

Научная статья

УДК 541.35

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$

Дина Валерьевна Дейнеко¹, Андрей Андреевич Васин², Сергей Михайлович Аксенов³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

^{1,3}Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

²Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

³Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

¹deynekomso@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9422-1925>

²andrey-htt@yandex.ru

³aks.crys@gmail.com

Аннотация

Твердые растворы фосфато-ванадатов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, активированные европием, были синтезированы стандартным твердофазным методом. Показано, что образуется непрерывный ряд твердых растворов при замещении $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$, при этом исследование методом генерации второй гармоники показало, что в ряду наблюдается симметричная неомогенность. При изучении люминесцентных свойств были найдены стандартные переходы катиона европия с доминирующим электродипольным переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Самую интенсивную эмиссию демонстрировали составы с центросимметричным строением.

Ключевые слова:

фосфаты, люминофоры, твердые растворы, смешанные оксосоли, фотолюминесценция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке РНФ (проект 19-77-10013-П) и Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ имени М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные экологические изменения». Стипендия Президента РФ СП-859.2021.1.

Для цитирования:

Дейнеко, Д. В. Новые данные об особенностях локальной структуры твердого раствора $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ / Д. В. Дейнеко, А. А. Васин, С. М. Аксенов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018.

Original article

NEW DATA ON LOCAL STRUCTURE FEATURES OF THE SOLID SOLUTION

$\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$

Dina V. Deyneko^{1,2}, Andrey A. Vasin², Sergey M. Aksenov³

¹ Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^{1,3} Laboratory of Arctic mineralogy and material sciences of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

³ Centre for Nanomaterials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

² Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russia

¹deynekomso@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9422-1925>

²andrey-htt@yandex.ru

³aks.crys@gmail.com

Abstract

Solid solutions of phosphate-vanadates $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ with the structure $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ activated by europium were synthesized by the standard solid-phase method. It is shown that a continuous series of solid solutions is formed upon substitution $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$. At the same time, the study by the second harmonic generation method showed that a symmetry inhomogeneity is observed in the series. When studying the luminescent properties, standard transitions of the europium cation with the dominant electric dipole transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ were found. The most intense emission was demonstrated by compositions with a centrosymmetric structure.

Keywords:

phosphates, phosphors, solid solutions, mixed oxysalts, photoluminescence

Acknowledgments:

the article was supported from Russian Science Foundation (project 19-77-10013-P) and Development program of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow State University "The future of the planet and global environmental changes". Scholarship of the President of the Russian Federation SP-859.2021.1

For citation:

Deyneko, D. A. New data on local structure features of the solid solution $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\text{:Eu}^{3+}$ (1 %) / D. A. Deyneko, A. A. Vasin, S. M. Aksenov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018.

Введение

Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ принадлежит к структурному семейству витлокит, проявляющему сегнетоэлектрические свойства. Соединения на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представляют большой интерес благодаря необычайно широкому диапазону свойств и потенциальных применений. Помимо сегнетоэлектрических свойств, семейство витлокита характеризуется наличием нелинейно-оптических свойств и ионной проводимости по кальцию. Витлокитоподобные соединения, имеющие в своем составе РЗЭ, демонстрируют также люминесцентные свойства. Структура обладает высокой толерантностью к катионным и анионным замещениям, что открывает перспективы направленного синтеза соединений с заданными диэлектрическими и люминесцентными свойствами. В литературе имеется много сведений о синтезе отдельных соединений на основе фосфата и изоструктурного ванадата кальция и описание полученных свойств, однако не хватает системного подхода и упорядоченности в поиске подходящих заместителей. Особенно мало изучены анионные замещения в витлокитоподобных соединениях. При этом данные о подобных замещениях позволили бы больше узнать о пределах устойчивости структуры и установить корреляции строение-свойства.

