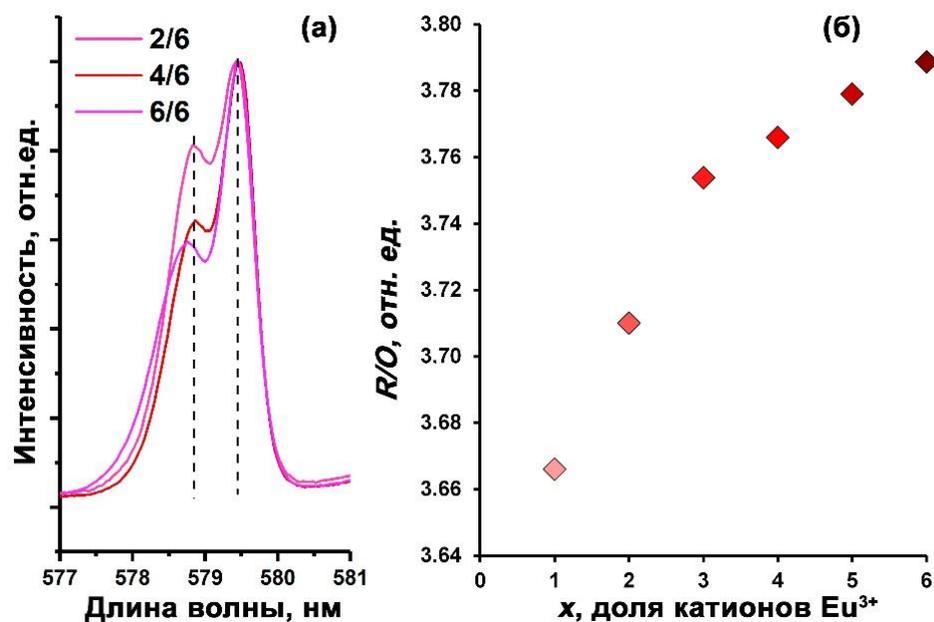


Рисунок 3.56. (а) Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{ex} = 395$  нм  $x = 2/6, 4/6, 6/6$ ; (б) Коэффициент асимметрии  $R/O$  для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

### 3.10.5 Цветовые характеристики.

Расчеты цветовых координат показывают, что все синтезированные образцы обладают люминесценцией в красной области (Таблица 2.3). Учитывая погрешность метода расчета (около 5%) можно считать, что все значения являются одинаковыми и близкими к красному стандарту (0.67, 0.33) и коммерчески используемому люминофору  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (0.655; 0.345) (Рисунок 3.57).

Таблица 3.16. Значения (X,Y) CIE цветовых координат для  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

содержание $\text{Eu}^{3+}$	Цветовые координаты	
	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

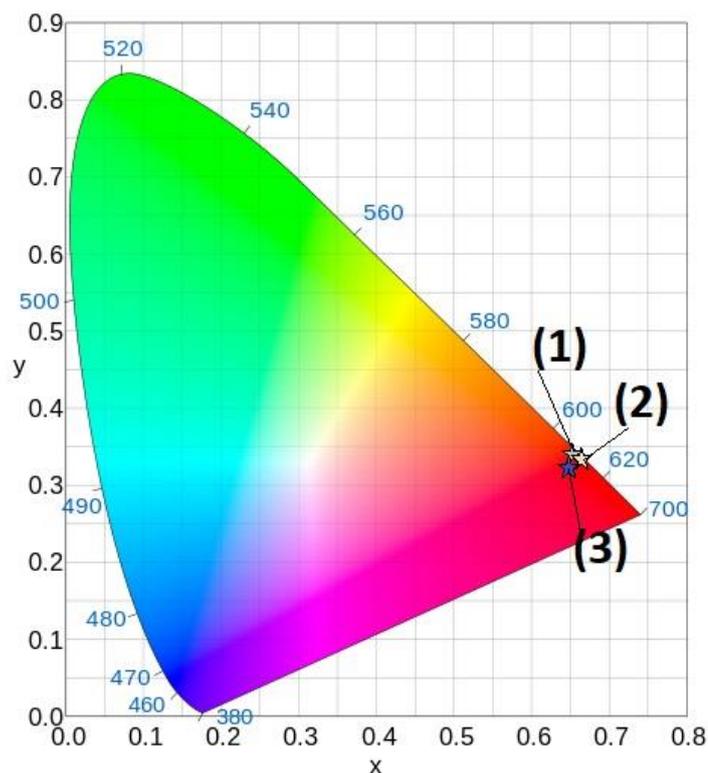


Рисунок 3.57. CIE координаты для  $\text{Ca}_{8.75}\text{ZnEu}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$  (1), красного стандарта (2) и коммерческого люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (3).

**Выводы по системе  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ :** Рентгенограммы всех составов не отличаются, что указывает на образование твердых растворов в области составов  $0 \leq x \leq 1$ . На спектрах возбуждения и излучения фотolumинесценции наблюдаются стандартные внутрицентровые переходы катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Максимальная интенсивность фотolumинесценции наблюдается при 615 нм, соответствующая красной области видимого спектра. Интегральная интенсивность люминесценции растет с введением катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Процессов концентрационного тушения в твердых растворах не наблюдается. Образцы обладают интенсивной красной люминесценцией.

#### 4 Обсуждение результатов

Все синтезированные в работе фосфаты кристаллизуются в структурном типе витлокит (Таблица 4.1). Известно [69], что фосфаты кальция из семейства витлокит могут кристаллизоваться в различных пр. гр.:  $R3c$ ,  $R\bar{3}c$ ,  $R\bar{3}m$ . Рентгенограммы фаз с пр. гр.  $R3c$  и  $R\bar{3}c$  не различимы. На рентгенограммах фаз с пр. гр.  $R\bar{3}m$  в отличие от рентгенограмм с пр. гр.  $R3c$ ,  $R\bar{3}c$  отсутствуют несколько очень слабых рефлексов (Рисунок 4.1). По этой причине определить истинную симметрию кристаллической структуры фосфатов минерала витлокит затруднительно. Для определения пр. гр. в настоящей работе использовали дополнительные методы анализа. Так, по данным рентгеновской дифракции, сигналам ГВГ, диэлектрической и люминесцентной спектроскопии и ДСК фосфаты  $Ca_8M^{2+}R'_{1-x}R''_x(PO_4)_7$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$ , а  $R', R''$  катионы РЗЭ) можно разделить на *нцс* и *цс* строения, в зависимости от катионного состава. Показано влияние природы катионов на формирование симметрии витлокитоподобных фосфатов. Фосфаты  $Ca_8M^{2+}R'_{1-x}R''_x(PO_4)_7$  (где  $M^{2+} = Ca^{2+}$ ) обладают низкими сигналами ГВГ и аномалией на кривых диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ). Совокупность этих факторов указывает на формирование в исследуемых твердых растворах *нцс* пр. гр.  $R3c$  (Таблица 4.1). При проведении изовалентного замещения в позиции  $M5$   $Ca^{2+}$  на  $M^{2+}$  с меньшим радиусом образуются твердые растворы, обладающие нулевыми сигналами ГВГ и отсутствием аномалии на кривых  $\tan\delta$ . Совокупность этих факторов указывает на формирование в этих твердых растворах *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$  (Таблица 4.1). Таким образом, вне зависимости от катиона РЗЭ твердые растворы  $Ca_8M^{2+}R'_{1-x}R''_x(PO_4)_7$  могут кристаллизоваться как в пр. гр.  $R3c$  ( $M^{2+} = Ca^{2+}$ ), так и в пр. гр.  $R\bar{3}c$  ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ). Образование *цс* структур при введении в структуру типа витлокит катионов  $Zn^{2+}$  или  $Mg^{2+}$  подтверждено и ранее в работах [30, 31, 52]. Не зависимо от симметрии кристаллической структуры в спектрах возбуждения и излучения

фотолюминесценции наблюдаются характерные внутривалентные  $4f-4f$  переходы для катионов РЗЭ. При совместном допировании Sm/Eu, Tb/Eu наблюдаются переходы, отвечающие обоим катионам, что указывает на процессы переноса энергии.

