

11,05

Структурные особенности фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$)

© И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко[¶], И.Ф. ДускаевМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия[¶] E-mail: deynekomsu@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Получены твердые растворы фосфатов на основе семейства витлокиита $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$). Образцы исследованы комплексом методов, таких как рентгенофазовый анализ, генерация второй оптической гармоники, люминесцентная спектроскопия. Установлено, что в ряду твердых растворов по мере замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ наблюдается изменение симметрии элементарной ячейки $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, определена концентрационная зависимость. Методом диэлектрической спектроскопии установлены фазовые переходы сегнето- и антисегнетоэлектрического типа, их температурное положение. Синтезированные образцы демонстрируют интенсивную люминесценцию при возбуждении излучением с длиной волны 350 нм с результирующим излучением в белой области цветовых координат.

Ключевые слова: фазовые переходы, фосфаты, люминесцентная спектроскопия, витлокиит, генерация второй оптической гармоники, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49243.19M

1. Введение

Семейство фосфатов со структурой минерала витлокиита $\text{Ca}_9(\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.37}\text{H}_{0.37})(\text{PO}_4)_7$ [1] и изоструктурного ему $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ кристаллизуется в пространственных группах (пр. гр.), принадлежащих дифракционному классу $R3$. Интерес к данным веществам обуславливают его стабильные и интенсивные мультифункциональные свойства, такие как люминесцентные, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические. Данное семейство было значительно расширено посредством синтеза различных катион- [2–4] и анион-замещенных [5,6] представителей. Такие замещения проводятся с целью модификации свойств, однако ведут к трансформации элементарной ячейки. Базовая структура $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ характеризуется полярной пр. гр. $R3c$ (C_{3v}). Ранее было установлено, что при нагревании выше температуры Кюри T_c сегнетоэлектрика [7] происходит фазовый переход $R3c \rightarrow R3m$, который сопровождается вырождением сегнетоэлектрических свойств. В то же время вырождение сегнетоэлектрических свойств происходит и при замещении иона Ca^{2+} в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на катион с большим ионным радиусом [8], например, Sr^{2+} или Pb^{2+} . В ряду твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) наблюдается возрастание симметрии элементарной ячейки и постепенный переход $R3c \rightarrow R3m$ через двухфазную область.

Ранее [9] авторами было установлено, что помимо вышеперечисленных превращений существует еще один тип преобразования элементарной ячейки при катионных замещениях. При введении в структуру катиона с меньшим, по сравнению с Ca^{2+} , ионным радиусом,

например Mg^{2+} , происходит изменение пр. гр. изменяется $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. Контроль изменения симметрии важен с практической точки зрения, так как ведет к изменению свойств, в том числе, люминесцентных. Было показано, что вещества, обладающие более высокой симметрией, демонстрировали более интенсивные свойства. Несмотря на значительное число публикаций по синтезу и исследованию веществ семейства $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, основные кристаллохимические закономерности формирования и поведения их свойств до сих пор не установлены.

Элементарная ячейка $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и твердых растворов на его основе содержит пять неэквивалентных кристаллографических позиций $M1\text{--}M5$, различных по размерам и кислородному окружению, вакансию $M6$ (в некоторых соединениях дополнительную вакансию $M4$), а также структура связана в 3D-каркас посредством тетраэдров PO_4 . С точки зрения кристаллохимического строения, формула может быть записана как $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$. Именно уникальное строение создает возможность для формирования различных замещенных твердых растворов. Разнообразие таких замещений обуславливает предпосылки для создания функциональных материалов. Так, вещества, допированные катионами редкоземельного ряда активно применяются в качестве неорганических люминофоров.

Таким образом, основная цель данного исследования связана с синтезом и исследованием свойств твердых растворов фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, обладающих люминесцентными свойствами за счет внутицен- тровых переходов $4f\text{--}4f$ катиона Dy^{3+} , и установлении

ем концентрации катионов-заместителей Zn^{2+} и Mg^{2+} , при которых происходит трансформация симметрии $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, а также с исследованием их влияния на люминесцентные, нелинейно-оптические и диэлектрические свойства твердых растворов.