Результаты исследований

Твердые растворы $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\text{:Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0$) синтезировали твердофазным методом из стехиометрических количеств гидрофосфата и карбоната кальция, оксидов ванадия и РЗЭ. Прекурсоры смешивали и гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с ацетоном. Затем смесь прекурсоров помещали в алундовые тигли и проводили четыре стадии обжига при температуре: 350°C в течение 8 ч, 700°C в течение 12 ч, 1000°C в течение 24 и затем 48 ч. Между стадиями обжига образцы также гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с ацетоном.

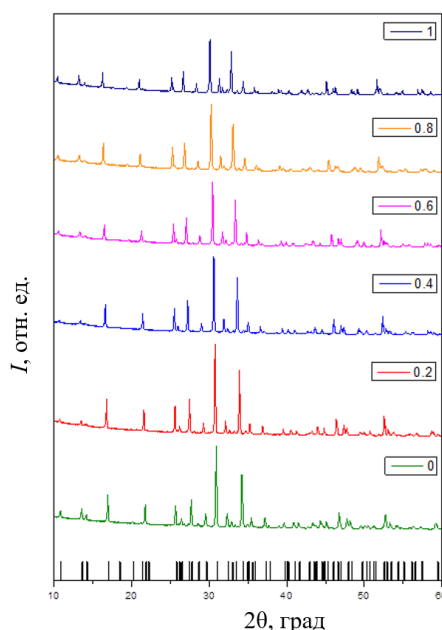
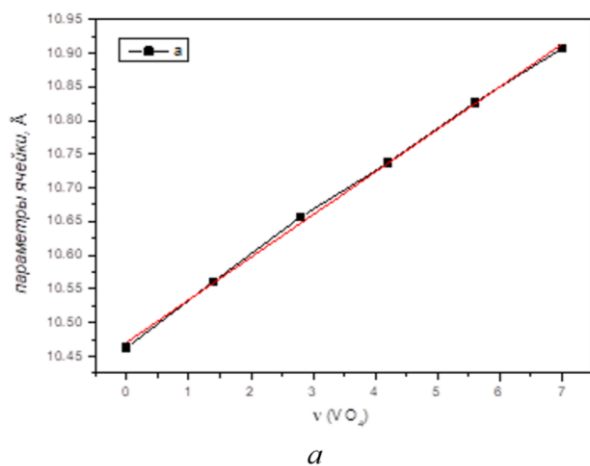


Рис. 1. Рентгенограмма образцов серии $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\text{:Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0$), внизу — штрих-диаграмма для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из базы данных ICDD PDF-2 48-247

По данным рентгенофазового анализа, при замещении группы PO_4^{3-} на VO_4^{3-} образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 1). Все рефлексы на рентгенограммах соответствуют фазе витлоquita (ICDD PDF-2 48-247), примесных фаз в образцах не обнаружено. При изменении состава твердого раствора наблюдается плавное смещение рефлексов на рентгенограмме.



На рис. 2 представлены зависимости параметров элементарной ячейки a , c и объема V от содержания ванадия. Монотонное увеличение всех трех параметров связано с замещением фосфора в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на более крупный атом ванадия.

Методом ИК-спектроскопии в исследуемых образцах проведен качественный анализ функциональных групп (рис. 3). На спектрах присутствуют характерные полосы колебаний анионов VO_4^{3-} (широкая полоса в районе $650\text{--}850\text{ см}^{-1}$) и PO_4^{3-} (около $550, 600$ и $925\text{--}1125\text{ см}^{-1}$). По мере замещения наблюдается плавное вырождение полос PO_4^{3-} -группы с возрастающей интенсивностью VO_4^{3-} -группы.