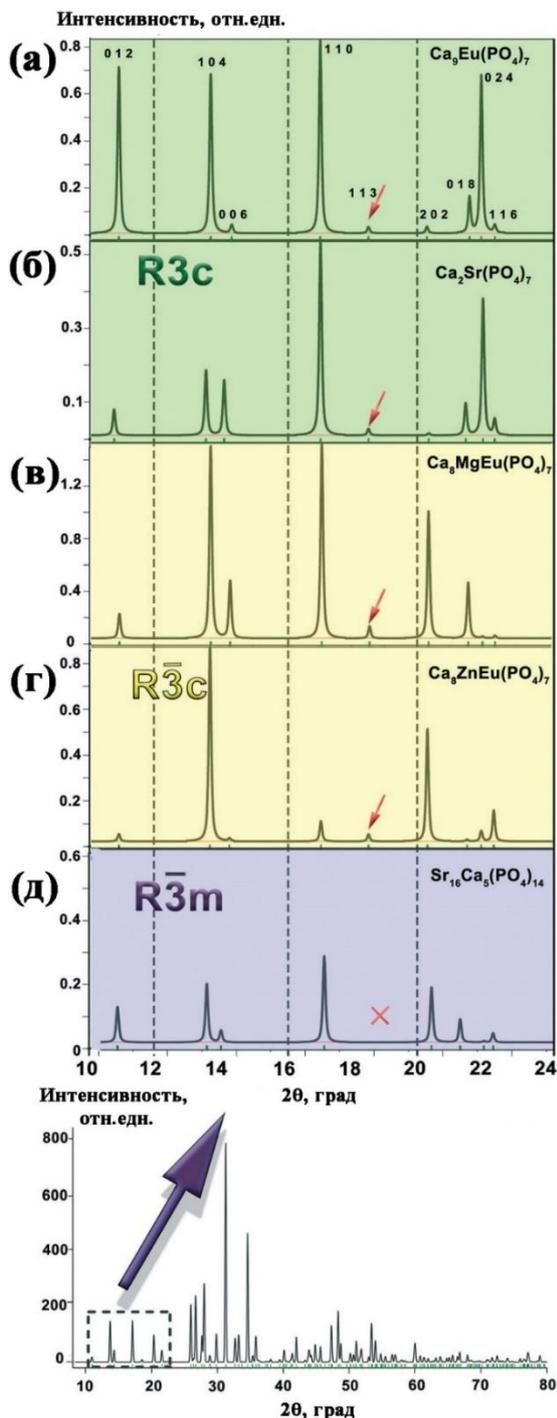


Рисунок 4.1. Фрагменты рентгенограмм для (а)  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), (б)  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) [28], (в)  $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), (г)  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), (д)  $\text{Sr}_{16}\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{14}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [28] и теоретическая рентгенограмма для  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ .

Таблица 4.1. Сравнительная характеристика синтезированных в работе систем и их классификация по пространственным группам и свойствам.

<u>нецентросимметричные пр.гр. <math>R\bar{3}c</math></u>	<u>центросимметричные пр.гр. <math>R\bar{3}c</math></u>
<p>Общая формула <math>Ca_9R^{3+}(PO_4)_7</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- на рентгенограммах рефлексы совпадают с <math>Ca_{10.5}(PO_4)_7</math> (PDF#2 70-2065)</li> <li>- параметры элементарной решетки меняются линейно образуются непрерывные серии твердых растворов</li> <li>- регистрируются сигналы ГВГ</li> <li>- регистрируется аномалия на <math>\tan\delta</math></li> </ul>	<p>Общая формула <math>Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- на рентгенограммах рефлексы совпадают с <math>Ca_{10.5}(PO_4)_7</math> (PDF#2 70-2065).</li> <li>- параметры элементарной решетки меняются линейно образуются непрерывные серии твердых растворов</li> <li>- отсутствуют сигналы ГВГ</li> <li>- отсутствует аномалия на <math>\tan\delta</math></li> </ul>
$Ca_9Tb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$	$Ca_8MgTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$
	$Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$
$Ca_9Sm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$	$Ca_8MgSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$
$Ca_9Gd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$	$Ca_8MgGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$
	$Ca_8ZnGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$
$Ca_9Gd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$	$Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$
<p>Системы с вырождением свойств и существованием трех областей:  <b>I</b> область непрерывная серия твердых растворов (<i>нцс</i> пр. гр. <math>R\bar{3}c</math>)  <b>II</b> область структурного разупорядочения («фрагменты» <i>нцс</i> пр. гр. <math>R\bar{3}c</math> и <i>цс</i> пр. гр. <math>R\bar{3}c</math>)  <b>III</b> область непрерывная серия твердых растворов (<i>цс</i> пр. гр. <math>R\bar{3}c</math>)                  общая формула <math>Ca_{9-x}M_x^{2+}R^{3+}(PO_4)_7</math> или <math>Ca_{9.5-1.5x}M^{2+}R_x^{3+}(PO_4)_7</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- на рентгенограммах рефлексы совпадают с <math>Ca_{10.5}(PO_4)_7</math> (PDF2 70-2065).</li> <li>- рефлексы смещаются в сторону меньших углов.</li> <li>- в двухфазной области наблюдается уширение рефлексов</li> <li>- параметры элементарной ячейки изменяются не линейно</li> <li>- наблюдается вырождение сигналов ГВГ</li> <li>- наблюдается вырождение аномалии на <math>\tan\delta</math></li> </ul>	
$Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )	
$Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )	
$Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )	
$Ca_{9-x}Zn_xDy(PO_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )	
$Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7:Eu^{3+}$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )	
$Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$ <b>I</b> ( $0 \leq x < \sim 0.1$ ), <b>II</b> ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.72$ ), <b>III</b> ( $\sim 0.72 < x \leq 1.0$ )	

Фотолюминесцентные свойства у *нцс* и *цс* фосфатов отличаются только интенсивностью, причем *цс* не всегда обладают большими интегральными интенсивностями. В ряду соединений  $Mg < Ca < Zn$  максимальная общая интегральная интенсивность фотолюминесценции для  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  наблюдается для Zn-содержащих фаз. Для увеличения интенсивности фотолюминесценции необходимо уменьшить число неэквивалентных центров эмиссии в структуре, а также сделать их более искаженными (Таблица 4.2), поскольку большинство *f-f* переходов реализуются из несимметричных центров. Уменьшение числа неэквивалентных позиций возможно за счет формирования *цс* структуры с помощью изовалентного замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ . Такое замещение сопровождается уменьшением параметров элементарных ячеек, а как следствие и расстояний между активными катионами. Уменьшение расстояния будет приводить к концентрационному тушению. Для уменьшения процессов концентрационного тушения необходимо ограничить расстояния между люминесцентными центрами, которые должны быть не меньше 5Å. Для оценки процессов концентрационного тушения служит формула для вычисления расстояний между люминесцентными центрами:

$$R = 2 \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi xN}}, \text{ где}$$

$V$  – объем элементарной ячейки,  $N$  – общее количество катионных позиций для катиона-активатора в элементарной ячейке,  $x$  – молярная концентрация катиона-активатора. Рассчитанные расстояния между люминесцентными центрами (Таблица 4.2) для  $Eu^{3+}$  допированных фосфатов, показывают, что для веществ с *цс* пр. гр. наибольшие расстояния наблюдаются именно для  $Ca_8ZnEu(PO_4)_7$ . Также расстояния  $M1-M1/M1-M3/M3-M3$  (Таблица 4.2) для Zn-содержащих фосфатов являются наибольшими, что, по-видимому, и является причиной увеличения общей интегральной интенсивности у соединений с цинком.

