

УДК 546.661+548.312.4

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОНЗАМЕЩЕННЫХ ГЕРМАНАТОВ $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА АПАТИТА

© 2024 г. А. А. Васин^{а,*}, М. Г. Зуев^а, И. Д. Попов^а, И. В. Бакланова^а, Е. В. Заболоцкая^а^а Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: andrey-htt@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Изучено влияние замещения в анионной подрешетке неорганических люминофоров, активированных ионами Eu^{3+} , со структурой типа апатита групп $[\text{GeO}_4]^{4-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ на их люминесцентные и кристаллохимические свойства. Синтезирован ряд твердых растворов с общей формулой $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ ($x = 0.18, 0.3, 0.48, 0.6, 0.78$). Методами люминесцентной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса показано восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} в структуре синтезированных кристаллофосфоров. Для соединений с $x = 0.18$ и 0.48 показано влияние состава на силу кристаллического поля, действующего на ионы Eu^{3+} . Фононная подрешетка изучена при помощи методов ИК- и КР-спектроскопии. Показано снижение интегральной интенсивности люминесценции для выбранного типа замещения. Полученные данные могут быть использованы при создании эффективных люминофоров для таких технологических областей, как создание сцинтилляционных детекторов, телевизионных устройств и фотодиодов.

Ключевые слова: электродипольные и магнитодипольные переходы, оптические центры, ЭПР-спектры, f - f -переходы

DOI: 10.31857/S0044457X24050073, EDN: YFGXIG

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе соединений РЗЭ известны как эффективные источники зеленого [1–3], синего [4–6], красного [7–9] и белого [10–12] свечения. Одним из преимуществ трехвалентных ионов РЗЭ является наличие узких линий высвечивания, связанных с запрещенными по четности внутриконфигурационными (f - f) переходами, что обуславливает высокий уровень монохроматичности излучения.

Матрицы германата со структурой типа апатита позволяют получить эффективные люминофоры [13, 14] при активации ионами РЗЭ. Особенностью структуры таких соединений является наличие двух неэквивалентных позиций: $4f$ и $6h$. Первая формируется катионами, расположенными внутри тригональных “трехшапочных” призм, вершины которых образованы девятью ионами O^{2-} , образующими связи Т–О в группах $[\text{TO}_4]$ (Т = Si [15], Ge [16], Р [17], В [18] и т.д.). Центры $6h$ с моноклинным типом симметрии расположены в плоскостях $z = 0.25$ и 0.75 и окружены шестью ионами кислорода, входящими в состав тетраэдров анионных групп, и одним ионом так называемого свободного кислорода,

который образует полуковалентные связи $\text{M}^{n+}-\text{O}$ ($n = 1$, М — ионы щелочных металлов; $n = 2$, М — ионы щелочноземельных металлов; $n = 3$, М — ионы редкоземельных металлов; $n = 4$, ионы актиноидов и лантаноидов, такие как Th^{4+} или Ce^{4+}), формирующие треугольные винтовые каналы. Кроме того, возможны варианты структур апатита с незаполненными каналами 6_3 [19, 20].

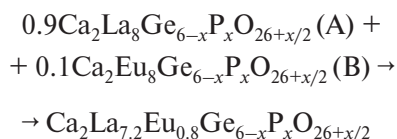
Наличие двух неэквивалентных центров обуславливает широкую вариативность спектральных характеристик для ионов Eu^{3+} вследствие изменения интенсивности оранжевой и красной линий высвечивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе синтеза получали соединения $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ (компоненты А) и $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ (компоненты В). Исходные вещества CaCO_3 и La_2O_3 (Eu_2O_3) растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты. Оксид GeO_2 переводили в раствор при помощи 25 мл 1.5%-ного NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяли в воде. После добавления в раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (Ln = La, Eu), сухой одноводной

лимонной кислоты в молярном соотношении 3 : 1 в случае $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 2 : 1 в случае $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, полученную смесь приливали к раствору, содержащему аммиачный комплекс германия и ионы $[\text{PO}_4]^{3-}$. Полученный раствор выпаривали до образования ксерогеля, содержащего цитратные комплексы металлов и германия. В процессе последующей термообработки при температурах 200–900°C и скорости подъема температуры 50 град/ч происходило разложение органометаллической композиции с образованием наноразмерных зерен пиролитического углерода, спекание тонкодисперсной оксидной фазы и выгорание углерода. Окончательный отжиг проводили при температуре 1100°C в течение 30 ч.

На втором этапе из компонентов А и В по реакции:



методом твердофазного синтеза после совместного перетирания в агатовой ступке в присутствии этилового спирта и отжига при 1100°C в течение 50 ч были получены целевые образцы.

Анализ фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония), съемка в геометрии Брэгга–Брентано. Расчет параметров элементарной ячейки и фазового состава проводили с использованием программы PowderCell 2.4. Морфологию поверхности образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6390 (Япония), количественный элементный анализ зерен — при помощи приставки EDX. Для проведения люминесцентных измерений в импульсном режиме использовали спектрофлуориметр Cary Eclipse Varian (Австралия), оборудованный импульсной Хе-лампой с эквивалентной мощностью 75 кВт (ширина импульса 2 мкс). Для измерения спектров люминесценции в режиме непрерывного сканирования применяли спектрофлуориметр Edinburgh Instruments FS5 (Великобритания), источником возбуждения служила безозоновая Хе-лампа мощностью 450 Вт. Сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от образцов записывали на ЭПР-спектрометре CMS 8400 (АДАНИ, Беларусь), оснащенном системой термостатирования образца (точность поддержания температуры 0.3 К). ИК-спектры образцов регистрировали при помощи ИК-фурье-спектрометра Vertex 80 (Брукер, США, спектральное разрешение $<0.07 \text{ см}^{-1}$). Для записи КР-спектров использовали конфокальный рамановский

микроскоп Renishaw inVia Qontor (спектральное разрешение 0.3 см^{-1} ; значение полной ширины к полувысоте), для записи колебательных спектров — твердотельный лазер с выставленной мощностью 15 мВт с длиной волны 785 нм, для записи спектров люминесценции в области 560–603 нм — твердотельный лазер с длиной волны 532 нм в качестве источника возбуждения.