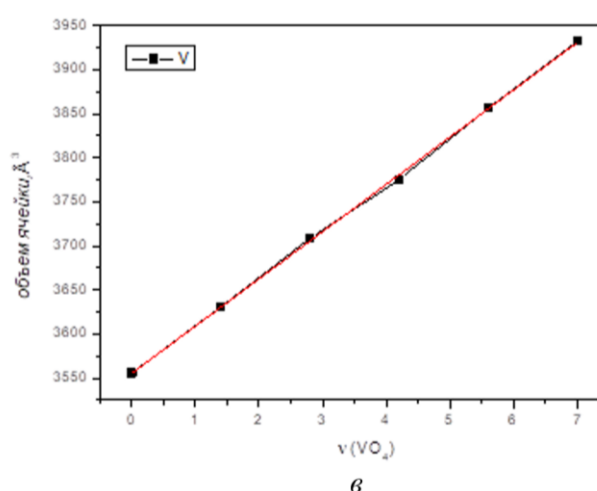
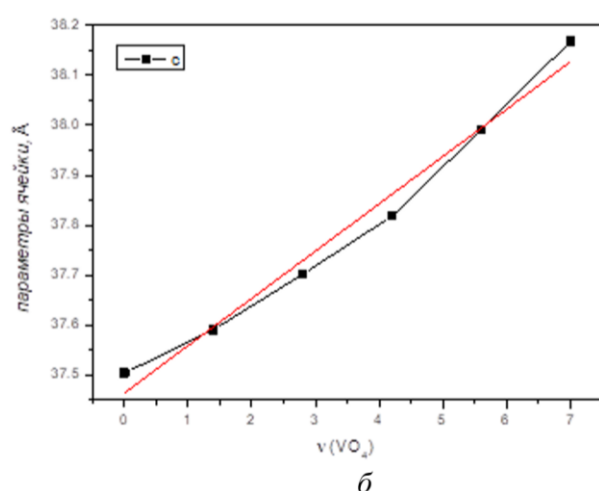


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки в твердом растворе $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\text{Eu}^{3+}$ a (а), c (б), V (в)

Составы $\text{Ca}_9\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x$ имеют структуру $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1], которая при больших концентрациях ванадия переходит в $\beta\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, для которых характерно наличие пяти катионных позиций. Позиции M1, M2, M3 и M5 заполнены ионами Ca^{2+} и координируются 7, 8, 8 и 6 ионами кислорода соответственно. Позиция M4 заполнена наполовину и координирована тремя ионами O^{2-} . Спектры фотолюминесценции ионов Eu^{3+} представлены на рис. 4. На спектрах присутствуют характерные для иона Eu^{3+} пики, соответствующие переходам возбужденного состояния $^5\text{D}_0$ в основное состояние $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$): $^7\text{F}_0$ (пик 579 нм), $^7\text{F}_1$ (3 штарковских компоненты: 586, 592 и 597 нм), $^7\text{F}_2$ (3 штарковских компоненты: 613, 617 и 622 нм), $^7\text{F}_3$ (пик 652 нм), $^7\text{F}_4$ (четыре компоненты: 685, 699, 702 и 706 нм).

Интегральная интенсивность люминесценции при замещении фосфата на ванадат возрастает, достигая максимального значения для образца $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4,2}(\text{VO}_4)_{2,8}\text{Eu}^{3+}$, а затем при увеличении концентрации ванадия снижается (табл.). Отношение $I_{\text{R/O}} = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, где I — это

интегральная интенсивность пиков люминесценции, принято называть параметром асимметрии R/O . Его значения для всех образцов приведены в таблице. Высокие значения этого отношения указывают на то, что локальное окружение катионов Eu^{3+} является нецентросимметричным. Кроме того, многократное расщепление перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и высокая интенсивность перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ также обусловлены низкой симметрией кислородного окружения катионов Eu^{3+} .