Таблица 4.2. Усреднённые параметры элементарной ячейки.

полиэдр	параметры	$\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$
		Mg [30]	Zn [31]	[46]
	пр. гр.	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R3c$
	$V, \text{Å}^3$	3445.1(2)	<b>3456.5(3)</b>	3523.2(1)
	$R_{\text{Eu-Eu}}, \text{Å}$	4.32	<b>4.35</b>	4.36
M1	DI	0.03649	<b>0.03260</b>	0.05514
	$\langle \text{M1-M1} \rangle, \text{Å}$	4.32	<b>4.35</b>	4.42
	$\langle \text{M1-M2} \rangle, \text{Å}$	-	-	3.91
	$\langle \text{M1-M3} \rangle, \text{Å}$	3.98	<b>3.62</b>	3.76
	$\langle \text{M1-O} \rangle$	2.47	<b>2.46</b>	2.47
M3	DI	0.05229	<b>0.06401</b>	0.03598
	$\langle \text{M3-M3} \rangle, \text{Å}$	5.16	<b>5.25</b>	4.42
	$\langle \text{M3-M2} \rangle, \text{Å}$	-	-	3.68
	$\langle \text{M3-O} \rangle, \text{Å}$	2.54	<b>2.53</b>	2.42
M2	DI	-	-	0.02395
	$\langle \text{M2-M2} \rangle, \text{Å}$	-	-	4.34
	$\langle \text{M2-O} \rangle, \text{Å}$	-	-	2.55

Похожая зависимость наблюдается также и для серии  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Для Zn-допированных твердых растворов наблюдается наибольшая интегральная интенсивность, что также может быть связано с большими расстояниями между люминесцентными центрами в структуре, а также формированием лучшей кристалличности Zn-содержащих фосфатов.

В фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) обнаружено три области составов (**I** ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), **III** ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ )), где физико-химические свойства меняются закономерно (Таблица 4.1). Однако, установление границ существования выявленных областей является не тривиальной задачей. Рентгенограммы трех областей не различаются между

собой. Можно только отметить, что все синтезированные вещества кристаллизуются в структурном типе витлокит. Однако, на зависимостях изменения параметров элементарной ячейки от концентрации  $M^{2+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) на границах области структурного разупорядочения (II  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ) наблюдается их излом. Такое поведение параметров ячеек указывает об отсутствии образования непрерывной серии твердых растворов. На спектрах возбуждения и излучения фотолюминесценции всех синтезированных фаз наблюдаются только стандартные внутрицентровые переходы катионов РЗЭ. Интегральная интенсивность, факторы асимметрии  $R/O$  ( $Eu^{3+}$ ) и  $Y/G$  ( $Dy^{3+}$ ) меняются не линейно с формированием трех областей: I ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), II ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), III ( $\sim 0.8 < x \leq 1.0$ ). Дополнительную информацию о строении фаз дает переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) катиона  $Eu^{3+}$ . Для чистого  $Ca_9Eu(PO_4)_7$  данный переход может быть описан тремя гауссовскими компонентами, которые соответствуют трем неэквивалентным позициям катиона  $Eu^{3+}$  в  $M1$ - $M3$ - $M2$ . При замещении  $Ca^{2+} \rightarrow M^{2+}$  в фосфатах  $Ca_{9-x}M_xEu(PO_4)_7$  ( $M^{2+} = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) и  $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7 \cdot Eu^{3+}$  происходит вырождение перехода из трёхкомпонентного в двухкомпонентный, поскольку позиции  $M1$  и  $M2$  становятся эквивалентными в  $uc$  структурах.

Принадлежность к пр. гр. подтверждается и диэлектрическими измерениями. Так, на температурной зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдается аномалия, которая указывает на наличие фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик или антисегнетоэлектрик-параэлектрик. Однако на кривых  $\tan\delta(T)$  для всех веществ с общей формулой  $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$  (где  $M^{2+} = Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ;  $R^{3+}$  – катионы РЗЭ) не наблюдается аномалии, что указывает на антисегнетоэлектрическую природу фазового перехода  $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ . Значит, вещества общего состава  $Ca_8M^{2+}R^{3+}(PO_4)_7$  кристаллизуются в  $uc$  пр. гр.  $R\bar{3}c$  [31, 68, 132]. Для всех веществ с общей формулой  $Ca_9R(PO_4)_7$  (где  $R$  – катионы РЗЭ) регистрируется аномалия на  $\tan\delta(T)$ , что указывает на сегнетоэлектрический фазовый переход с

изменением пр. гр.  $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ . Для всех исследуемых фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  (где  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{R}$  – катионы РЗЭ) на кривых  $\varepsilon(\text{T})$  наблюдается аномалия, т.е. существует температурный фазовый переход. Однако на кривых  $\tan\delta(\text{T})$  наблюдается аномалия для начальных составов, но с увеличением содержания двухвалентного катиона наблюдается постепенное вырождение пика, что связано с образованием *цс* структуры. В серии  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  образование *цс* структуры происходит только при пределе замещения  $x = 1$ , поэтому полное отсутствие аномалии на  $\tan\delta(\text{T})$  наблюдается только в конечном составе.

Наличие трех областей составов: **I** ( $0 \leq x < \sim 0.5$ ), **II** ( $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), **III** ( $\sim 0.8 < x \leq 1$ ) также подтверждают ДСК измерения на примере фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  с  $x = 0$  (область **I**),  $x = 1$  (область **III**), а с  $x = 0.7$  (область **II**). На кривых ДСК  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , приготовленного тремя разными способами (отжиг смеси исходных оксидов, двухфазная смесь приготовленная из  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , отжиг двухфазной смеси) наблюдали одни и те же фазовые переходы, характерные для  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Наличие двух фазовых переходов у  $\text{Ca}_{8.3}\text{Mg}_{0.7}\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  указывает на наличие в его структуре «фрагментов» отвечающих за сегнето- и антисегнетоэлектрические переходы.

Таким образом, при изучении систем  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) комплексом методов установлено образование трех областей: 1) составы с сегнетоэлектрическими свойствами (**I** область,  $0 \leq x < \sim 0.5$ , пр. гр.  $R3c$ ); 2) область структурного разупорядочения (**II**,  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ); 3) составы с антисегнетоэлектрическими свойствами (**III** область,  $\sim 0.8 < x \leq 1$ , пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). В **I** и **III** областях параметры элементарных ячеек, интегральные интенсивности фотолюминесценции, времена жизни в активном состоянии, факторы асимметрии, значения сигналов ГВГ меняются линейно. Между двумя областями **I** и **III** с разной симметрией не наблюдается образование "классической" двухфазной области

(II,  $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$ ), где параметры элементарной ячейки должны оставаться неизменными. В действительности в области II параметры элементарной ячейки линейно уменьшаются при увеличении содержания катионов  $Mg^{2+}$  или  $Zn^{2+}$  (Рисунок 3.36 и Рисунок 3.44). Такое необычное изменение параметров требует дополнительного анализа. Наряду с этим, при увеличении содержания  $Mg^{2+}$  или  $Zn^{2+}$  в системе увеличивается значение FWHM рефлексов на рентгенограммах, причем максимальное значение наблюдается в той же области II (Рисунок 3.49). Проведенный на основании диффракционных данных модельный расчёт области когерентного рассеяния обнаруживает двукратное уменьшение этого параметра в области II (с 120 – 140 нм для областей I и III до 50 – 60 нм для составов из области II). Такое существенное уменьшение области когерентного рентгеновского рассеяния в области II указывает на морфологическую особенность этого межфазного состояния как совокупность рассеивающих фрагментов (доменов) нанометрового размера, часть из которых обладает строением *нцс* сегнетоэлектрической фазы с пр. гр.  $R3c$ , а другая – *цс* антисегнетоэлектрической фазы с пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Подобное наноструктурирование межфазных состояний с различным дипольным упорядочением хорошо известно в системах оксидных сегнето- и антисегнетоэлектриков типа перовскита с размытым фазовым переходом [133, 134], но в витлокитоподобных фазах ранее не отмечалось. В настоящей работе данное состояние в области II было названо *областью структурного разупорядочения*, поскольку, по-видимому, в этой области у составов существуют «фрагменты», отвечающие пр. гр.  $R3c$  (сегнетоэлектрические свойства) и пр. гр.  $R\bar{3}c$  (антисегнетоэлектрические свойства).