2. Экспериментальная часть

Образцы сложных фосфатов $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ и $Ca_{9-x}Zn_xDy(PO_4)_7$ получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагревания до $1100^\circ C$ с промежуточной гомогенизацией, общая продолжительность реакции составляла 50 h. В качестве прекурсоров использовали: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (99.9%), $CaCO_3$ (99.9%), MgO (99.9%), ZnO (99.9%), Dy_2O_3 (99.9%), проверенные методом рентгенофазового анализа (РФА) и не содержащие примесных фаз.

Рентгенофазовый анализ проведен на порошковом дифрактометре Thermo ARL. Обработка проводилась с помощью программ Crystallographica Search-Match и Jana2006 [10]. Исследования методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проводили на лазерной установке по схеме „на отражение“ (источник излучения — импульсный YAG: Nd-лазер Minilite-I с длиной волны излучения $\lambda_\omega = 1064$) [11]. Спектры возбуждения фотолюминесценции регистрировались с помощью спектрографа Lot-Oriel MS-257, оснащенного детектором Marconi CCD. Кривые затухания люминесценции получены на приборе Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer.

3. Результаты и их обсуждение

Полученные фосфаты исследовались методом рентгеновской дифракции. На рис. 1, *a* приведены дифрактограммы для $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$. Количество и положение рефлексов соответствуют ранее известным фосфатам $Ca_9Dy(PO_4)_7$ (№ 46-1086 в кристаллографической базе данных) $Ca_8MgDy(PO_4)_7$ (№ 48-1127). Таким образом, синтезированные образцы кристаллизуются в структурном типе β - $Ca_3(PO_4)_2$. При введении в структуру катионов меньшего радиуса, чем кальций, происходит сдвиг в область больших значений углов 2θ , согласно условию Брегга–Вульфа, что отчетливо видно для главного пика (0 2 10) на дифрактограмме (рис. 1, *b*).

Были вычислены параметры элементарных ячеек (приведены на рис. 2). При замещении одного иона Ca^{2+} ($r_{VI} = 1.00 \text{ \AA}$ [8]) на более мелкие ионы Mg^{2+} ($r_{VI} = 0.72 \text{ \AA}$) и Zn^{2+} ($r_{VI} = 0.74 \text{ \AA}$) размер элементарной ячейки закономерно уменьшается. Наиболее сильно сокращается ячейка при замене кальция на магний, самый маленький катион в этом ряду. Ранее было установлено, что катионы Mg^{2+} [12] и Zn^{2+} [13] занимают в структуре единственную октаэдрическую позицию M5.

На зависимостях параметров a , c и V наблюдается отклонение от закономерного снижения и излом в