Значение интегральной интенсивности люминесценции
и параметра асимметрии для образцов серии $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\cdot\text{Eu}^{3+}$

x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
I_{int}	48,36	50,47	60,50	38,63	47,01	31,18
$I_{R/O}$	3,42	6,81	8,69	9,39	10,1	9,5

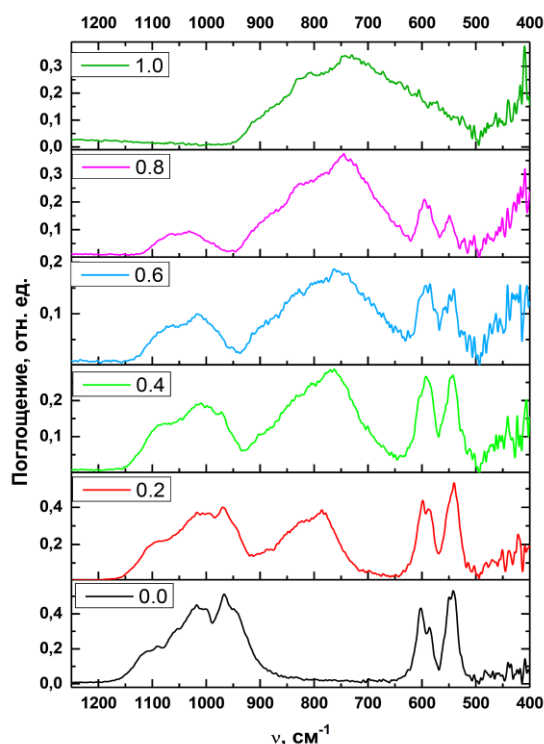


Рис. 3. ИК-спектры образцов серии $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x\cdot\text{Eu}^{3+}$

Составы $\text{Ca}_9\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x$ имеют структуру $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1], которая при больших концентрациях ванадия переходит в $\beta\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, для которых характерно наличие пяти катионных позиций. Позиции M1, M2, M3 и M5 заполнены ионами Ca^{2+} и координируются 7, 8, 8 и 6 ионами кислорода соответственно. Позиция M4 заполнена наполовину и координирована тремя ионами O^{2-} . Спектры фотolumинесценции ионов Eu^{3+} представлены на рис. 4. На спектрах присутствуют характерные для иона Eu^{3+} пики, соответствующие переходам возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ в основное состояние ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$): ${}^7\text{F}_0$ (пик 579 нм), ${}^7\text{F}_1$ (3 штарковских компоненты: 586, 592 и 597 нм), ${}^7\text{F}_2$ (3 штарковские компоненты: 613, 617 и 622 нм), ${}^7\text{F}_3$ (пик 652 нм), ${}^7\text{F}_4$ (четыре компоненты: 685, 699, 702 и 706 нм).

Интегральная интенсивность люминесценции при замещении фосфата на ванадат возрастает, достигая максимального значения для образца $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4,2}(\text{VO}_4)_{2,8}\cdot\text{Eu}^{3+}$, а затем снижается при увеличении концентрации ванадия (табл.). Отношение $I_{R/O} = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$, где I — это интегральная интенсивность пиков люминесценции, принято называть параметром асимметрии R/O . Его значения для всех образцов приведены в таблице. Высокие значения этого отношения указывают

на то, что локальное окружение катионов Eu^{3+} является нецентросимметричным. Кроме того, многократное расщепление перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и высокая интенсивность перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ также обусловлены низкой симметрией кислородного окружения катионов Eu^{3+} .

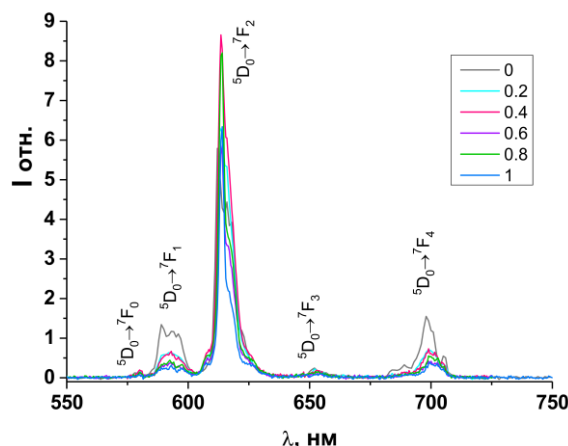


Рис. 4. Спектры излучения фотолюминесценции $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0$)