Таким образом для образования *цс* структуры необходимо два условия:

1) наличие двухвалентного катиона меньшего радиуса чем кальций в позиции  $M5$ , что способствует «выравниванию» полиэдров позиций  $M1$  и  $M2$ ;

2) замещение по схеме  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^{3+} + \square$  с образованием вакансии в позиции  $M4$ , в результате которого позиции  $M4$  и  $M6$  становятся близкими, что улучшает образование *цс* структуры.

Согласно литературе схемы замещений №1 и 2 (Рисунок 4.2) не приводят к изменению пр. гр. Синтезированные фосфаты с общей формулой  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $R$  – катион РЗЭ) кристаллизуются в *нцс* пр. гр.  $R3c$ , а  $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $R =$  катион РЗЭ) в *цс* пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Показано, что при замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$  (схема №4 Рисунок 4.2) наблюдаются три области составов, которые неразличимы на рентгенограммах, но две из них проявляют сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства. Между этими областями образуется область составов со структурным разупорядочением. Границы существования выделенных областей не зависят от природы РЗЭ. Гетеровалентное замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow R^{3+}$  по схеме №3 (Рисунок 4.2) также приводит к образованию *цс* пр. гр., однако ее формирование возможно только при полном освобождении позиции  $M4$  от катионов кальция. Таким образом, чтобы  $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$  кристаллизовался в *цс* группе необходимо одновременное замещение  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{2+}$  и  $R^{3+}$ . Это связано с тем, что для образования *цс* необходимо «уравнивание» позиций  $M4$  и  $M6$ , что возможно только при гетеровалентном замещении на РЗЭ с образованием вакансии в позиции  $M4$ .

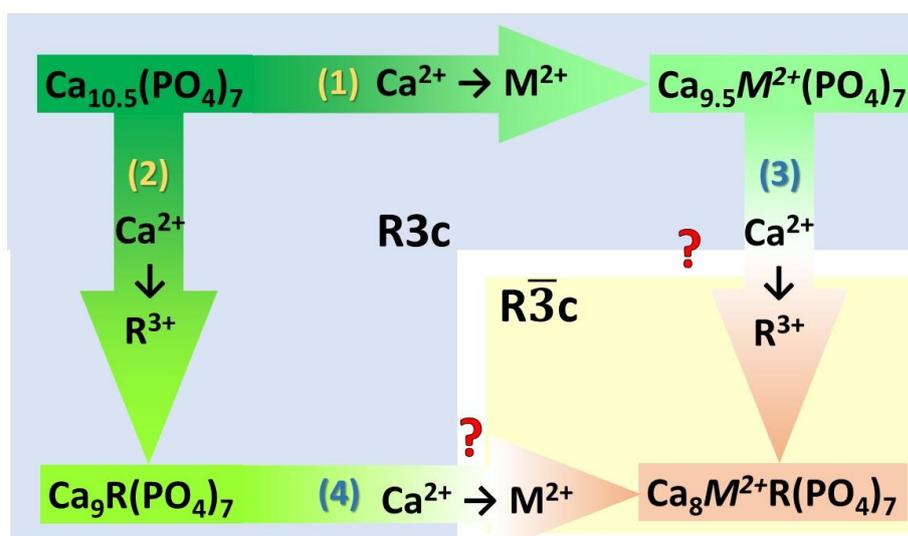


Рисунок 4.2. Связь пространственных групп при изо- и гетеровалентных замещениях в структурном типе витлокит.

## 5 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  $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) 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  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  составляют 49.5% ( $x = 0.75$ ) и 48.9% ( $x = 1.0$ ), что в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{QY} = 29.5\%$ ).

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 центросимметричные твердые растворы. Внедрение катионов цинка в структуру трикальцийфосфатов увеличивает интенсивность люминесценции на 15-20 %.

## 6 Список литературы

1. 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.
2. Kim J.K., Fred Schubert E. Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting // *Opt. Express.* 2008. V. 16. P. 21835-21842.
3. 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. V. 647. P. 965-972.
4. Asmaa E.K., Mohammed E., Giancarlo D.V., Armida S., Rosanna R., Manuela R., Francesco C. Synthesis, structure refinement and vibrational spectroscopy of new rare-earth tricalcium phosphates  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) // *Ceram. Int.* 2017. V. 47. P. 15645 - 15653.
5. Lazoryak B.I., Strunenkov T.V., Golubev V.N., Vovk E.A., Ivanov L.N. Triple phosphates of calcium, sodium and trivalent elements with whitlockite-like structure // *Mater. Res. Bull.* 1996. V. 31. P. 207-216.
6. Kosmyna 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. V. 708. P. 285-293.
7. Zhang Z., Zhang F., Li G., Zhang J., Zhang W. 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. V. 30. P.
8. Chen Y., Guo Q., Liao L., He M., Zhou T., Mei L., Runowski M., Ma B. Preparation, crystal structure and luminescence properties of a novel single-phase red emitting phosphor  $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$  // *RSC Advances.* 2019. V. 9. P. 4834-4842.
9. 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. V. 30. P. 8838-8846.
10. Li L., Tang X., Zheng Y., Wu Z., Chang W., Jiang S., Xiang G., Zhou X. A novel dazzling  $\text{Eu}^{3+}$ -doped whitlockite-type phosphate red-emitting phosphor for white light-emitting diodes // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 4095-4107.
11. Yang L., Mu Z., Zhang S., Wang Q., Zhu D., Zhao Y., Luo D., Zhang Q., Wu F.  $\text{Dy}^{3+}$  Doped  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$ : a novel single-phase full-color emitting phosphor // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 6548-6555.
12. Zhang F., Xie J., Li G., Zhang W., Wang Y., Huang Y., Tao Y. Cation composition sensitive visible quantum cutting behavior of high efficiency green phosphors  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 872-881.
13. Chong D., Wanjun T. Crystal structure, energy transfer and tunable luminescence of  $\text{Ca}_8(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  solid solution phosphor // *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 359-365.