Кроме того, в качестве образца сравнения при анализе кристаллохимических параметров и интегральной интенсивности люминесценции синтезированных образцов использовали люминофор $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, методика синтеза и свойства которого описаны в работе [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-8}$ (I)

На рис. 1а представлены рентгеновские дифрактограммы образцов **1**. Установлено, что при кристаллизации данные соединения с $x = 0, 0.18$ и 0.3 образуют чистую фазу типа апатита (карточка ICSD 59730) с пр. гр. $P6_3/m$. В образцах с $x = 0.48$ и 0.6 присутствуют пики в области от 28° до 30° , соответствующие незначительному содержанию (мас. %) примесных фаз $\text{La}(\text{OH})_3$ и LaPO_4 : 0.6 и 1.1% (рис. 2, рис. S1) соответственно для образцов с $x = 0.48$ и 0.4 , 0.9% для образца с $x = 0.6$. Для образца с $x = 0.78$ характерно наличие моноклинных примесных фаз LaPO_4 (4.4%, пр. гр. $P2_1/c$), $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$ (4.8%, пр. гр. $P2_1/c$), $\text{La}(\text{OH})_3$ (1.6%). В работе [22] приведено максимальное соотношение $P : \text{Si} = 1 : 5$ в анионзамещенных силикатах со структурой типа апатита. При большем соотношении наблюдается образование примесной моноклинной фазы LaPO_4 . Следует отметить, что поскольку структуры гидроксида лантана и основной фазы аналогичны (пр. гр. $P6_3/m$), появление пиков примесной фазы $\text{La}(\text{OH})_3$ может быть обусловлено изоморфным замещением ионов O^{2-} на группы OH^- в каналах свободного кислорода.

Соединения А имеют структуру, близкую к таковой для образцов **1**, и состоят на 94% из фазы типа апатита, тогда как соединения В кристаллизуются в виде двухфазной смеси: основная фаза (69%) имеет триклинную структуру с пр. гр. $P\bar{1}$ (карточка ICSD 165543, рис. 1а), примесная фаза — моноклинную структуру типа $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$. Кроме того, для всех образцов А характерно присутствие примесных пиков, аналогичных тем, которые наблюдались для образца **1** с $x = 0.78$.

Таким образом, при образовании твердых растворов замещения (**1**) спеканием составов В с со-

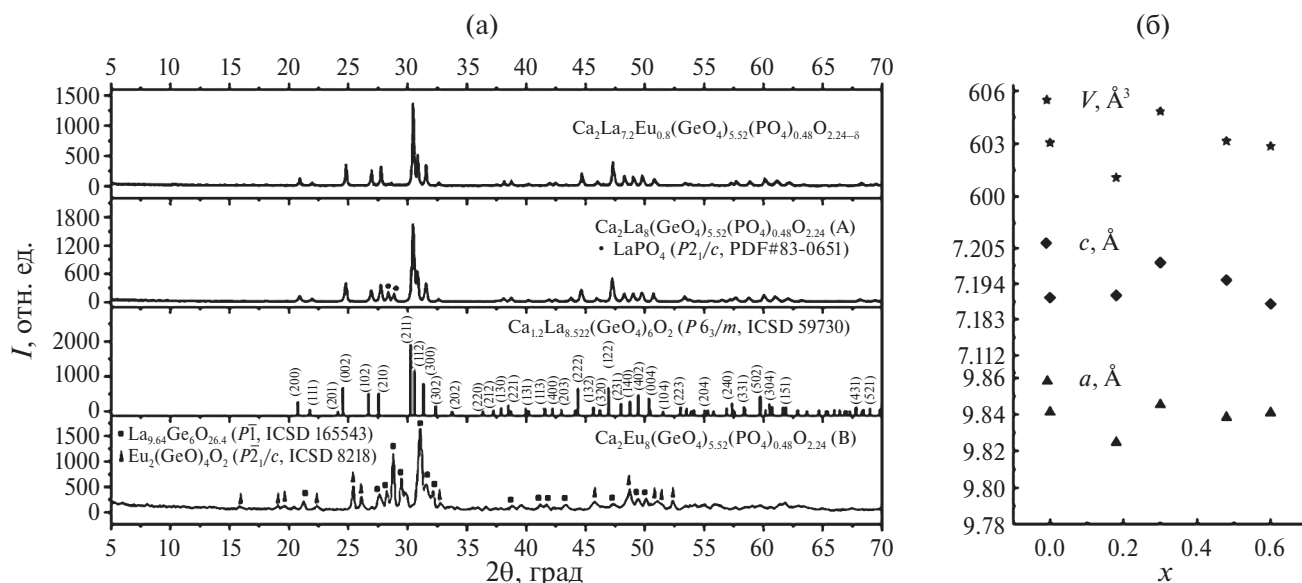


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$, $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24}$ и $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24}$ (а), концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ (б).

