

Формирование минералоподобных фаз в системе $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$

И. В. Никифоров¹, Е. С. Жуковская¹, А. Н. Гостева², С. М. Аксенов^{3,4}, Д. В. Дейнеко^{1,4}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, e-mail: nikiforoviv@my.msu.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а

³Геологический институт КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а

⁴Лаборатория арктической минералогии и материалов КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 10а

Поступила в редакцию 30.12.2024 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования. Серия минералоподобных фаз со структурой стронциовитлокаита $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. **Цель.** Проанализировать фазообразование и дать кристаллохимические аспекты формирования минералоподобных фаз в системе. **Методы.** Для достижения цели применялся следующий комплекс методов: рентгеновская дифракция, генерация второй оптической гармоники (ГВГ), диэлектрическая спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия. **Результаты.** Высокотемпературным твердофазным методом были получены сложные фосфаты со структурой стронциовитлокаита, что подтверждено рентгеновской дифракцией. Дифрактограммы синтезированных фаз соотносятся с ранее изученным $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$. Для всех образцов сигнал ГВГ не обнаружен в пределах чувствительности лазерной установки, что указывает на наличие центра симметрии в исследуемых системах. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости регистрируются аномалии для всех исследуемых составов, в отличие от тангенса угла диэлектрических потерь, где никаких аномалий не было зарегистрировано. Схожее поведение в диэлектрических величинах может указывать на изоструктурность рассматриваемых соединений, а также на кристаллизацию в неполярной пространственной группе. Показано, что образцы обладают стабильной фотолюминесценцией в красно-оранжевой области за счет излучения катионов Eu^{3+} , в то время как образцы, содержащие Yb^{3+} обладают фотолюминесценцией в ИК области. **Выводы.** В серии $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ вещества будут кристаллизоваться в структуре $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$, где позиции Sr^{2+} с КЧ = 8 будут замещаться катионами Ca^{2+} и Eu^{3+} , которые не будут замещать In^{3+} в маленькой октаэдрической позиции в виду слишком большого значения D_{q} , в отличие от более маленького катиона Yb^{3+} . Изучены диэлектрические и фотолюминесцентные свойства $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$.

Ключевые слова: стронциовитлокаит, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Yb^{3+} , Eu^{3+} , минералоподобные вещества, витлокаит

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности” (AAAA-A21-121011590086-0)

Formation of mineral-like phases in the system $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$

Ivan V. Nikiforov¹, Evgenia S. Zhukovskaya¹, Alevtina N. Gosteva²,
Sergey M. Aksenov^{3,4}, Dina V. Deyneko^{1,4}

¹Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, 1 Lenin Hills, Moscow 119991, Russia,
e-mail: nikiforoviv@my.msu.ru

²I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre, KSC RAS, 26A Fersman st., 184209, Apatity, Russia

³Geological Institute, KSC RAS, 26A Fersman st., Apatity 184209, Russia

⁴Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, KSC RAS, 10A Akademgorodok, Apatity 184209, Russia

Received 30.12.2024, accepted 04.03.2025

Для цитирования: Никифоров И.В., Жуковская Е.С., Гостева А.Н., Аксенов С.М., Дейнеко Д.В. (2025) Формирование минералоподобных фаз в системе $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$. *Литосфера*, **25**(2), 336–343. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-336-343>. EDN: ZBMZGX

For citation: Nikiforov I.V., Zhukovskaya E.S., Gosteva A.N., Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2025) Formation of mineral-like phases in the system $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 336–343. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-336-343>. EDN: ZBMZGX

