

11,05

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

© И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко<sup>¶</sup>, И.Ф. ДускаевМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия<sup>¶</sup> 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 витлокита  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ). Образцы исследованы комплексом методов, таких как рентгенофазовый анализ, генерация второй оптической гармоники, люминесцентная спектроскопия. Установлено, что в ряду твердых растворов по мере замещения  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow M^{2+}$  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, витлокит, генерация второй оптической гармоники, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/0000000000

### 1. Введение

Семейство фосфатов со структурой минерала витлокита  $\text{Ca}_9(\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{H}_{0.37}(\text{PO}_4)_7$  [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  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  на катион с большим ионным радиусом [8], например,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . В ряду твердых растворов  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ) 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  $\text{Ca}^{2+}$ , ионным радиусом,

например  $\text{Mg}^{2+}$ , 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  $\text{PO}_4$ . 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  $\text{Dy}^{3+}$ , 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  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ . При введении в структуру катионов меньшего радиуса, чем кальций, происходит сдвиг в область больших значений углов  $2\theta$ , 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

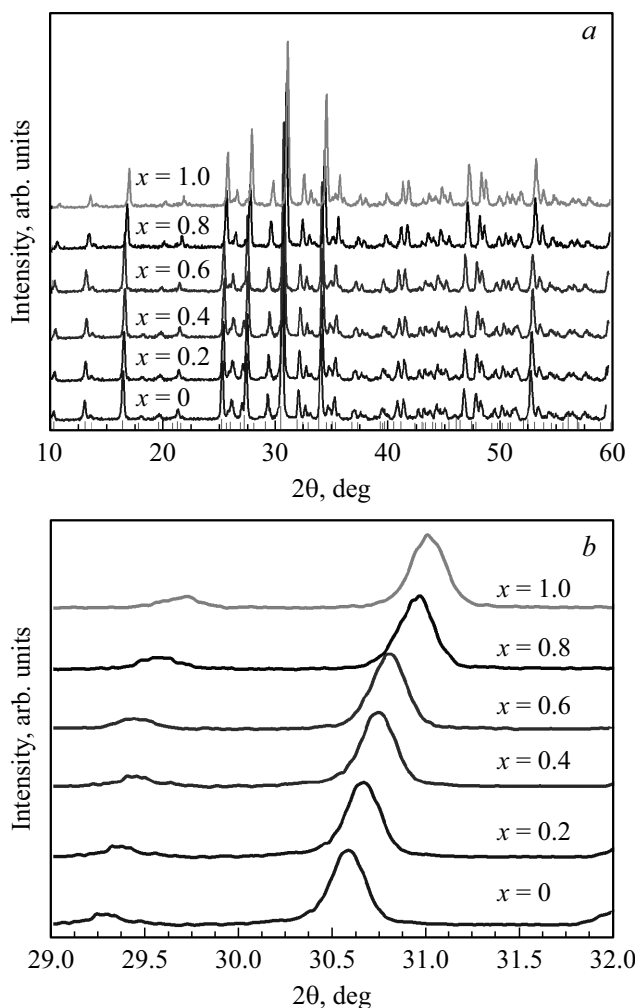


Рис. 1. (а) Дифрактограмма  $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$  (b) главный рефлекс (0 2 10) твердого раствора  $Ca_{9-x}Mg_xDy(PO_4)_7$ .