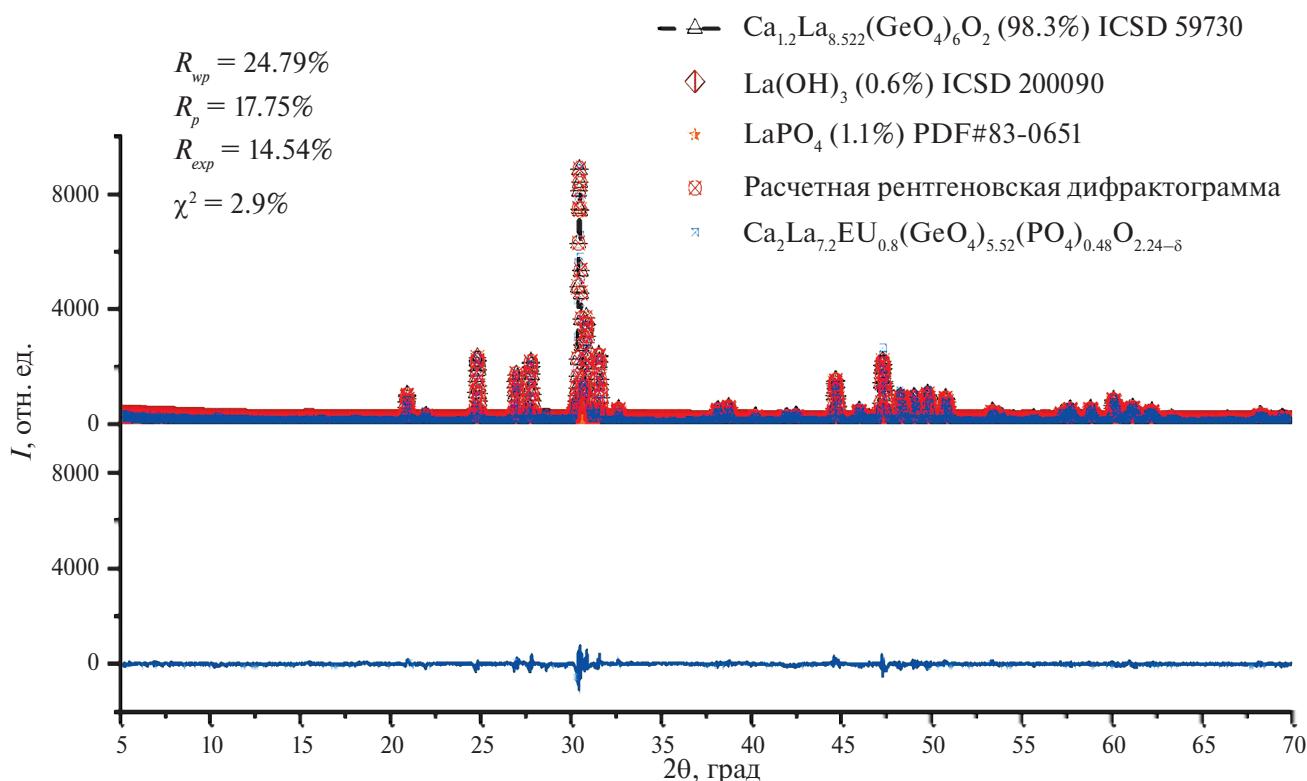


Рис. 2. Анализ фазового состава образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$.

ставами А структура растворителя (А) и растворяемого вещества (В) оказывается различной. В связи с этим на графиках концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки для образцов

1 наблюдается разрыв между $x = 0.18$ и 0.3 (рис. 16), погрешности расчета параметров a и c лежат в диапазоне от 0.0006 до 0.0011 Å. На изменение параметра a влияние оказывает замещение ионов Ge^{4+} ,

расположенных в позициях $6h$, на ионы P^{5+} , поэтому при низком содержании фосфора до $x = 0.18$ мы наблюдаем отсутствие изменения параметра c и уменьшение параметра a . При более высоких значениях x (от 0.3 до 0.6) отмечается резкое уменьшение параметров a , c и, соответственно, объема элементарной ячейки, так как средняя длина связи $Ge-O$ в тетраэдрах $[GeO_4]$ составляет $1.73 \text{ \AA}$ [23], а $P-O$ в фосфатных группах — $1.51 \text{ \AA}$ [24], т.е. объем тетраэдров $[TO_4]$ ($T = Ge, P$) при увеличении x уменьшается. Кроме того, на снижение значений кристаллохимических параметров в области x от 0.3 до 0.6 оказывает влияние распределение ионов Eu^{3+} преимущественно в позиции $6h$ и увеличение содержания ионов La^{3+} в позиции $4f$, что приводит к росту концентрации отрицательно заряженных кальциевых дефектов, сжатию полиэдров $[Me(4f)O_9]$ и уменьшению параметра c .

Растровая электронная микроскопия образцов
 $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}(GeO_4)_{6-x}(PO_4)_xO_{2+x/2-\delta}$ (1)

На рис. 3а представлено электронно-микроскопическое изображение образца 1 с $x = 0.48$, на котором видны зерна сферической формы со средним размером ~ 0.8 мкм. Субмикронный размер частиц и их форма обусловлены низкими температурами синтеза и образованием аморфной углеродной фазы на одном из этапов синтеза, выступающей в качестве адсорбента, препятствующего образованию агломератов, вырастающих в зерна большого размера при отжиге.

На рис. 3б, S2 показано равномерное распределение Ge и P по поверхности зерен на глубине < 0.5 мкм ниже поверхности измерения.

Люминесцентная спектроскопия образцов
 $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}(GeO_4)_{6-x}(PO_4)_xO_{2+x/2-\delta}$ (1)

При импульсном режиме сканирования были измерены спектры в интервале $550-750$ нм. В спектрах наблюдается серия узких линий в красной и оранжевой областях, обусловленных переходами из долгоживущего основного возбужденного состояния 5D_0 (рис. 4а). Пики при 613, 621 и 626 нм связаны с электродипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, пики при 584, 590 и 596 нм — с разрешенным магнитодипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Отношение $R/O = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, где $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ — интегральная интенсивность линий перехода в красной области; $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ — интегральная интенсивность линий магнитодипольного перехода, позволяющая оценить симметрию локального кристаллического окружения оптических центров. Полученные значения R/O для образцов 1 равны: 3.30 для образца

с $x = 0$; 3.44 для $x = 0.18$; 3.63 для $x = 0.3$; 3.50 для $x = 0.48$; 3.57 для $x = 0.6$. Таким образом, соотношение R/O для всех допированных образцов больше, чем для чистого германата, т.е. локальное окружение Eu^{3+} в образцах с $x > 0$ искажено сильнее. Также на рис. 3а представлен пик невырожденного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (578 нм), три плохо разрешенные штарковские компоненты (686, 699 и 704 нм), соответствующие электродипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, и слабая линия с пиком при 653 нм, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$.