Research subject. A series of mineral-like phases with strontio whitlockite structure $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. **Aim:** An analysis of phase formation patterns and crystal-chemical characteristics influencing the crystallization of mineral-like phases within the studied series. To achieve the aim, the following set of *Materials and Methods* is used: the powder X-ray diffraction (PXRD), the second harmonic generation (SHG), dielectric spectroscopy, the photoluminescence spectroscopy. **Results.** Doped phosphates with strontio whitlockite structure were synthesized by a high temperature solid-state method. The structure was confirmed through X-ray diffraction method. The PXRD patterns of all samples were compared with strontio whitlockite-type phosphate $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$. There was an absence of SHG signals, conforming the non-polar structure. The λ -maximum is observed in the temperature dependence of the dielectric constant for all sensitized samples, while no anomalies were recorded on the loss tangent. The similar behaviour in dielectric curves may indicate isostructurality of studied samples, and crystallisation in non-polar space group. It was shown that samples demonstrate stable photoluminescence in red-orange region for Eu^{3+} -doped phosphates, while Yb^{3+} -doped ones shown IR-photoluminescence properties. **Conclusions.** A series $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ was crystallised in $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ structure, where Sr^{2+} sites, with coordination number equals to 8, were substituted by Ca^{2+} and Eu^{3+} . Such ions cannot occupy In^{3+} site, which is presented by small octahedral, due to high ionic radius difference between ions. However smallest ion as Yb^{3+} can occupy small octahedral site. Dielectric and photoluminescence properties were studied in $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$.

Keywords: strontio whitlockite, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Yb^{3+} , Eu^{3+} , mineral-like compounds, whitlockite

Funding information

This research was funded by the state task of the Russian Federation “Substances and materials for safety, reliability and energy efficiency”, state registration number AAAA-A21-121011590086-0

Acknowledgements

The X-ray study was carried out in accordance with the state task of the Russian Federation, state registration number 122011300125-2.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты кальция с общей формулой $\text{Ca}_9\text{Ln}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$, $\text{Ln}^{3+} =$ трехвалентный катион) изоструктурны минералу витлокиту или его синтетическому аналогу – трикальцийфосфату $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и широко представлены в литературе (Du et al., 2011; Asmaa et al., 2017) благодаря большой изоморфной емкости. В то же время фосфаты стронция с общей формулой $\text{Sr}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ изучены не так подробно, и их стоит относить к структуре стронциовитлокита $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ (Britvin et al., 1991). Меньшая изученность $\text{Sr}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ связана со структурными ограничениями для фазообразования: для стабилизации кристаллической структуры стронциовитлокита необходимо формирование октаэдрической позиции, тогда как без ее наличия будет формироваться фаза со структурой пальмиерита (Никифоров и др., 2024). Таким образом, катион R^{3+} должен обладать небольшим ионным радиусом, например $\text{Ln}^{3+} = \text{Ga}^{3+}$ (Ma et al., 2019), In^{3+} , Lu^{3+} (Yu et al., 2020), Sc^{3+} , Y^{3+} (Kim et al., 2020), по сравнению со стронцием.

Для серий $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 16/7$) (Velik et al., 2002) было показано, что формирование фаз, изоструктурных витлокиту, наблюдается при $x \leq 12/7$, при этом пространственная группа (пр. гр.) была определена как $R\bar{3}c$. В многочисленных сериях твердых растворов, в которых представители начала ряд кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}c$, а составы из конца ряда – $R\bar{3}c$, $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Deyneko et

al., 2019), $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (Deyneko et al., 2020), $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ (Deyneko et al., 2019) было показано, что определение пр. гр. является нетривиальной задачей, ввиду практически полного соответствия рентгенограмм, тогда как проявляемые свойства могут отличаться значительно.

В то же время фосфаты с общей формулой $\text{Sr}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ в зависимости от типа катиона R^{3+} могут кристаллизироваться в различных пр. гр. или, более того, структурных типах. Для ионов редкоземельных элементов кристаллическая структура стронциовитлокита образуется только для представителей конца ряда: Yb^{3+} , Lu^{3+} (Yu et al., 2020). Фосфат с номинальной формулой $\text{Sr}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ формирует структуру пальмиерита с большим количеством примеси фазы эвлитина (Nikiforov et al., 2024). Стронциовитлокиты с катионами начала ряда РЗЭ могут быть получены только при введении в кристаллическую структуру катионов меньшего радиуса, по сравнению со Sr^{2+} ($r_{\text{VI}} = 1.18 \text{ \AA}$), таких как Zn^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.74 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$) или Mn^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.83 \text{ \AA}$), то есть с общей формулой $\text{Sr}_8\text{MLn}(\text{PO}_4)_7$, что было успешно показано в серии твердых растворов $\text{Sr}_8(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{La}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) (Никифоров и др., 2024).