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

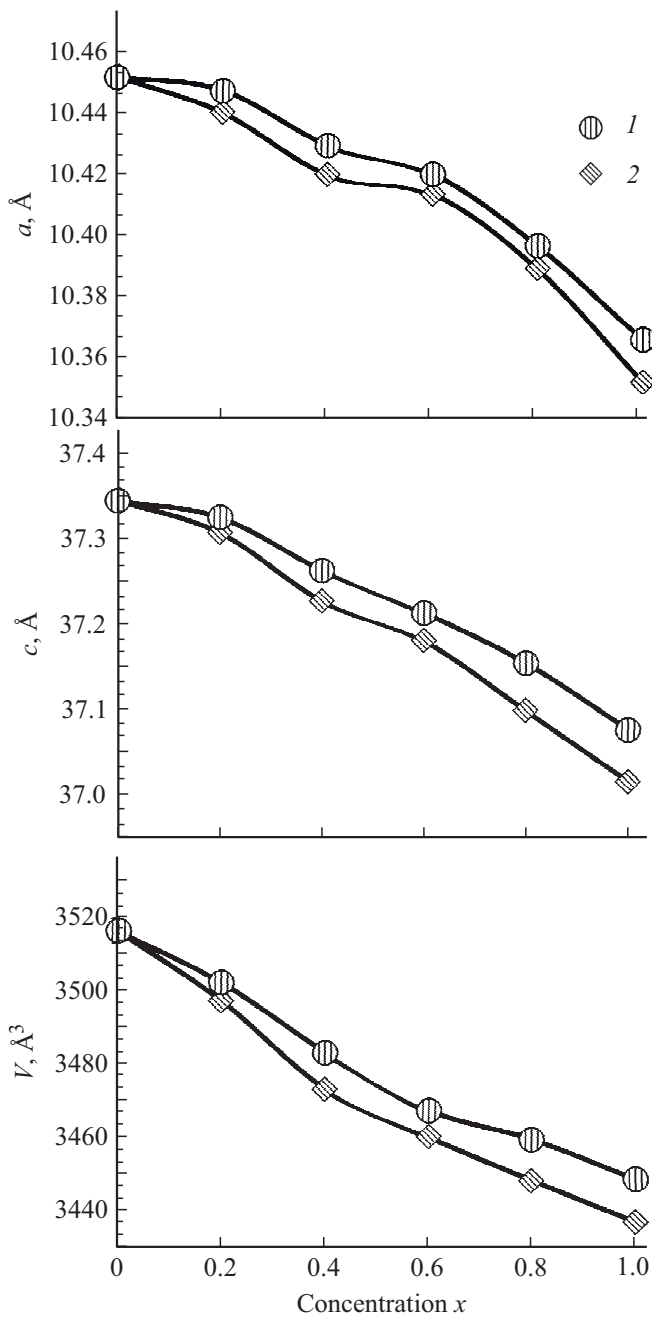


Рис. 2. Параметры элементарных ячеек для систем (1)  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  и (2)  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ .

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

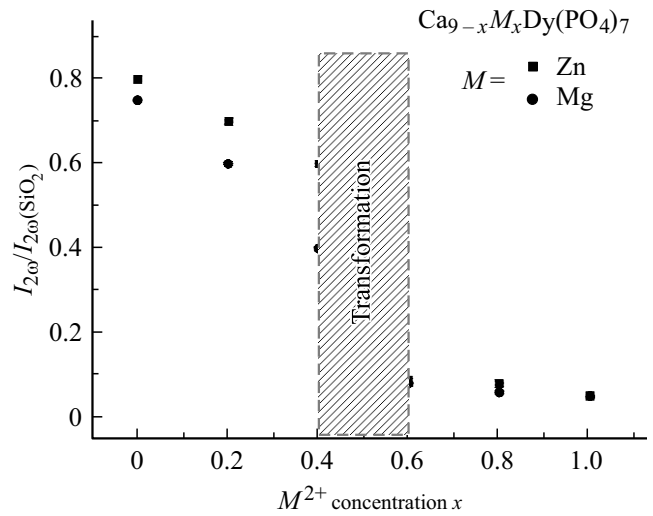


Рис. 3. Зависимости сигнала ГВГ для фосфатов  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ ).

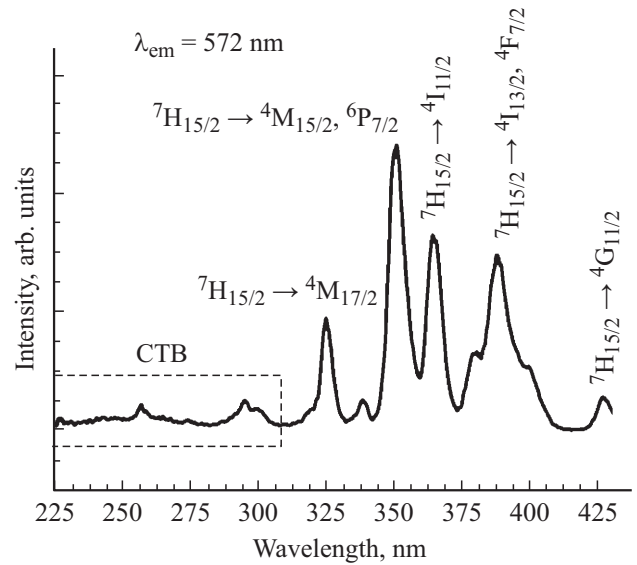


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ .

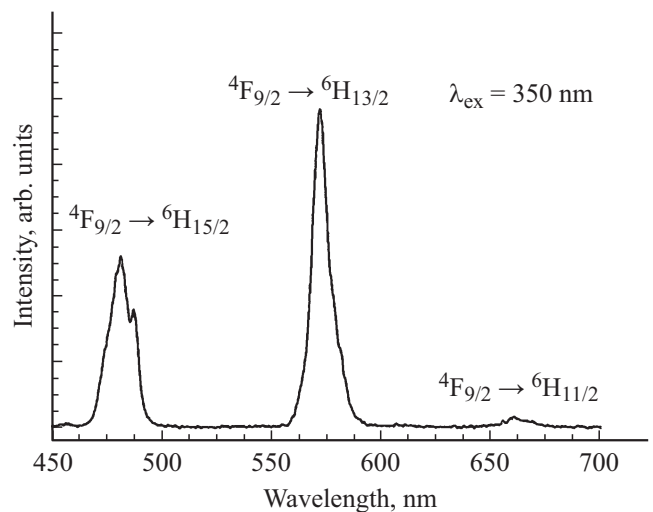
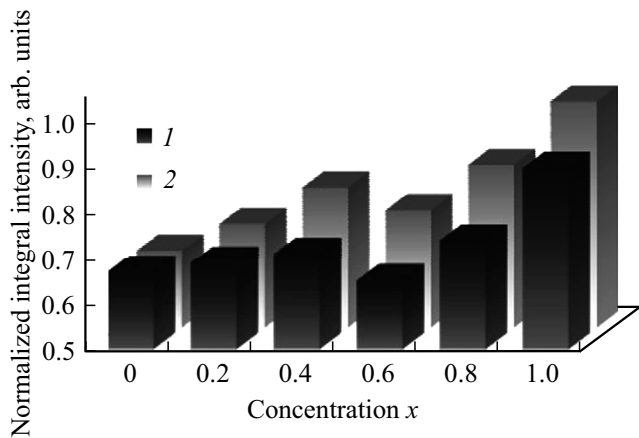
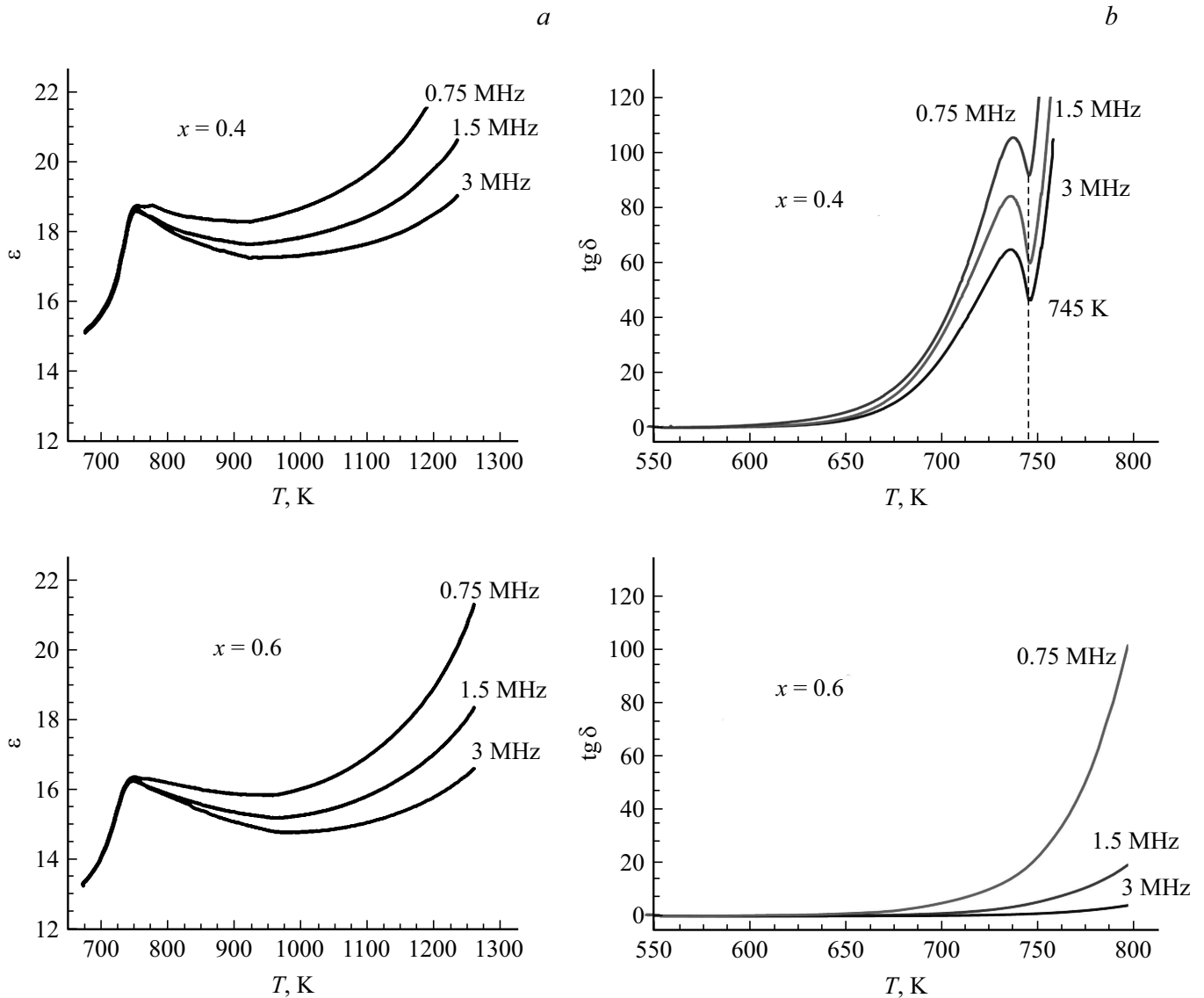


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции  $\text{Ca}_8\text{MgDy}(\text{PO}_4)_7$ .



**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  $350 \text{ nm}$ , что соответствует внутрицентровому переходу  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}, {}^6P_{7/2}$  катиона  $\text{Dy}^{3+}$ . Область от  $225 \text{ nm}$  до  $300 \text{ nm}$  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:  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  ( $475 \text{ nm}$ ), наиболее интенсивны  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  ( $575 \text{ nm}$ ) и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  ( $660 \text{ nm}$ ) (рис. 5). Количество и положение линий на спектрах фотолюминесценции не изменяется в зависимости от содержания  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , 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. Petricek, 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