Несмотря на то, что в области x от 0 до 0.3 локальное окружение ионов Eu^{3+} сильно искажается, что должно приводить к росту интенсивности линий сверхчувствительного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, интегральная интенсивность свечения (рис. 4в) падает, это может свидетельствовать о росте безызлучательных потерь в этой области, обусловленных снижением длины связи $T-O$ ($T = Ge, P$) и, соответственно, увеличением длины связи $Eu-O$ [25].

Люминесценция образцов возбуждалась источником с длиной волны 278 нм. Указанная длина волны соответствует полосе возбуждения в состоянии с переносом заряда (СТВ ТВ, charge transfer band — полоса с переносом заряда), возникающее при переходе электрона с внешней $2p$ -оболочки иона O^{2-} на $4f$ -оболочку иона Eu^{3+} (рис. 4б). Внутрицентровые ($f-f$) переходы из основного состояния 7F_0 происходят на уровни: 5D_4 (367 нм), 5G_1 (374 нм), 5L_7 (380 нм), 5L_6 (394 нм), 5D_3 (414 нм), 5D_2 (462 нм), 5D_1 (пики 526, 532 и 536 нм) и 5D_0 (577 нм). Интенсивность полосы возбуждения в состоянии с переносом заряда выше интенсивности линий переходов $f-f$. Поэтому наиболее эффективно свечение образцов возбуждается через СТВ.

Кривые затухания люминесценции (рис. 4г, S3) были аппроксимированы двойной экспоненциальной функцией:

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

где I_0 , I_1 , I_2 — параметры интенсивности, определяемые при аппроксимации, t — время высвечивания, τ_1 и τ_2 — времена жизни двух различных компонент. Время жизни образцов 1 в состоянии 5D_0 было определено из выражения:

$$\tau = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}. \quad (2)$$

Полученные значения времен жизни образцов 1 составили: 1.079 мс для $x = 0.18$; 0.893 мс для $x = 0.3$; 1.073 мс для $x = 0.48$ и 0.955 мс для $x = 0.6$.

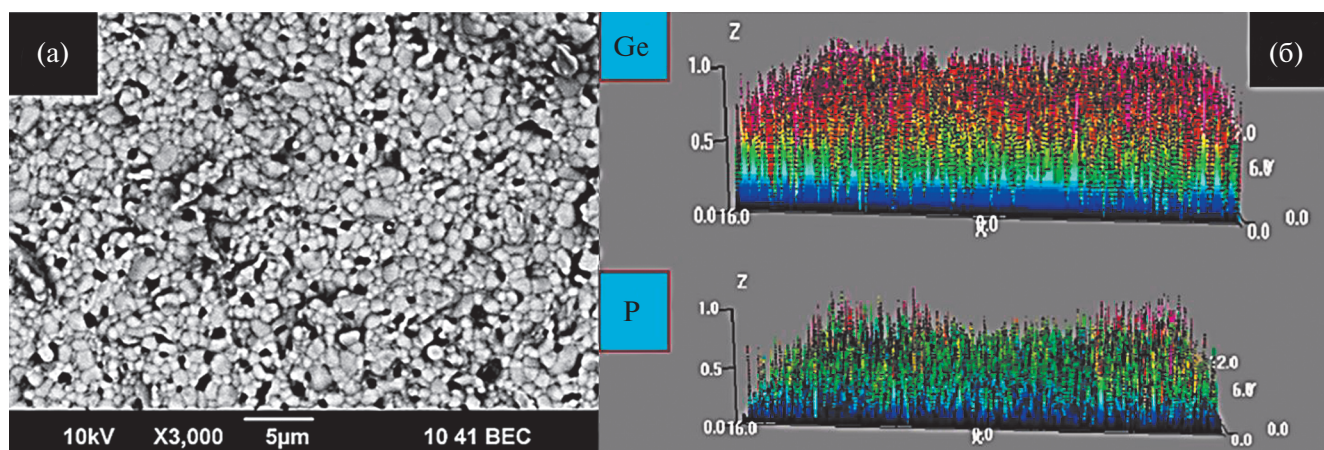


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) и распределение Ge и P по поверхности образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ (б).