В данной работе проанализированы кристаллохимические аспекты формирования минералоподобных фаз в системах $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ при $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Yb^{3+} . Выбор катионов обусловлен тем, что Eu^{3+} может быть использован как зонд для определения локального окружения катиона в кри-

сталлической структуры, что было сделано в работе (Deyneko et al., 2019), а также находится в середине ряда РЗЭ и имеет достаточно большой ионный радиус, а катион Yb^{3+} – представитель конца ряда РЗЭ, и имеет склонность к размещению в октаэдрической позиции. Использование комплекса методов: рентгеновской дифракции, диэлектрической спектроскопии, фотolumинесцентной спектроскопии и анализ нелинейно-оптической активности синтезированных фаз – позволило изучить свойства новых минералоподобных фосфатов в структуре стронциовитлокаита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серии сложных фосфатов $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7-x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, ($x = 0.1, 0.2$) получены методом высокотемпературных твердофазных реакций. Синтез проводился из стехиометрических смесей конечных составов $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) при 1100°C в течении 48 часов по реакциям:



Предварительно исходные вещества $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $I2/a$) и $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $R3c$) готовили методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств SrCO_3 (99.9%), CaCO_3 (99.9%), R_2O_3 (99.99%, $\text{R} = \text{In}, \text{Eu}, \text{Yb}$) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99.9%). Синтез проводили на воздухе в алундовых тиглях при температуре 1100°C в течение 100 ч с тремя промежуточными перетираниями. Все исходные реактивы проверены методом РФА и не содержали примесных фаз.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Termo ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, геометрия на отражение) и пропорциональным детектором. Съемку проводили в интервалах углов $2\theta = 10-70^\circ$ шагом 0.02° . Измерения проводились при комнатной температуре. Рентгенограммы обрабатывали методом профильного анализа с помощью пакета программ WinX-powder. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF – 4.

Измерение нелинейно-оптических свойств образцов проводили методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) на поликристаллических образцах и выполняли на лабораторной установке с источником излучения YAG:Nd-лазер Minilite-I ($\lambda = 1064 \text{ нм}$) при комнатной температуре. Регистрация сигнала проводилась в геометрии на отражение. Нелинейно-оптическая активность образцов оценивалась по отношению к кварцевому эта-

лону (поликристаллический $\alpha\text{-SiO}_2$ с размером частиц $3-5 \text{ мкм}$), $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$.

Спектры возбуждения и излучения фотolumинесценции 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 $\nu = 80 \text{ Гц}$; PMT Hamamatsu R298). Спектры фотolumинесценции для всех образцов измеряли в одинаковых условиях при комнатной температуре.

Для проведения исследований методом диэлектрической спектроскопии использовали керамические таблетки диаметром $4-5 \text{ мм}$, высотой $1-2 \text{ мм}$, спеченные при 1470 К . Серебряную пасту наносили на торцевые поверхности таблетки и вжигали для получения металлических электродов. Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили в интервале температур от 293 до 1373 К при частотах 10 кГц , 100 кГц и 1 МГц на диэлектрическом спектрометре Novocontrol (ФРГ). Хорошая воспроизводимость кривых в цикле нагрев-охлаждение подтверждает квазиравновесные условия измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На (рис. 1) приведены дифрактограммы серий синтезированных фосфатов. Количество и положение рефлексов на дифрактограммах для всех синтезированных составов близко к приведенным именно для $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $I2/a$, PDF – 4 04-009-5452), в отличии от $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $R3c$, PDF – 4 00-070-0126). Таким образом синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе стронциовитлокаита с пр. гр. $I2/a$, являются изоструктурными $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ и формируют непрерывные твердые растворы.

Результаты расчетов a , c параметров и объема V элементарных ячеек представлены в табл. 1. Параметры элементарных ячеек уменьшаются по мере введения в структуру $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ катионов кальция и европия, имеющих меньший ионный радиус, по сравнению со стронцием. Пространственная группа для веществ, кристаллизующихся в структурном типе стронциовитлокаита, была определена как неполярная $I2/a$ (Belik et al., 2002). Подтверждением неполярного строения служит отсутствие сигналов ГВГ при комнатной температуре для всех фосфатов в серии $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7-x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$. При исследовании методом ГВГ в температурном интервале $293-1073 \text{ К}$ сигнал не обнаружен в пределах чувствительности лазерной установки (~ 0.01 сигнала от эталонного препарата кварца). Такое поведение сигнала ГВГ свидетельствует о том, что кристаллическая структура синтезированных фосфатов сохраняет центр сим-