14. Geng Y., Shi Q., You F., Ivanovskikh K.V., Leonidov I.I., Huang P., Wang L., Tian Y., Huang Y., Cui C.e. Site occupancy and luminescence of Ce<sup>3+</sup> ions in whitlockite-related strontium lutetium phosphate // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 116. P. 106-110.
15. Liu S., Liang Y., Zhu Y., Li H., Chen J., Wang S. The exploration of structure evolution and photoluminescence property in Ca<sub>9</sub>Al<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> solid solution phosphors via the construction of bi-directional relationships // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 785. P. 573-583.
16. Leng Z., Li R., Li L., Xue D., Zhang D., Li G., Chen X., Zhang Y. Preferential Neighboring Substitution-Triggered Full Visible Spectrum Emission in Single-Phased Ca<sub>10.5-x</sub>Mg<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphors for High Color-Rendering White LEDs // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 33322-33334.
17. Chen M., Xia Z., Molokeev M.S., Wang T., Liu Q. Tuning of Photoluminescence and Local Structures of Substituted Cations in xSr<sub>2</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-(1-x)Ca<sub>10</sub>Li(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphors // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 1430-1438.
18. Ji H., Huang Z., Xia Z., Molokeev M.S., Atuchin V.V., Huang S. Cation Substitution Dependent Bimodal Photoluminescence in Whitlockite Structural Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (0 ≤ x ≤ 2) Solid Solution Phosphors // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 11119-11124.
19. Tang M., Fan Y., Qiu Z., Zhang J., Yu L., Li C., Lian S., Zhou W. Preparation, luminescence properties and energy transfer of Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>-Tb<sup>3+</sup> phosphors // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 2991-2996.
20. Wu X., Liang Y., Chen R., Liu M., Cheng Z. Photoluminescence properties of emission-tunable Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphor for white light emitting diodes // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 129. P. 1058-1062.
21. Huang C.-H., Luo L., Chen T.-M. An Investigation on the Luminescence and Ce<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup> Energy Transfer in Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Eu<sup>2+</sup> Phosphor // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. J341-J344.
22. Xie M., Wei H., Wu W. Site Occupancy Studies and Luminescence Properties of Emission Tunable Phosphors Ca<sub>9</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Re (Re = Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>) // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 1877-1885.
23. 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 Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup> energy transfer in whitlockite-type phosphate multifunctional phosphors // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 780. P. 266-275.
24. Tang W., Zhang Z. Realization of color tuning via solid-solution and energy transfer in Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup> phosphors // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 5339-5346.
25. Tang W., Zhang Z., Ma Y., Qin D. Color tuning in (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>MgLu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup> phosphor via host composition design and energy transfer // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 9117-9123.
26. Mi R., Liu Y.-g., Mei L., Zhao C., Chen J., Huang Z., Fang M. Crystal structure and luminescence properties of a single-component white-light-emitting

phosphor  $\text{Ca}_8\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 3050-3060.

27. Shannon R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751-767.

28. 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. V. 14. P. 3197-3205.

29. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D.V., Spassky D.A., Lazoryak B.I., Stefanovich S.Y. A novel high color purity blue-emitting  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphor for WLED application // *Optik.* 2021. V. 227. P. 166027.

30. 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.

31. 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. V. 104. P. 20-26.

32. Pan X., Huang J., Zhang K., Pei Z., Ding Z., Liang Y., Gu Z., Li G., Xie H. Iron-doped brushite bone cement scaffold with enhanced osteoconductivity and antimicrobial properties for jaw regeneration // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 25810-25820.

33. Lu J., Chen W., Ying Y., Jiang S., Zhao K. Apatite texture and trace element chemistry of carbonatite-related REE deposits in China: Implications for petrogenesis // *Lithos.* 2021. V. 398-399. P. 106276.

34. Wang L., Liu K., Wang J., Zhao L., Xu Y., Zhou R., Chen L., Qu B. Defects levels and VUV/UV luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped chloroapatite phosphors  $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // *Opt. Mater.* 2020. V. 107. P. 110014.

35. Hughes J.M., Jolliff B.L., Gunter M.E. The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The first structure of merrillite from the Moon // *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 1547-1552.

36. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Abdu Y.A., Ball N.A., Ramik R.A., Tait K.T. Wopmayite, Ideally  $\text{Ca}_6\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_3(\text{PO}_3\text{OH})_4$ , A New Phosphate Mineral From The Tanco Mine, Bernic Lake, Manitoba: Description And Crystal Structure // *Can. Mineral.* 2013. V. 51. P. 93-106.

37. Walczak K., Kulka A., Molenda J. Alluaudite- $\text{Na}_{1.47}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ : Structural and electrochemical properties of potential cathode material for Na-ion Batteries // *Solid State Sci.* 2019. V. 87. P. 21-26.

38. Frondel C. Whitlockite: A new calcium phosphate,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *Am. Mineral.* 1941. V. 26. P. 145-152.

39. Zhang C., Yao C. Synthesis and luminescence enhancement of red-emitting  $\text{Sr}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor through  $\text{Gd}^{3+}$  co-doping for white light-emitting diodes // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 34721-34731.
40. Lazoryak B.I., Dmitrienko L.O., Grechkin S.V. Binary  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  (R = REE, Y, Bi) orthovanadates with the vitlocite structure // *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1990. V. 35. P. 1095-1099.
41. Belik A.A., Izumi F., Ikeda T., Malakho A.P., Lazoryak B.I. Strontium phosphates with  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type structures:  $\text{Sr}_9\text{NiLi}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_{9.04}\text{Ni}_{1.02}\text{Na}_{0.88}(\text{PO}_4)_7$ , and  $\text{Sr}_{9.08}\text{Ni}_{1.04}\text{K}_{0.76}(\text{PO}_4)_7$  // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 3803-3808.
42. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D.V., Boldyrev K.N., Borovikova E.Y., Lipatiev A.S., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Luminescent properties of  $\text{Er}^{3+}$  in centrosymmetric and acentric phosphates  $\text{Ca}_8\text{M}(\text{PO}_4)_7$  (M = Ca, Mg, Zn) and  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$  // *Mater. Res. Bull.* 2021. V. 138. P. 111244.
43. Batool S., Liaqat U., Babar B., Hussain Z. Bone whitlockite: synthesis, applications, and future prospects // *J. Korean Ceram. Soc.* 2021. V. 58. P. 530-547.
44. Lazoryak B.I., Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebenev V.V., Leonidov I.y.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. V. 6. P. 185-195.
45. Lazoryak B.I. Comment on “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. V. 29. P. 3800-3802.
46. 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. V. 60. P. 6641-6649.
47. Deyneko D., Aksenov S., Morozov V., Stefanovich S., V. Dimitrova O., V. Barishnikova O., Lazoryak B. 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 // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. P. 823-830.
48. Lazoryak B.I., Khoina S.V., Golubev V.N., Aziev R.G. Calcium monophosphates containing magnesium and alkali-metals // *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1990. V. 35. P. 1374-1378.
49. Zhang Z., Han C.-l., Shi W.-w., Kang Y.-y., Wang Y.-s., Zhang W.-g., Wang D.-j. Enhanced novel white emission in  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$  single-phase full-color phosphor by charge compensation // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 26. P. 1923-1931.
50. Mokoena P.P., Gohain M., Bezuidenhout B.C.B., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M. Luminescent properties and particle morphology of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  phosphor powder prepared by microwave assisted synthesis // *J. Lumin.* 2014. V. 155. P. 288-292.
51. Lecointre A., Bessière A., Viana B., Aït Benhamou R., Gourier D. Thermally stimulated luminescence of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  (Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) // *Radiation Measurements.* 2010. V. 45. P. 273-276.