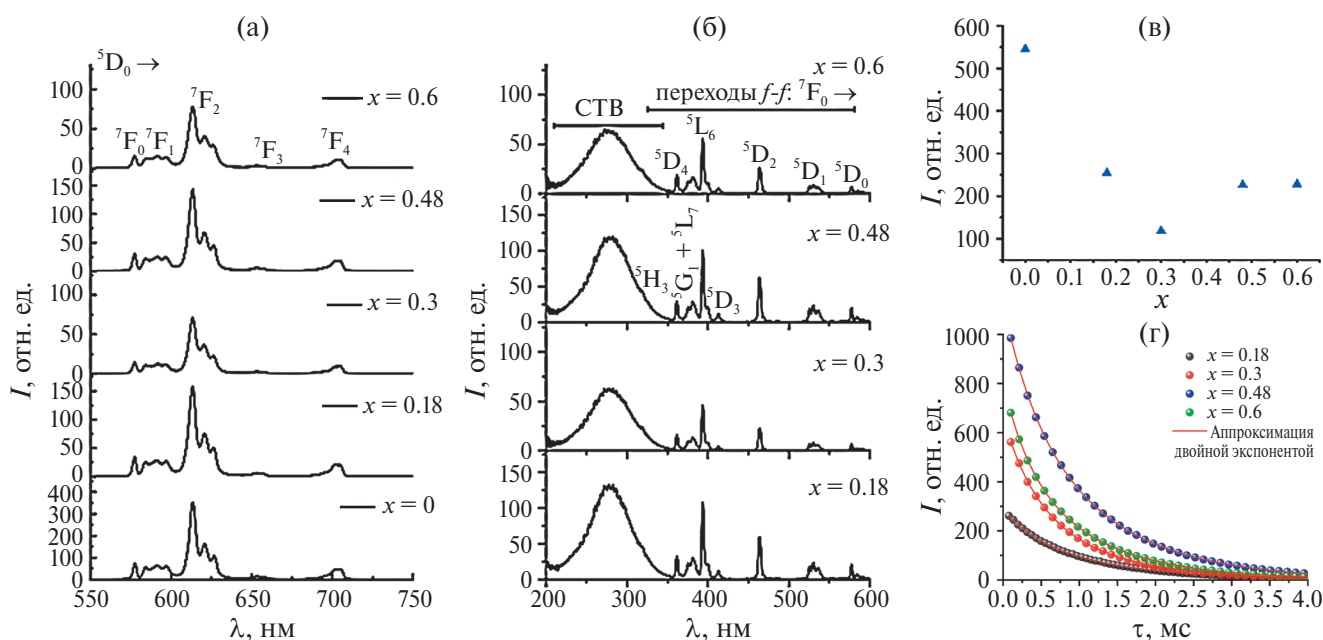


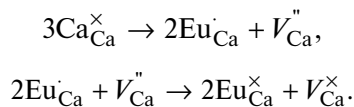
Рис. 4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 278 \text{ nm}$) (а), фотовозбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) (б), зависимости интегральной интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 278 \text{ nm}$) от x (в), кривые затухания люминесценции $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ (г).

ЭПР-спектроскопия образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ (1)

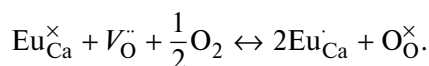
В спектрах ЭПР (рис. 5а), измеренных при комнатной температуре, зарегистрирован ряд сигналов, свидетельствующих об образовании парамагнитных центров, связанных с ионами Eu^{2+} . Узкий сигнал с фактором Ландэ (g -фактор) от 4.24 до 4.26 свидетельствует о присутствии ионов $\text{Eu}(\text{II})$ в позициях с уровнем симметрии, близким к аморфному состоянию, и может быть отнесен к парамагнитным центрам в позициях $6h$ (класс симметрии C_s). Широкий сигнал в области от 250 до 450 мТл расщепляется на компоненты с $g = 1.96, 2, 2.09, 2.26$ и может

быть отнесен к ионам Eu^{2+} , расположенным в позициях $4f$ (класс симметрии C_3). Механизм восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ может быть представлен в виде следующей схемы [26].

Замещение ионов Ca^{2+} ионами Eu^{3+} :



Условие равновесия с газовой фазой:



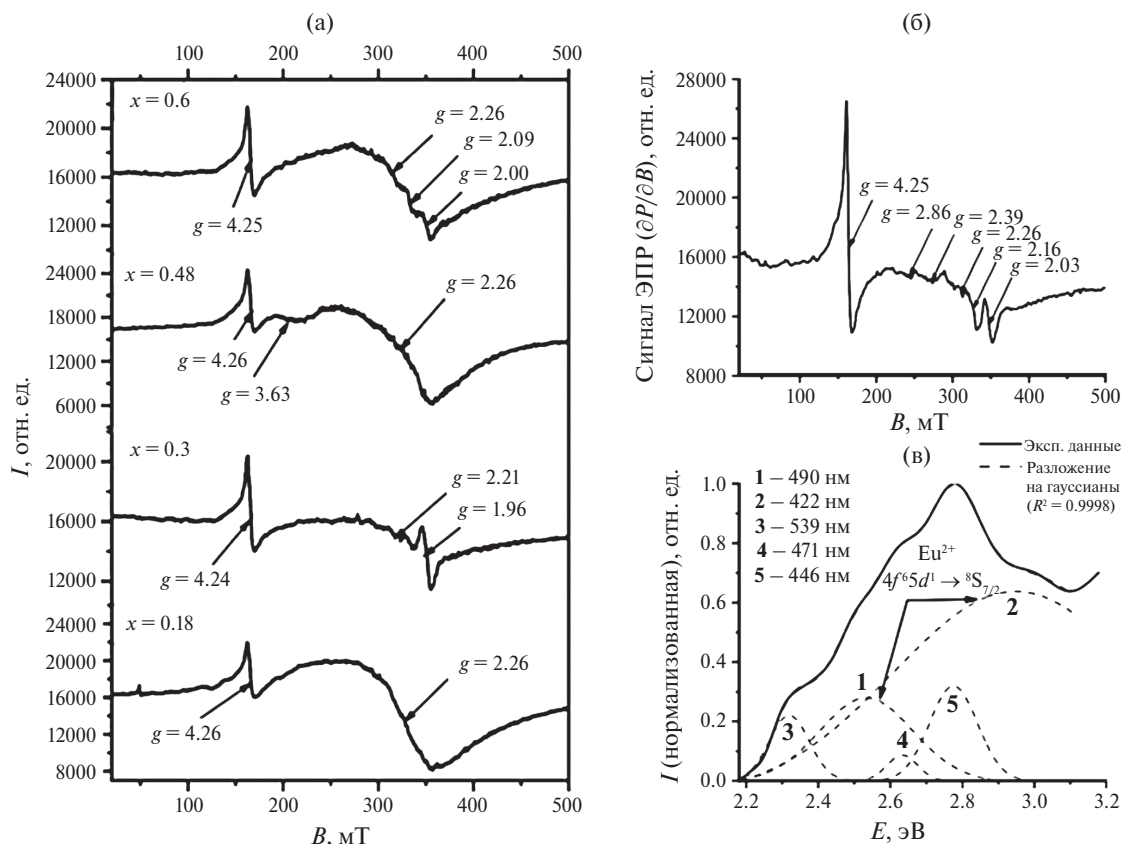


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ ($T = 298$ К) (а), образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.4}(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{2.3-\delta}$ ($T = 124$ К) (б), спектр фотолуминесценции образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.7}(\text{PO}_4)_{0.3}\text{O}_{2.15-\delta}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм) (в).

Таким образом, процесс образования Eu^{2+} приводит к возникновению кислородной нестехиометрии (δ).

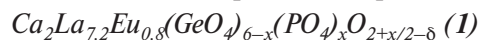
Измерения спектров ЭПР в потоке жидкого азота при температуре 124 К (рис. 5б) позволили за счет снижения влияния температурного расширения решетки разрешить дополнительные сигналы с $g = 2.39$ и 2.86 , отвечающие термически нестабильным быстрым процессам релаксации между триплетными расщепленными состояниями уровня $^8\text{S}_{7/2}$. Кроме того, происходит уширение сигналов с распадом широкой полосы, отвечающей центрам C_3 .