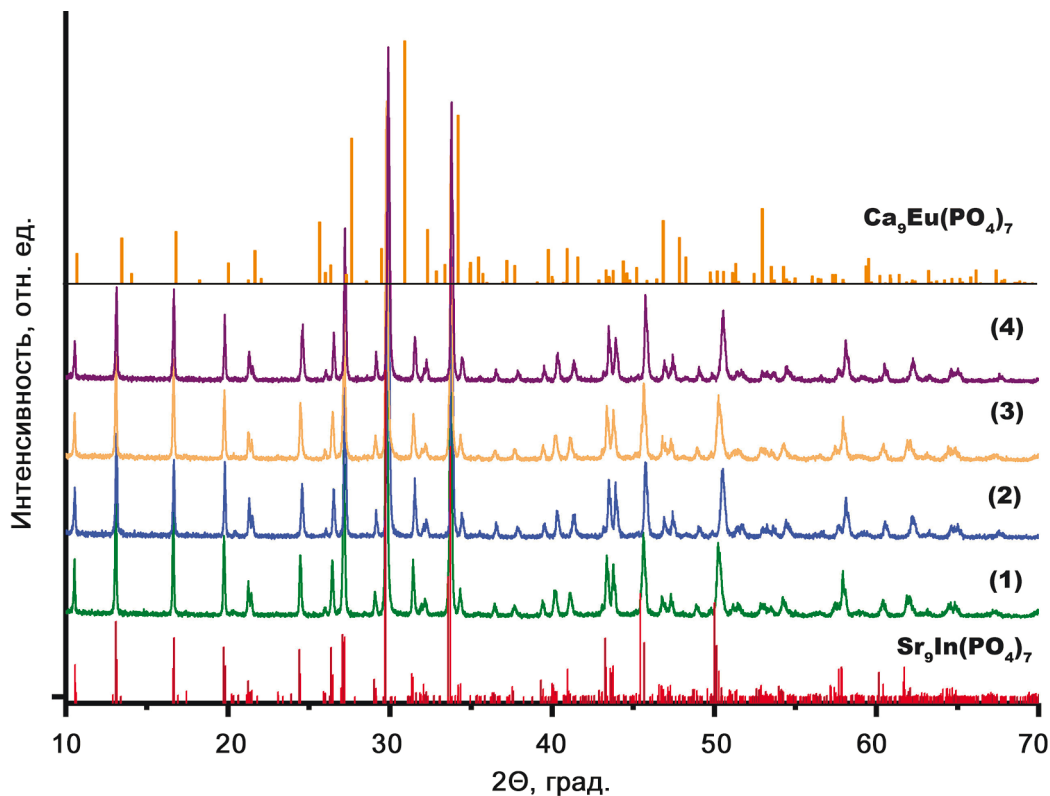


Рис. 1. Дифрактограммы для $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1$ (3), 0.2 (4) и Брегговские рефлексы для $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (PDF – 4 04-009-5452) и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF – 4 00-070-0126).

Fig. 1. The PXRD patterns of $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) and $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1$ (3), 0.2 (4) and Bragg reflections of $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (PDF – 4 04-009-5452) and $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ (PDF – 4 00-070-0126).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ и $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1, 0.2$; Ln = Eu^{3+} , Yb^{3+}

Table 1. Unit cell parameters of $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ and $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$, $x = 0.1, 0.2$; Ln = Eu^{3+} , Yb^{3+}

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$	10.686(1)	19.926(4)	1970.4(3)
$\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$	10.593(6)	19.702(9)	1914.6(2)
$\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$	10.595(7)	19.703(1)	1915.3(2)
$\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$	10.583(9)	19.607(6)	1901.8(3)
$\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$	10.585(9)	19.643(4)	1906.1(9)

метрии во всем изученном температурном интервале.