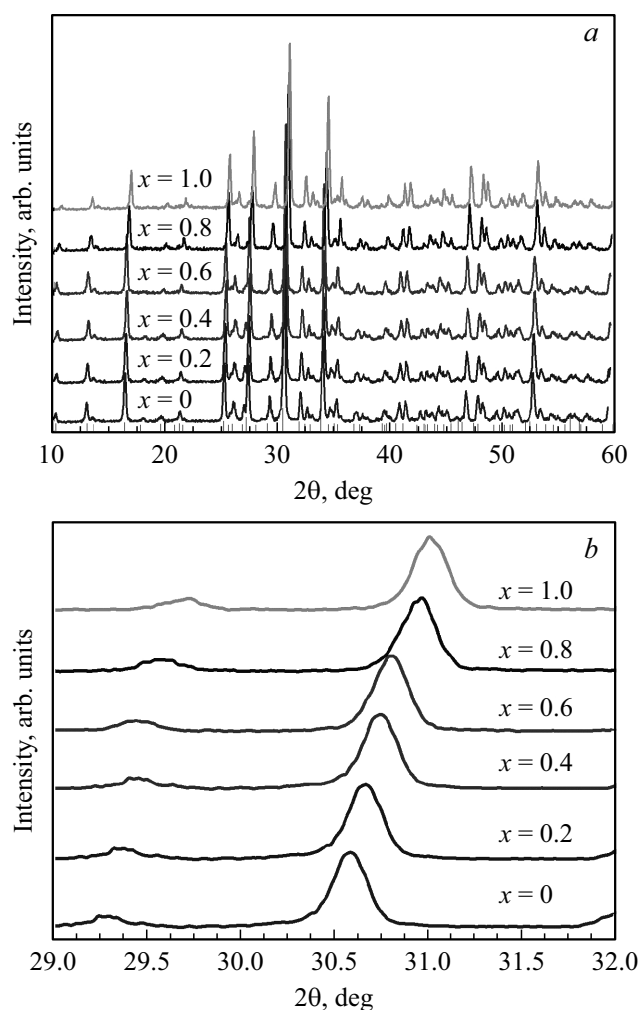


Рис. 1. (а) Дифрактограмма $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ (b) главный рефлекс (0 2 10) твердого раствора $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$.

области x от 0.4 до 0.6. Такое поведение в случае аналогичных фосфатов [9] было связано с изменением симметрии $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. Этот результат согласуется с данными, полученными методом ГВГ. С постепенным увеличением концентрации двухвалентного катиона M^{2+} наблюдается снижение сигнала. В области 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 centrosymmetric пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}m$. Таким образом, можно заключить, что до концентрации $x = 0.4$ фосфаты $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$ кристаллизуются в пр. гр. $R3c$, область от 0.4 до 0.6, по-видимому, является двухфазной, $R3c + R\bar{3}c$, а при концентрациях M^{2+} более 0.6 твердые растворы являются однофазными и относятся к пр. гр. $R\bar{3}c$. Значения сигнала ГВГ приведены в таблице и на рис. 3.

Были исследованы люминесцентные свойства твердых растворов. На рис. 4 приведен спектр возбуждения фотолюминесценции для $Ca_8MgDy(PO_4)_7$. При регистрации