52. Teterskii A.V., Morozov V.A., Stefanovich S., Lazoryak B. Dielectric and nonlinear optical properties of the  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R} = \text{Ln}$ ) phosphates // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 50. P. 986-989.
53. 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  $\beta$ -Tricalcium Phosphates: Ab initio Crystal Structure Solution, Rietveld Analysis, and Dielectric Properties // *Crystal Growth & Design.* 2021. V. 21. P. 2263-2276.
54. Carrasco I., Piccinelli F., Bettinelli M. Optical Spectroscopy of  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0, 0.1, 1$ ): Weak Donor Energy Migration in the Whitlockite Structure // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 16943-16950.
55. 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 // *Inorg. Mat.* 1991. V. 27. P. 480-483.
56. Watras A., Carrasco I., Pazik R., Wiglusz R.J., Piccinelli F., Bettinelli M., Deren P.J. Structural and spectroscopic features of  $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) whitlockites doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 672. P. 45-51.
57. Zatovsky I.V., Strutynska N.Yu., Baumer V.N., Shishkin O.V., N.S. S. The whitlockite-related phosphate  $\text{Ca}_9\text{Cr}(\text{PO}_4)_7$  // *Acta. Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2007. V. 63. P. 180 - 181.
58. Lazoryak B.I., Strunenкова T.V., Vovk E.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Romanenko A.Y., Schekoldin V.N. The new phosphates  $\text{Ca}_9\text{MLn}_{2/3}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} = \text{Li, Na; Ln} = \text{rare earth, Y, Bi}$ ) // *Mater. Res. Bull.* 1996. V. 31. P. 665-671.
59. Zhang J., Wang Y., Wen Y., Zhang F., Liu B. Luminescence properties of  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Ce, Tb, Dy, Tm}$  and  $\text{Sm}$ ) under vacuum ultraviolet excitation // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 4649-4652.
60. Du F., Zhu R., Huang Y., Tao Y., Jin Seo H. Luminescence and microstructures of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_9\text{LiGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7$  // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 11433-11440.
61. Deng B., Chen J., Zhou C.-s., Liu H. Blue-emitting  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_9\text{NaGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7$  phosphor with excellent thermal stability // *Optik.* 2020. V. 202. P. 163658.
62. Wang S., Han Y.-j., Shi L., Tong Y.-l., Zhao Q.-q., Zhang J.-y., Mao Z.-y., Mu Z.-f., Zhang Z.-w., Niu S.-l. A new strategy to the phosphors for plant growth LEDs: Far red emission from the  $\text{Ca}_9\text{MY}_{0.667}(\text{PO}_4)_7(\text{M} = \text{Li, Na}):\text{Eu}^{3+}$  phosphors due to the  $\text{Eu}^{3+}: ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  transition // *J. Lumin.* 2020. V. 225. P. 117404.
63. Guo Y., Heum Park S., Kee Moon B., Hyun Jeong J., Hwan Kim J.  $\text{Ca}_9\text{Na}_{1/3}\text{M}_{2(1-x)/3}(\text{PO}_4)_7:2x/3\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Gd, Y}$ ): A promising red-emitting phosphor without concentration quenching for optical display applications // *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 346-352.
64. Morozov V., Belik A.A., N. Kotov R., Presnyakov I.A., Khasanov S., Lazoryak B. Crystal structures of double calcium and alkali metal phosphates  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ) // *Crystallography Reports.* 2000. V. 45. P. 13-20.
65. Hannah Sandström M., Boström D.  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  from single-crystal data // *Acta Cryst.* . 2006. V. E62. P.

66. Nord A.G. Incorporation of divalent metals in whitlockite-related beta -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *Monatshefte*. 1983. V. 11. P. 489-497.
67. Li B., Zhang H., Lan A., Tang H.  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  nanofibers: Electrospinning fabrication and tunable luminescence // *Superlattices Microstruct.* 2015. V. 86. P. 425-429.
68. 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. Mat.* 2013. V. 49. P. 807-812.
69. Teterskii A.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., Rusakov D.A. Whitlockite solid solutions  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 1, 1.5$ ;  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{R} = \text{Ln}, \text{Y}$ ) with antiferroelectric properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. P. 308-314.
70. Huang Y., Zhao W., Cao Y., Jang K., Lee H.S., Cho E., Yi S.-S. Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped triple phosphate  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 2161-2164.
71. 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. V. 41. P. 9610-9614.
72. Guo N., Li S., Chen J., Li J., Zhao Y., Wang L., Jia C., Ouyang R., Lü W. Photoluminescence properties of whitlockite-type  $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor // *J. Lumin.* 2016. V. 179. P. 328-333.
73. Morozov V.A., Presnyakov I.A., Belik A.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Crystal structures of triple calcium, magnesium, and alkali metal phosphates  $\text{Ca}_9\text{MgM}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // *Crystallography Reports*. 1997. V. 42. P. 758-769.
74. Wang T., Zhang W., Wang X., Huang X., Zhang P.  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Dy}^{3+}, \text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) white-emitting phosphors: Charge compensation effect of  $\text{M}^+$  on the photoluminescence enhancement // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 14260-14269.
75. Zhu D., Liao M., Mu Z., Wu F. Preparation and Luminescence Properties of  $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$  Single-Phase White Light-Emitting Phosphor // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. P. 4840-4844.
76. Luo J., Sun Z., Zhu Z., Zhang X., Wu Z.-c., Mo F. Tunable photoluminescence and energy transfer of  $\text{Sr}_9\text{LiMg}(\text{PO}_4)_7: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  phosphors // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2020. V. 235. P. 118317.
77. Luo J., Sun Z., Zhu Z., Zhang X., Wu Z.-c., Mo F. Synthesis, structure and luminescence of a high-purity and thermal-stable  $\text{Sr}_9\text{LiMg}(\text{PO}_4)_7: \text{Eu}^{3+}$  red phosphor // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 11994-12000.
78. 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. V. 36. P. 1863-1871.
79. Bigi A., Falini G., Foresti E., Ripamonti A., Gazzano M., Roreri N. Rietveld structure refinement of synthetic magnesium substituted  $\beta$ -tricalcium phosphate // *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 1996. V. 211. P. 13-16.

80. Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E. Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . II. Refinement of Mg-containing  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *J. Solid State Chem.* 1977. V. 22. P. 253-262.
81. Singh R.K., Kannan S. Synthesis, Structural analysis, Mechanical, antibacterial and Hemolytic activity of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  co-substitutions in  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *Mater. Sci. and Engineer.: C.* 2014. V. 45. P. 530-538.
82. Cuneyt Tas A., Bhaduri S.B., Jalota S. Preparation of Zn-doped  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bioceramics // *Mater. Sci. and Engineer.: C.* 2007. V. 27. P. 394-401.
83. Benhamou R.A., Bessière A., Wallez G., Viana B., Elaatmani 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. V. 182. P. 2319-2325.
84. Голубев В.Н., Лазорьяк Б.И. О двойных монофосфатах  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R} = \text{p.z.э.}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) // *Изв. АН СССР сер. Неорган. матер.* 1991. V. 27. P. 576 - 579.
85. Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H.J. Luminescence properties and site occupations of  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped in double phosphates  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Lu}$ ) // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 4669-4678.
86. 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.
87. Deyneko D.V., Spassky D.A., Morozov V.A., Aksenov S.M., Kubrin S.P., Molokeev M.S., Lazoryak B.I. Role of the  $\text{Eu}^{3+}$  Distribution on the Properties of  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  Phosphors: Structural, Luminescent, and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer Spectroscopy Study of  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$  // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 3961-3971.
88. Ruan F., Deng D., Wu M., Wu C., Xu S. Tunable single-host full-color-emitting  $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7: \text{Eu}, \text{Tb}$  phosphor via  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  dual-emitting // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 1-9.
89. Liang C., Fu Y., Teng X., Liu K., You H., He J. Codoped  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  induced tunable emission and energy transfer in  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  // *New Journal of Chemistry.* 2018. V. 42. P. 16729-16734.
90. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // *Z. Phys.* 1921. V. 5. P. 17-26.
91. Belik A.A., Lazoryak B.I., Pokholok K.V., Terekhina T.P., Leonidov I.A., Mitberg E.B., Karelina V.V., Kellerman D.G. Synthesis and Characterization of New Strontium Iron(II) Phosphates,  $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$  // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 162. P. 113-121.
92. Reddy L., Nkosi T.J., Masiteng P.L., Balakrishna A., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M. Violet-blue-shift of emission and enhanced luminescent properties of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$  phosphor induced by substitution of  $\text{Gd}^{3+}$  ions // *Current Applied Physics.* 2020. V. 20. P. 696-702.
93. 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. V. 165. P. 278-288.