Тестирование методом генерации второй гармоники показало заметное изменение интенсивности сигнала ГВГ для смешанных фосфато-ванадатов и позволило установить существование центросимметричной фазы со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в твердых растворах при $0,2 \leq x \leq 0,4$ (рис. 5). Таким образом, в исследованном твердом растворе наблюдается симметричная негомогенность, найденная нами ранее [2] в некоторых других твердых растворах на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

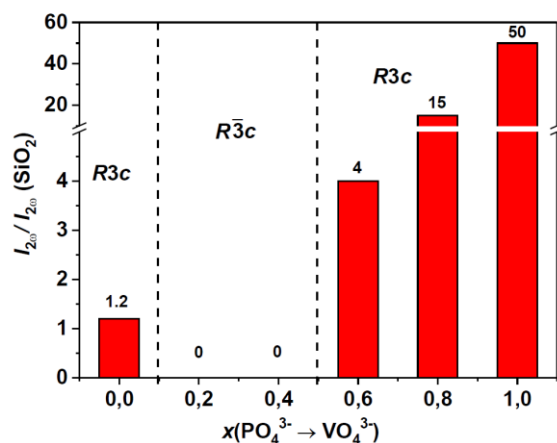


Рис. 5. Значения интенсивности сигнала ГВГ для $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$

Выводы

Были изучены замещения в анионной части фосфатов кальция. Подтверждено образование однофазных целевых соединений в результате синтеза. Рассчитанные параметры элементарной ячейки в пределах каждой серии образцов линейно зависят от степени анионного замещения в структуре, что подтверждает образование твердых растворов во всем диапазоне. Анализ данных сигнала ГВГ показывает, что при замещении $[\text{PO}_4]^{3-}$ на $[\text{VO}_4]^{3-}$ происходит немонокотное изменение, свидетельствующее об области структурного разупорядочения. Искажение ванадий-кислородных полиэдров показано также методами колебательной спектроскопии и играет существенную роль в изменении физико-химических характеристик вещества. Таким образом, очевидно следующее:

в кристаллической структуре имеет место искажение тетраэдров VO_4^{3-} и PO_4^{3-} , что вызывает изменение локального окружения Eu^{3+} . Последнее, вероятно, и способствует увеличению интенсивности люминесценции. Более высокая общая симметрия системы оказывает решающее воздействие на люминесцентные свойства образцов. Наилучший результат в соответствующей серии показал $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4.2}(\text{VO}_4)_{2.8}:\text{Eu}^{3+}$, в то же время локальная симметрия центров эмиссии остается низкой, что подтверждается расчетом параметра асимметрии R/O.

Список источников

1. 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 / Z. Z. Zhang [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. Vol. 30. P. 8838–8846. doi:10.1007/s10854-019-01210-6.
2. Symmetry Inhomogeneity of $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy / D. V. Deyneko [et al.] // Cryst. Growth Des. 2020. acs.cgd.0c00637, doi:10.1021/acs.cgd.0c00637.

References

1. 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. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, Vol. 30, pp. 8838–8846, doi:10.1007/s10854-019-01210-6.
2. Deyneko D. V., Aksenov S.M., Nikiforov I., Stefanovich S. Y., Lazoryak B. I. Symmetry Inhomogeneity of $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy. Crystal Growth and Design, 2020, acs.cgd.0c00637, doi:10.1021/acs.cgd.0c00637.

Информация об авторах

Д. В. Дейнеко — кандидат химических наук, доцент;

А. А. Васин — научный сотрудник;

С. М. Аксенов — кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

D. V. Deyneko — PhD (Chemistry), Associated Professor;

A. A. Vasin — Researcher;

S. M. Aksenov — PhD (Geology), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 24.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.