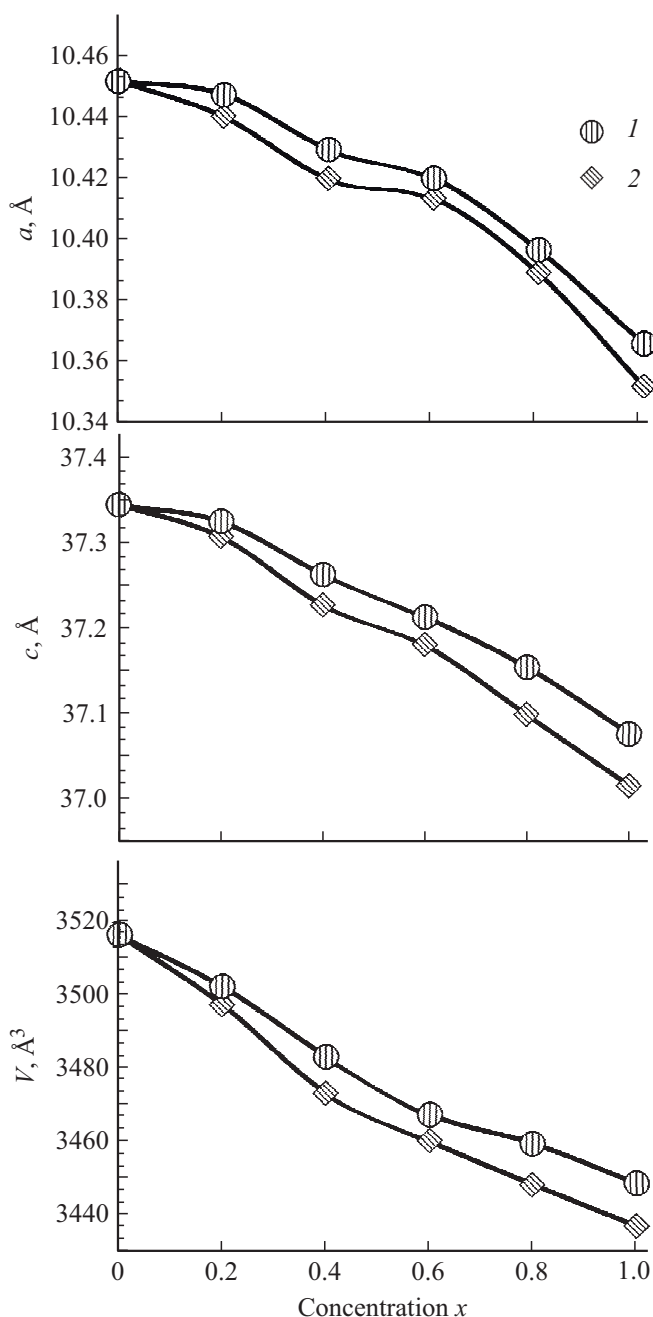


Рис. 2. Параметры элементарных ячеек для систем (1) $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ и (2) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$.

Значения сигнала ГВГ для $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$)

x	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	
	$\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$
0.0	0.8	0.7
0.2	0.7	0.6
0.4	0.6	0.4
0.6	0.2	0.2
0.8	0.1	0.15
1.0	0.05	0.05

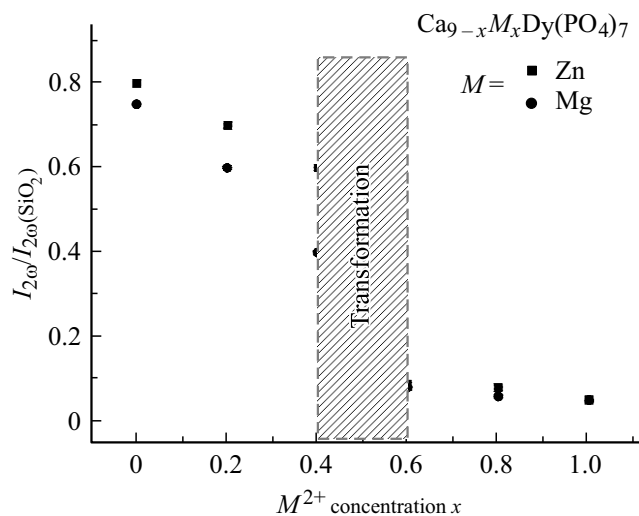


Рис. 3. Зависимости сигнала ГВГ для фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$).

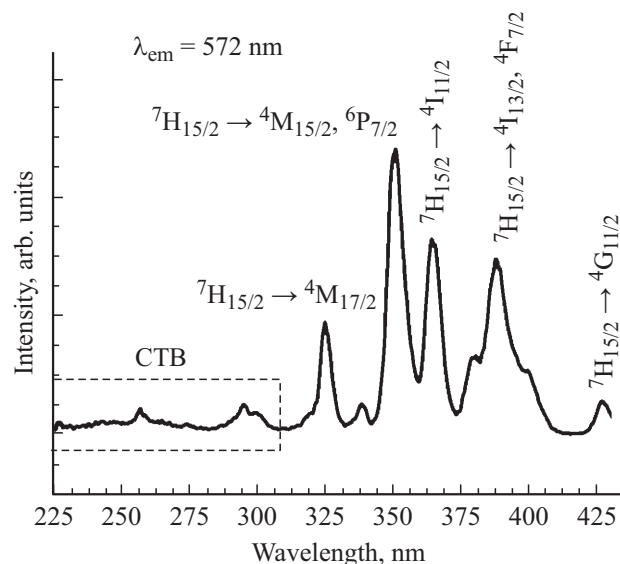


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$.