При сканировании спектров эмиссии образцов (рис. 5в) в режиме непрерывного возбуждения регистрируются также сигналы от двух оптических центров, сформированных ионами Eu^{2+} , которые представлены широкими полосами 1 и 2 с пиками при 490 и 422 нм соответственно и связаны с переходами $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$. По формуле (3) [27] для энергии пика полосы эмиссии:

$$E = Q \left[1 - \left(\frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} \times 10^{\frac{-nE_a r}{80}} \right], \quad (3)$$

где Q – положение нижнего края d -полосы свободного иона (для Eu^{2+} $Q = 34000 \text{ см}^{-1}$); V – валентность иона (для Eu^{2+} $V = 2$); n – число анионов-лигандов, координирующих ион Eu^{2+} ; E_a – энергия сродства к электрону атомов, формирующих анионные группы (для оксидов, силикатов и германатов данная величина находится в диапазоне 2.0–2.5 эВ); r – ионный радиус катионов, которые замещаются ионами Eu^{2+} (в нашем случае были взяты эффективные ионные радиусы Ca^{2+}), мы можем сделать вывод, что полоса 1 относится к центрам $6h$, а полоса 2 – к центрам $4f$. Также на эмиссию ионов Eu^{2+} накладываются линии высвечивания ионов Eu^{3+} , обусловленные переходами из высших возбужденных состояний, в частности 3, 4 и 5 с пиками при 539, 471 и 446 нм, которым соответствуют переходы $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$.

ИК- и КР-спектроскопия образцов



ИК- и КР-спектры (рис. 6) проанализированы методом декомпозиции спектра как суммы гауссовых функций, результаты представлены в табл. 1. В КР-

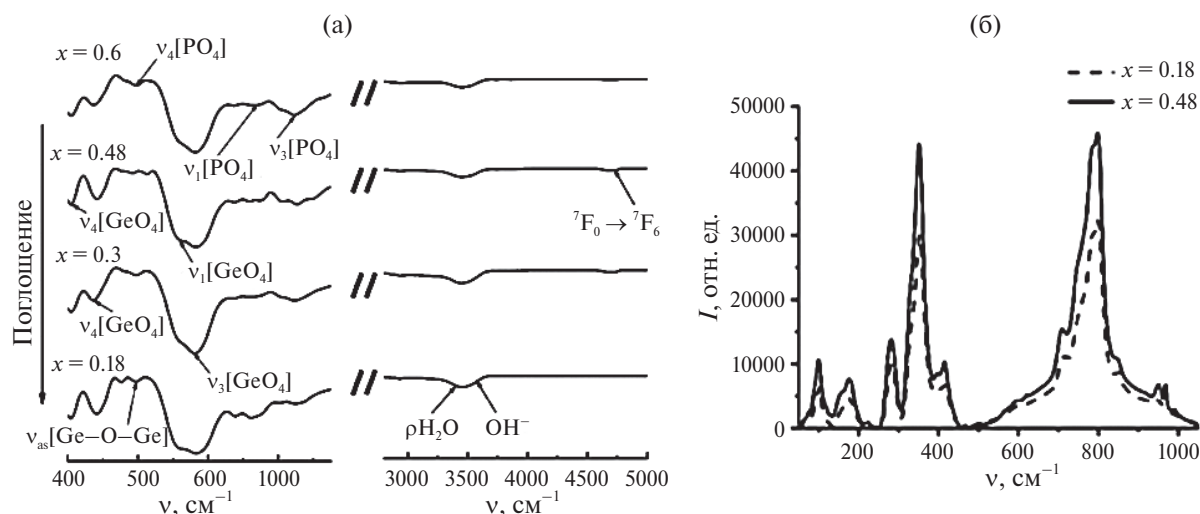


Рис. 6. Спектры ИК (а), КРС (б) ($\lambda = 785$ нм) образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$.

спектрах наиболее интенсивными являются полосы симметричных колебаний ν_2 связей Ge–O (деформационные колебания изгиба, соответствующие модам в области $350\text{--}380\text{ см}^{-1}$) и асимметричных колебаний ν_3 (валентные колебания растяжения в области $760\text{--}860\text{ см}^{-1}$). Регистрируются также пики при $707\text{--}710$ и $765\text{--}769\text{ см}^{-1}$ [23], соответствующие симметричным валентным колебаниям ν_1 , и пики при 394 , $414\text{--}416\text{ см}^{-1}$ асимметричных ν_4 деформационных колебаний связи Ge–O. Набор пиков в области от 890 до 1100 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи P–O [28]. Пики при $507\text{--}509$ и $603\text{--}606\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к асимметричным колебаниям изгиба P–O.

Полоса с пиком при 281 см^{-1} соответствует трансляционным колебаниям связи La(Eu)–O с кислородом, входящим в состав тетраэдров $[\text{TO}_4]$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{P}$). Наличие полос с пиками при 557 , 659 и 624 см^{-1} (в ИК-спектрах – 630 см^{-1}) указывает на то, что часть тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ полимеризована в цепочки, содержащие связи Ge–O–Ge [29]. В ИК-спектрах наиболее интенсивные полосы соответствуют асимметричным колебаниям связи T–O ($\text{T} = \text{Ge}, \text{P}$). В области $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы четыре полосы (табл. 1), отвечающие валентным колебаниям структурных гидроксогрупп OH^- , а также модам межслоевых молекул H_2O , что может свидетельствовать об адсорбции атмосферной влаги на поверхности зерен с образованием связей типа M–OH. В области $4000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы моды слабой интенсивности, которые можно отнести к электронным переходам ионов Eu^{3+} , в частности, по положению пиков полос поглощения может быть идентифицирован переход ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (длина волны $\sim 2.2\text{ мкм}$).