94. Deyneko D.V., Titkov V.V., Aksenov S.M., Yu Stefanovich S., Lazoryak B.I. Centrosymmetric and acentric whitlockite-type phosphates and vanadates among  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  compositions // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. V. 921. P. 012005.
95. 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.* 2021. V. 857. P. 157585.
96. Zhang J., Wang Y., Guo L., Zhang F., Wen Y., Liu B., Huang Y. Vacuum ultraviolet and near-infrared excited luminescence properties of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:RE}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  ( $\text{RE}=\text{Tb}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ , and  $\text{Ho}$ ) // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 2178-2183.
97. Zhao J., Guo C., Yu J., Yu R. Spectroscopy properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{R}=\text{Bi}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Gd}$  and  $\text{Y}$ ) phosphors by sol-gel method // *Opt. Laser Technol.* 2013. V. 45. P. 62-68.
98. Han Y.-j., Wang S., Liu H., Shi L., Song A.-j., Lu X.-l., Wei J.-y., Mao Z.-y., Wang D.-j., Mu Z.-f., Zhang Z.-w., Niu S.-l. Systematic studies on  $\text{Ca}_{19}\text{M}_2(\text{PO}_4)_{14}\text{:Eu}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ) phosphors: Effects of M cation on photoluminescence // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 844. P. 156070.
99. Zhang X., Zhou C., Song J., Zhou L., Gong M. High-brightness and thermal stable  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$  red phosphor for NUV light-emitting diodes // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 592. P. 283-287.
100. Dong X., Zhang J., Zhang X., Hao Z., Luo Y. New orange-red phosphor  $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{3+}$  for NUV-LEDs application // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 587. P. 493-496.
101. Lazoriak B.I., Golubev V.N., Salmon R., Parent C., Hagenmuller P. Distribution of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in whitlockite-type  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$  orthophosphates // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1989. V. 26. P. 455-463.
102. Zhang Z.-w., Liu L., Liu R., Zhang X.-y., Peng X.-g., Wang C.-h., Wang D.-j. High-brightness  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7$  red phosphor for NUV light-emitting diodes application // *Mater. Lett.* 2016. V. 167. P. 250-253.
103. 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.* 2016. V. 127. P. 4039-4042.
104. Leonidov I.I., Baklanova Y.V., Maksimova L.G., Tyutyunnik A.P., Akashev L.A., Vovkotrub E.G., Denisova T.A., Zubkov V.G. Crystal structure and spectroscopic properties of garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$  // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 204-215.
105. Grigorjevaite J., Katelnikovas A. Luminescence and Luminescence Quenching of  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:Eu}^{3+}$  Phosphors with Efficiencies Close to Unity // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 31772-31782.
106. Jung G.W., Park K. Effect of monovalent charge compensators on the photoluminescence properties of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Tb}^{3+}$ ,  $\text{A}^+$  ( $\text{A}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) phosphors // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 82. P. 187-196.

107. 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  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-related phosphors // *J. Lumin.* 2020. V. 223. P. 117196.
108. 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 Sr<sub>8</sub>MgY(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 9421-9428.
109. Su Q., Pei Z., Chi L., Zhang H., Zhang Z., Zou F. The yellow-to-blue intensity ratio (Y/B) of Dy<sup>3+</sup> emission // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 192. P. 25-27.
110. Nakajima T., Tsuchiya T. Plant Habitat-Conscious White Light Emission of Dy<sup>3+</sup> in Whitlockite-like Phosphates: Reduced Photosynthesis and Inhibition of Bloom Impediment // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 21398-21407.
111. Xie F., Li J., Dong Z., Wen D., Shi J., Yan J., Wu M. Energy transfer and luminescent properties of Ca<sub>8</sub>MgLu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> as a green-to-red color tunable phosphor under NUV excitation // *RSC Advances.* 2015. V. 5. P. 59830-59836.
112. Kang Y.C., Park S.B., Lenggoro I.W., Okuyama K. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. V. 60. P. 379-384.
113. 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 Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> single-doped M<sub>3</sub>Tb(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Sr and Ba) phosphors // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 6934-6947.
114. Ding X., Li Z., Xia D. New whitlockite-type structure material Sr<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> and its Eu<sup>2+</sup> doped green emission properties under NUV light // *J. Lumin.* 2020. V. 221. P. 117114.
115. 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 Ca<sub>9</sub>RE(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> with RE = Y and Yb // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 279. P. 120966.
116. Morozov V.A., Posokhova S.M., Istomin S.Y., Deyneko D.V., Savina A.A., Redkin B.S., Lyskov N.V., Spassky D.A., Belik A.A., Lazoryak B.I. KTb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> green phosphor with K<sup>+</sup>-ion conductivity: Derived by different synthesis routes // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 9471-9483.
117. Wiglusz R.J., Pazik R., Lukowiak A., Strek W. Synthesis, Structure, and Optical Properties of LiEu(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Nanoparticles // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 1321-1330.
118. Li M., Jiao B. Synthesis and photoluminescence properties of ZnTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphors via sol-gel method // *J. Rare Earths.* 2015. V. 33. P. 231-238.
119. Fu A., Guan A., Gao F., Zhang X., Zhou L., Meng Y., Pan H. A novel double perovskite La<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphor for solid-state lighting: Synthesis and optimum luminescence // *Opt. Laser Technol.* 2017. V. 96. P. 43-49.

120. Li B., Wang S., Sun Q., Lu C., Guo H., Huang X. Novel high-brightness and thermal-stable  $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors with high colour purity for NUV-pumped white LEDs // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 154. P. 252-256.
121. Wu Z.-C., Wang F.-F., Zhang K., Xu S.-C., Liu J., Xia Z., Wu M.-M. Tuning of photoluminescence by co-doping  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$  phosphor // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 150. P. 275-283.
122. Zhu H., Qian B., Zhou X., Song Y., Zheng K., Sheng Y., Zou H. Tunable luminescence and energy transfer of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped cubic  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 441-446.
123. Guo N., Liang Q., Li S., Ouyang R., Lü W. Triple energy transfer and color tuning in  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ -coactivated apatite-type gadolinium-containing phosphors // *Opt. Mater.* 2017. V. 73. P. 570-576.
124. Yang D., Liao L., Guo Q., Mei L., Liu H., Zhou T., Ye H. Luminescence properties and energy transfer of  $\text{K}_3\text{LuF}_6:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  multicolor phosphors with a cryolite structure // *RSC Advances*. 2019. V. 9. P. 4295-4302.
125. Jisha P.K., Prashantha S.C., Nagabhushana H. Luminescent properties of Tb doped gadolinium aluminate nanophosphors for display and forensic applications // *J. Sci.: Advan. Mat. and Dev.* 2017. V. 2. P. 437-444.
126. Żur L., Pisarska J., Pisarski W.A. Terbium-doped heavy metal glasses for green luminescence // *J. Rare Earths*. 2011. V. 29. P. 1198-1200.
127. Lu T., Ma Z., Du C., Fang Y., Wu H., Jiang Y., Wang L., Dai L., Jia H., Liu W., Chen H. Temperature-dependent photoluminescence in light-emitting diodes // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 6131.
128. Guo Q., Wang Q., Jiang L., Liao L., Liu H., Mei L. A novel apatite,  $\text{Lu}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}:(\text{Ce},\text{Tb})$ , phosphor material: synthesis, structure and applications for NUV-LEDs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 15545-54.
129. Peng M., Pei Z., Hong G., Su Q. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$  prepared in air and the luminescence of  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 1202-1205.
130. Yang X., Li Q., Li X., Ma B. Color tunable  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$  phosphors for optical thermometric sensing materials // *Opt. Mater.* 2020. V. 107. P. 110133.
131. Deyneko D.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Y., Belik A.A., Lazoryak B.I., Lebedev O.I. Structural Changes in  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$  during Antiferroelectric Phase Transition // *Inorg. Mat.* 2016. V. 52. P. 176-185.
132. Deyneko D., Stefanovich S., Lazoryak B. Crystal structure of new phosphates  $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  from Rietveld refinement // *Powder Diffr.* 2015. V. 30. P. 1-3.
133. Burns G., Dacol F.H. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  // *Solid State Com.* 1983. V. 48. P. 853-856.
134. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 1-26.