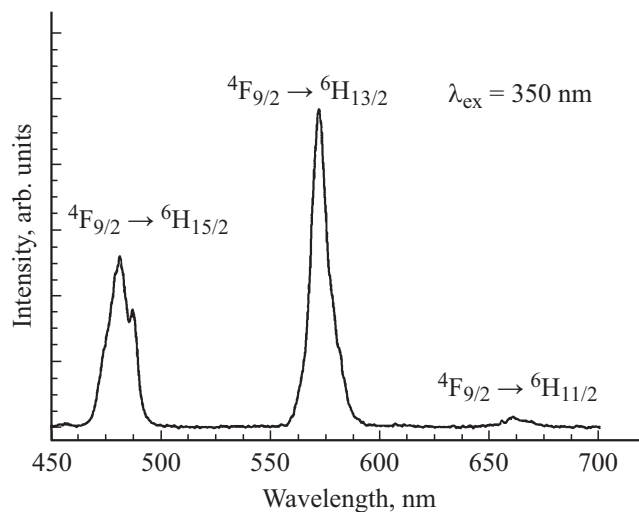


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$.

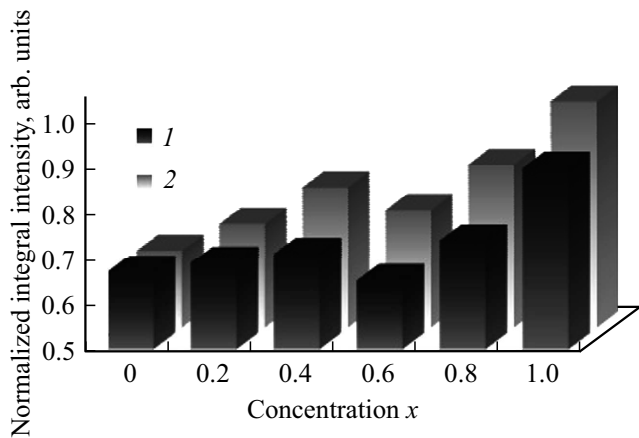


Рис. 6. Интегральные интенсивности для твердых растворов (1) $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ и (2) $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$.

на длине волны $\lambda_{\text{em}} = 572 \text{ nm}$ наиболее интенсивный переход наблюдается при 350 nm , что соответствует внутрицентровому переходу ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}, {}^6P_{7/2}$ катиона Dy^{3+} . Область от 225 nm до 300 nm соответствует области с переносом заряда (Charge Transfer Band — CTB) по связям $\text{O}^{2-} - \text{Dy}^{3+}$. Данная полоса обладает малой интенсивностью по сравнению с основными переходами. На спектре фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) (рис. 5) присутствуют линии, отвечающие переходам $4f - 4f$ в электронной оболочке: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (475 nm), наиболее интенсивны ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (660 nm) (рис. 5). Количество и положение линий на спектрах фотолюминесценции не изменяется в зависимости от содержания Zn^{2+} и Mg^{2+} , перераспределение их интенсивностей не наблюдается, однако изменяется интенсивность переходов. С увеличением x наблюдается