На рамановском микроскопе было инициировано возбуждение ионов Eu^{3+} лазером с длиной волны 532 нм . По результатам анализа невырожденного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (рис. 7а), проведенного путем разложения на гауссианы, ион Eu^{3+} занимает две неэквивалентные позиции. При разложении на гауссианы линии перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (рис. 7б) были определены энергии трех штарковских компонент (E_1 , E_2 и E_3) для обоих неэквивалентных оптических центров, затем по уравнениям (4)–(8) [30] коэффициенты линейной комбинации кристаллического поля (КП) B_0^2 и B_2^2 , а также параметр S^2 , являющийся силовой скалярной константой КП:

$$E_c = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3}, \quad (4)$$

$$E_1 = E_c + 0.2B_0^2, \quad (5)$$

$$E_2 = E_c - 0.1B_0^2 + 0.245B_2^2, \quad (6)$$

$$E_3 = E_c - 0.1B_0^2 - 0.245B_2^2, \quad (7)$$

$$S^2 = \left[\frac{1}{5} \left((B_0^2)^2 + 2(B_2^2)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 2. По приведенным данным видно, что и параметры B_0^2 , B_2^2 , и силовой параметр КП для обоих центров образца с $x = 0.48$ меньше, чем для образца с $x = 0.18$, что указывает на снижение ковалентности связи Eu–O в образце с большим значением x , которое сопровождается снижением интенсивности электроди-польных переходов иона Eu^{3+} .

Таблица 1. Частоты полос колебаний структурных элементов кристаллической решетки образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7,2}\text{Eu}_{0,8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-6}$ (**I**)

x	ИК (см ⁻¹) ($R^2 = 0.9990$)*	КР (см ⁻¹) ($R^2 = 0.9992$)*	x	ИК (см ⁻¹) ($R^2 = 0.9989$)*	КР (см ⁻¹) ($R^2 = 0.9987$)*	Отнесение
0.18	4729		0.48	4727		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (Eu ³⁺)
	4684			4675		
	4631			4623		
	3458			3553		ОН ⁻
	3140			3444		Сигнал от H ₂ O
	2930			3238		ОН ⁻
	1064			2949		
	982	981		1094		$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$
	935	937		1046		
		916			992	
		844		949	952	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$
		801		890		
	773	783			829	$\nu_3(\text{GeO}_4^{4-})$
		769			801	
	706	710		775	783	
		691			765	$\nu_1(\text{GeO}_4^{4-})$
		659		705	707	
		603			682	$\nu_3(\text{GeO}_4^{4-})$
		557		630	624	$\nu_s(\text{Ge-O-Ge})+$
		507			606	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$
	484				509	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$
	405	414		485		$\nu_4(\text{GeO}_4^{4-})$
		394		410	416	
		371			371	$\nu_2(\text{GeO}_4^{4-})$
		352			351	
		331			328	
		282			281	La(Eu)-O, T(Ge(P)O ₄)
		177			179	T(GeO ₄) и L(GeO ₄)
		152			167	
		123				Т- и L-моды колебаний Ca, La, Eu
		100			98	
		73				

* Квадраты коэффициента корреляции, показывающие качество описания экспериментальных данных суммой гауссиан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в структуру германата, аналогичную структуре апатита, функциональных групп PO_4^{3-} приводит к снижению интегральной интенсивности свечения за счет большей величины фоновой энергии связи Р–О по сравнению с Ge–О, увеличению безызлучательных потерь и ослаблению перекрытия волновых функций *6p*-оболочек иона Eu^{3+} с *2p*-орбиталями O^{2-} вследствие более слабого действия КР. Однако процесс образования ионов Eu^{2+}

значительно расширяет возможности использования полученных образцов в телевизионной технике за счет появления сине-зеленых дополнительных полос в спектре.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа И.В. Волкову за помощь в измерении КР-спектров.

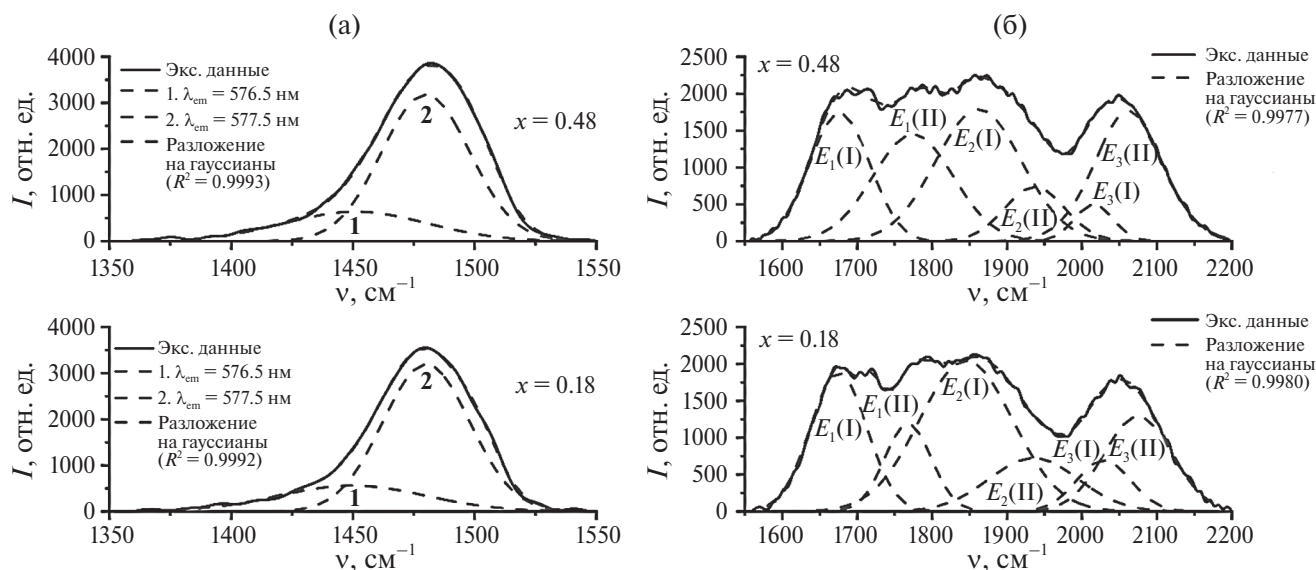


Рис. 7. КР-спектры ($\lambda = 532$ нм) образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$, переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (а), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (б).