## 7 Приложения

### Приложение №1

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для синтезированных фаз.

Таблица №1. Соотношение катионов Ca : Mg : Sm : Eu в  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрии.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Mg : Sm : Eu
0.0	синтезированная	8.04±0.09 : 0.99±0.03 : 0.98±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированная	8.05±0.09 : 0.96±0.03 : 0.78±0.03 : 0.28±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	8.1±0.09 : 1.06±0.03 : 0.53±0.03 : 0.52±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	8.05±0.12 : 0.98±0.08 : 0.23±0.03 : 0.77±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	8.04±0.09 : 1.09±0.03 : 0 : 1.03±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0 : 1

Таблица №2. Соотношение катионов Ca : Sm : Eu в  $\text{Ca}_9\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрией.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Sm : Eu
0.0	синтезированная	9.03±0.09 : 0.98±0.03 : 0
	заложённая	9 : 1 : 0
0.25	синтезированная	9.01±0.09 : 0.73±0.03 : 0.24±0.05
	заложённая	9 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	9.1±0.09 : 0.53±0.03 : 0.58±0.05
	заложённая	9 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	9.03±0.12 : 0.23±0.03 : 0.77±0.03
	заложённая	9 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	9.14±0.09 : 0 : 1.03±0.03
	заложённая	9 : 0 : 1

Таблица №3. Соотношение катионов Ca : Tb : Eu в  $\text{Ca}_9\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрии.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Tb : Eu
0.0	синтезированная	9.05±0.09 : 1.03±0.03 : 0
	заложённая	9 : 1 : 0
0.25	синтезированная	9.02±0.09 : 0.77±0.03 : 0.23±0.05
	заложённая	9 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	8.98±0.09 : 0.51±0.03 : 0.47±0.05

	заложённая	9 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированной	9.02±0.12 : 0.23±0.03 : 0.78±0.03
	заложённая	9 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированной	8.96±0.09 : 0 : 1.01±0.03
	заложённая	9 : 0 : 1

Таблица №4. Соотношение катионов Ca : Mg : Tb : Eu в  $\text{Ca}_8\text{MgTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрии

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Mg : Tb : Eu
0.0	синтезированной	8.07±0.09 : 1.02±0.03 : 0.97±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированной	8.11±0.09 : 1.06±0.03 : 0.80±0.03 : 0.30±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированной	7.98±0.09 : 1.06±0.03 : 0.53±0.03 : 0.49±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированной	8.05±0.12 : 0.98±0.08 : 0.24±0.03 : 0.79±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированной	8.07±0.09 : 0.95±0.03 : 0 : 1.01±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0 : 1

Таблица №5. Соотношение катионов Ca : Zn : Tb : Eu в  $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрии.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Zn : Tb : Eu
0.0	синтезированной	8.02±0.09 : 1.03±0.03 : 1.03±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированной	7.97±0.09 : 1.05±0.03 : 0.78±0.03 : 0.24±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированной	7.98±0.09 : 1.02±0.03 : 0.51±0.03 : 0.47±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированной	8.05±0.12 : 0.97±0.08 : 0.23±0.03 : 0.78±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированной	8.02±0.09 : 0.98±0.03 : 0 : 1.01±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0 : 1

Таблица №6. Соотношение катионов Ca : Mg : Gd : Eu в  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрии.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Mg : Gd : Eu
0.0	синтезированной	8.02±0.09 : 0.97±0.03 : 1.07±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированной	7.98±0.09 : 0.97±0.03 : 0.72±0.03 : 0.21±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированной	8.1±0.09 : 1.05±0.03 : 0.47±0.03 : 0.55±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5

0.75	синтезированная	8.02±0.12 : 0.96±0.08 : 0.28±0.03 : 0.71±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	7.97±0.09 : 1.03±0.03 : 0 : 0.96±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0 : 1

Таблица №7. Соотношение катионов Ca : Gd : Eu в  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрией.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Gd : Eu
0.0	синтезированная	8.95±0.09 : 0.96±0.03 : 0
	заложённая	9 : 1 : 0
0.25	синтезированная	9.08±0.09 : 0.76±0.03 : 0.28±0.05
	заложённая	9 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	9.08±0.09 : 0.59±0.03 : 0.48±0.05
	заложённая	9 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	9.01±0.12 : 0.22±0.03 : 0.78±0.03
	заложённая	9 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	9.04±0.09 : 0 : 0.98±0.03

Таблица №8. Соотношение катионов Ca : Zn : Gd : Dy в  $\text{Ca}_8\text{ZnGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрией.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Zn : Gd : Dy
0.0	синтезированная	8.02±0.09 : 1.03±0.03 : 1.03±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированная	7.97±0.09 : 1.05±0.03 : 0.78±0.03 : 0.24±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	7.98±0.09 : 1.02±0.03 : 0.51±0.03 : 0.47±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	8.05±0.12 : 0.97±0.08 : 0.23±0.03 : 0.78±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	8.02±0.09 : 0.98±0.03 : 0 : 1.01±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0 : 1

Таблица №9. Соотношение катионов Ca : Mg : Gd : Dy в  $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрией.

x	стехиометрия	Соотношение Ca : Mg : Gd : Dy
0.0	синтезированная	8.03±0.09 : 1.05±0.03 : 0.97±0.03 : 0
	заложённая	8 : 1 : 1 : 0
0.25	синтезированная	7.97±0.09 : 0.96±0.03 : 0.76±0.03 : 0.29±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	7.95±0.09 : 1.07±0.03 : 0.53±0.03 : 0.48±0.05
	заложённая	8 : 1 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	8.08±0.12 : 0.97±0.08 : 0.22±0.03 : 0.79±0.03
	заложённая	8 : 1 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	8.04±0.09 : 0.96±0.03 : 0 : 1.07±0.03

	заложённая	8 : 1 : 0 : 1
--	------------	---------------

Таблица №10. Соотношение катионов Ca : Gd : Dy в  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  и сравнение с закладываемой стехиометрией.

$x$	стехиометрия	Соотношение Ca : Gd : Dy
0.0	синтезированная	$8.97 \pm 0.09 : 0.99 \pm 0.03 : 0$
	заложённая	9 : 1 : 0
0.25	синтезированная	$8.98 \pm 0.09 : 0.78 \pm 0.03 : 0.23 \pm 0.05$
	заложённая	9 : 1 : 0.75 : 0.25
0.5	синтезированная	$9.04 \pm 0.09 : 0.59 \pm 0.03 : 0.48 \pm 0.05$
	заложённая	9 : 0.5 : 0.5
0.75	синтезированная	$9.07 \pm 0.12 : 0.28 \pm 0.03 : 0.75 \pm 0.03$
	заложённая	9 : 0.25 : 0.75
1.0	синтезированная	$9.04 \pm 0.09 : 0 : 1.08 \pm 0.03$