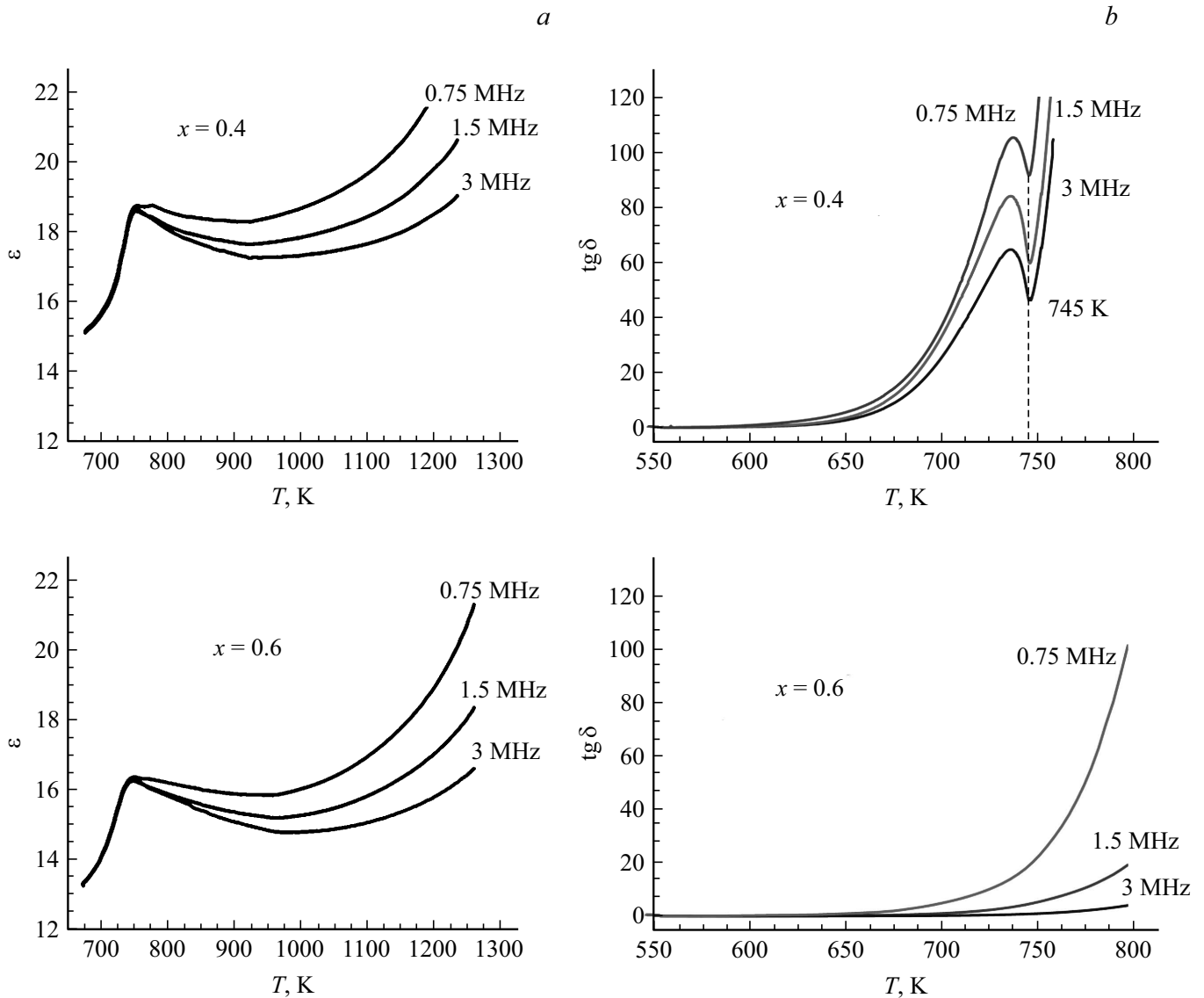


Рис. 7. (a) Диэлектрическая проницаемость и (b) тангенс диэлектрических потерь для $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.4, 0.6$.

как увеличение интенсивности самих переходов для двух систем, так и общее увеличение интегральной интенсивности. Стоит отметить, что в двух фазной области, при трансформации элементарной ячейки и возникновении центра симметрии наблюдается некоторое снижение и излом на концентрационной зависимости (рис. 5). При сравнении двух твердых растворов установлено, что катион Zn^{2+} оказывает более сильное положительное влияние на люминесцентные свойства в целом (рис. 6).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости зарегистрированы аномалии в виде максимумов $\varepsilon(t)$, положение которых не зависит от частоты измерительного поля (рис. 7, а). Такое поведение связано с наличием фазового перехода (ф. п.) из полярной структуры $R3c$ в центросимметричную $R\bar{3}m$. Положение данных максимумов коррелирует с данными, полученными методом ГВГ. На температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (рис. 7, б) наблюдается максимум, предшествующий ф. п. для твердых растворов с $x \leq 0.4$, что подтверждает сегнетоэлектрическую природу данного перехода. При увеличении концентрации M^{2+} более $x = 0.4$ в $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$ этот пик размывается. Такое поведение связано с антисегнетоэлектрическим [14] переходом из неполярной пр. гр. $R\bar{3}c$ в также неполярную $R\bar{3}m$. Значительный рост диэлектрической проницаемости выше T_c отвечает резкому возрастанию ионной проводимости по кальцию в витлокитоподобных фосфатах и ванадатах [15,16] при высокой температуре.