Таблица 2. Параметры КП для образцов 1 ($T = 298$ К)

Параметр	$x = 0.18$		$x = 0.48$	
	центр I	центр II	центр I	центр II
$E_1, \text{см}^{-1}$	17122	17029	17120	17022
$E_2, \text{см}^{-1}$	16952	16862	16935	16860
$E_3, \text{см}^{-1}$	16768	16722	16781	16735
$E_c, \text{см}^{-1}$	16947	16871	16945	16872
$B_0^2, \text{см}^{-1}$	875	790	875	750
$B_2^2, \text{см}^{-1}$	378	286	316	257
$S^2, \text{см}^{-1}$	459	397	439	373

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890026-6), а также при поддержке гранта РНФ (проект № 22-19-00293).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Анализ фазового состава образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$.

Рис. S2. Электронно-микроскопическое изображение (а). Распределение Ge и P по поверхности образца $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ (б).

Рис. S3. Кривые затухания люминесценции образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 278$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Naveen Kumar A., Ramachandra Naik, Revathi V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 14. P. 100392. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100392>
- Krut'ko V.A., Komova M.G., Pominova D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 14. P. 2256. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602069>
- Kalusniak S., Castellano-Hernandez E., Yalçinoğlu H. et al. // Appl. Phys. B. 2022. V. 128. № 33. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07759-1>
- Nikitina Yu.O., Petrakova N.V., Demina A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1067. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080179>
- Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Демина А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 951. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080171>
- Qingfeng Guo, Libing Liao, Stefan Lis et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 285. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.051>
- Ignjatović N.L., Mančić L., Vuković M. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 16305. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52885-0>
- Никофоров И.В., Дейнеко Д.В., Спасский Д.А. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 859. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19070121>
- Rodriguez-García M.M., Ciric A., Ristic Z. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 7474. <https://doi.org/10.1039/D1TC01330K>

10. *Vijay Singh, Lakshminarayana G., Nimitha S. et al.* // *Optik*. 2021. V. 227. P. 165935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165935>
11. *Liu H., Liao L., Aksenov S.M. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 16. P. 23300.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.043>
12. *Sha Jiang, Xiaoxia Luo, Yingling Liu et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 106. P. 428.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.038>
13. *Ziwei Zhou, Niumiao Zhang, Jiayu Chen et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 65. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.014>
14. *Thangavel Sakthivel, Liangling Sun, Balaji Devakumar et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 32948.
<https://doi.org/10.1039/C8RA06607H>
15. *Shaoying Wang, Qi Sun, Balaji Devakumar et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 804. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.388>
16. *Lei Shi, Ya-jie Han, Zhi-xin Ji et al.* // *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 19561.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02328-3>
17. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 667. P. 9.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.021>
18. *Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Bin-Siang Tsai et al.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.025>
19. *Lii-Cherng Leu, Sherin Thomas, Mailadil Thomas Sebastian et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 8. P. 2625.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04388.x>
20. *Denisova L.T., Molokeyev M.S., Golubeva E.O., Galiak-hmetova N.A.* // *J. Siberian Fed. Universe.* 2022. V. 15. № 1. P. 128.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0277>
21. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* // *Неорганич. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 861.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070089>
22. *Vasin A.A., Zuev M.G., Zabolotskaya E.V. et al.* // *J. Lumin.* 2015. V. 168. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.019>
23. *Teterskii A.V., Stefanovich S.Yu., Turova N.Ya.* // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. № 5. P. 340.
<https://doi.org/10.1134/S0020168506030150>
24. *Yuanyuan Zhang, Lefu Mei, Haikun Liu et al.* // *J. Rare Earths.* 2023. V. 41. № 5. P. 673.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.05.013>
25. *Ardhaoui K., Rogez J., Ben Chérifa A. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 86. № 2. P. 553.
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-7369-1>
26. *Ishchenko A.V., Zuev M.G., Vasin A.A. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 169. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.09.003>
27. *Jun Yang, Cuikun Lin, Chunxia Li et al.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 1673.
<https://doi.org/10.1002/chin.200940010>
28. *Zhihua Leng, Wei Yang, Weifeng Huang et al.* // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.020>
29. *Stammeier J.A., Purgstaller B., Hippler D. et al.* // *Methods X.* 2018. V. 5. P. 1241.
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.09.015>
30. *Taqiullah S.M., Thamraa Alshahrani, Mohammad Shariq et al.* // *J. Taibah University Sci.* 2022. V. 16. № 1. P. 820.
<https://doi.org/10.1080/16583655.2022.2119770>
31. *Chukova O., Nedilko S., Scherbatskyi V.* // *J. Lumin.* 2010. V. 130. P. 1805.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.014>

SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF A ANION-SUBSTITUTED GERMANATES $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ WITH AN APATITE-TYPE STRUCTURE

A. A. Vasin^{a,*}, M. G. Zuev^a, I. D. Popov^a, I. V. Baklanova^a, E. V. Zabolotskaya^a

^a*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

^{*}*e-mail: andrey-htt@yandex.ru*

The aim of this research work is to study the effect of substitution in the anionic lattice of inorganic phosphors activated by Eu^{3+} ions with an apatite-type structure of $[\text{GeO}_4]^{4-}$ by $[\text{PO}_4]^{3-}$ groups on their luminescent and crystal chemical properties. A number of solid solutions with the general formula $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ (1) have been synthesized. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in the structure of synthesized crystal phosphors has been shown by methods of luminescent spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR). For compounds with $x = 0.18$ and 0.48 , the effect of the composition on the strength of the crystal field acting on Eu^{3+} ions is shown. The phonon sublattice was studied using IR and Raman spectroscopy methods. A decrease in the integral luminescence intensity is shown for the selected type of illumination. The obtained data can be used to create effective phosphors for such technological fields as the creation of scintillation detectors, television devices and photodiodes.

Keywords: electric and magnetic dipole transitions, optical centers, EPR spectra