4. Заключение

Серии твердых растворов $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$, $M = Zn^{2+}$, Mg^{2+} были синтезированы путем высокотемпературной твердофазной реакции. Было зарегистрировано интенсивное результирующее белое свечение, которое происходит за счет возбуждения уровня $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^6H_{13/2}$. Было показано, что интенсивность люминесценции зависит от симметрии кристаллической структуры. Показано, что в фосфатах $Ca_{9-x}M_xDy(PO_4)_7$, $M = Zn^{2+}$, Mg^{2+} происходит трансформация из полярной структуры в центросимметричную при $0.4 < x < 0.6$. Данная трансформация отражается на резком изменении изучаемых свойств и параметров. Такое поведение согласуется с поведением ранее изученной системы фосфатов $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ [9]. В целом, центросимметричные структуры демонстрируют более сильные люминесцентные свойства.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке грантом РФНФ 19-77-10013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Deyneko, S. Aksenov, V. Morozov, S. Stefanovich, O.V. Dimitrova, O.V. Barishnikova, B. Lazoryak, Z. Kristallogr. **229**, 823 (2014).
- [2] D.V. Deyneko, V.A. Morozov, J. Hadermann, A.E. Savon, D.A. Spassky, S.Y. Stefanovich, A.A. Belik, B.I. Lazoryak. J. Alloys Compd. **647**, 965 (2015).
- [3] Asmaa El Khouria, Mohammed Elaetmania, Giancarlo Della Venturab, Armida Sodob, Rosanna Rizzic, Manuela Rossid, F. Capitellie. Ceram. Int. **47**, 15645 (2017).
- [4] B.I. Lazoryak, T.V. Strunenkov, V.N. Golubev, E.A. Vovk, L.N. Ivanov. Mater. Res. Bull. **31**, 207 (1996).
- [5] M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, S.M. Aksenov, D.A. Spassky, A.V. Mosunov, S.Y. Stefanovich. J. Alloys Compd. **708**, 285 (2017).
- [6] Z. Zhang, F. Zhang, G. Li, J. Zhang, W. Zhang. J. Mater. Sci.-Mater. Electron. **30** (2019).
- [7] В.Н. Голубев, Б.И. Лазорьяк. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. **27**, 576 (1991).
- [8] R. Shannon. Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
- [9] D.V. Deyneko, I.V. Nikiforov, D.A. Spassky, Y.Y. Dikhtyar, S.M. Aksenov, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak. Cryst. Eng. Commun. **21**, 5235 (2019).
- [10] V. Petříček, M. Dusek, L. Palatinus. Z. Kristallogr. **229**, 345 (2014).
- [11] N.G. Dorbakov, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, A.A. Belik, Y. Katsuya, M. Tanaka, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak. Mater. Des. **116**, 515 (2017).
- [12] A.A. Belik, V.A. Morozov, D.V. Deyneko, A.E. Savon, O.V. Baryshnikova, E.S. Zhukovskaya, N.G. Dorbakov, Y. Katsuya, M. Tanaka, S.Y. Stefanovich, J. Hadermann, B.I. Lazoryak. J. Alloys Compd. **699**, 928 (2017).
- [13] B.I. Lazoryak, E.S. Zhukovskaya, O.V. Baryshnikova, A.A. Belik, O.N. Leonidova, D.V. Deyneko, A.E. Savon, N.G. Dorbakov, V.A. Morozov. Mater. Res. Bull. **104**, 20 (2018).
- [14] Д.В. Дейнеко, В.А. Морозов, С.Ю. Стефанович, А.А. Белик, Б.И. Лазорьяк, О.И. Лебедев. Неорган. материалы **52**, 211 (2016).
- [15] А.В. Тетерский, В.А. Морозов, С.Ю. Стефанович, Б.И. Лазорьяк. ЖНХ **50**, 1072 (2005).
- [16] А.В. Тетерский, С.Ю. Стефанович, Б.И. Лазорьяк, Д.А. Руцаков. ЖНХ **52**, 357 (2007).

Редактор Е.Ю. Флегонтова