Известно, что $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$, а также синтетические аналоги, кристаллизуются в структуре витлокитоподобных соединений. Стоит отметить, что фосфаты кальция с общей формулой $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ также кристаллизуются в структурном типе витлокита, однако пр. гр. таких соединений полярная $R3c$. Ранее была отмечена некоторая структурная схожесть фосфатов $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ (Morozov et al., 2002) и $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (Belik et al., 2002). Сама кристаллическая

структура $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ была описана в (Belik et al., 2002) (пр. гр. $I2/a$) и содержит пять неэквивалентных искаженных восьмивершинников для катиона Sr^{2+} : Sr1–Sr5, и одной октаэдрической позиции, занятой In^{3+} (рис. 2).

Для объяснения фазоформирования в данной серии стоит обратиться к геометрическому анализу координационных полиэдров и вводимых ионов (табл. 2). Так, согласно правилу Гольдшмидта образование непрерывной серии твердых растворов возможно при разнице ионных радиусов (D_r) заме-

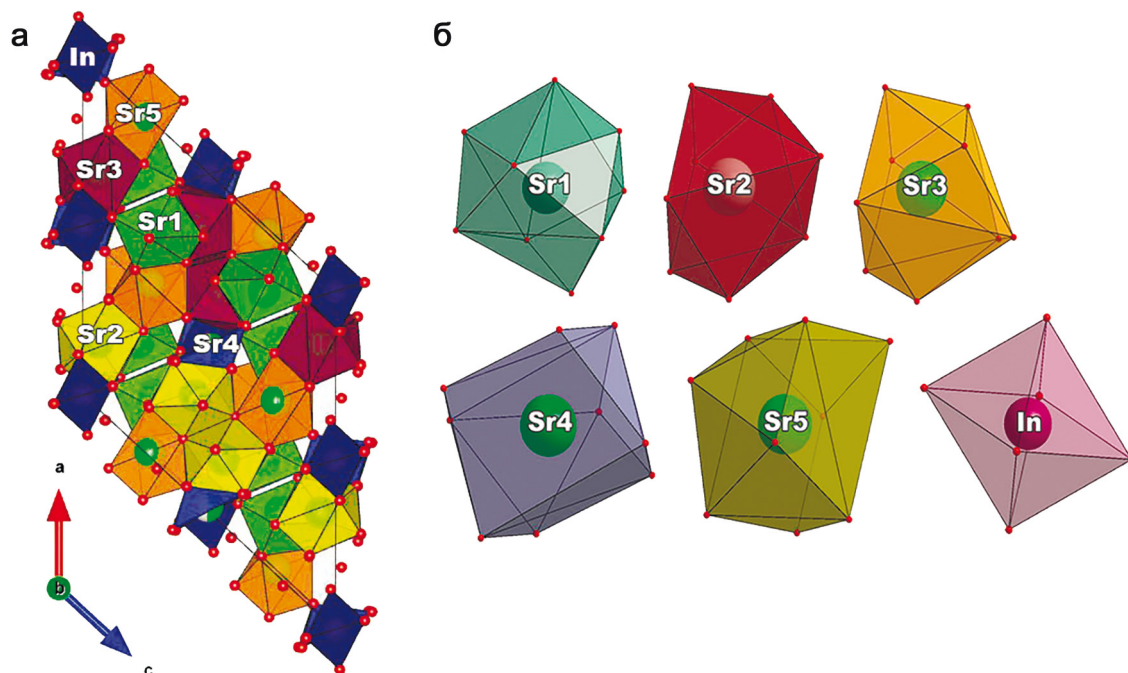


Рис. 2. (а) ac проекция $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (пр. гр. $I2/a$) и (б) полиэдры Sr1–Sr5 и In в структуре $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$.

Fig. 2. (a) ac projection of $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (sp.gr. $I2/a$) and (b) the polyhedra Sr1–Sr5 and In in $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ structure.

Таблица 2. Значения D_r (%) для допируемого катиона в $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7-x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$

Table 2. The value D_r (%) for doped ions in $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7-x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$

Замещаемые катионы в $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$	Радиус, Å/КЧ	Допируемые катионы					
		Ca^{2+}		Eu^{3+}		Yb^{3+}	
		1.12 Å/8	1.00 Å/6	1.07 Å/8	0.95 Å/6	0.98 Å/8	0.87 Å/6
Sr^{2+}	1.18/6	–	15.2	–	19.5	–	26.3
	1.26/8	11.1	–	15.1	–	22.2	–
In^{3+}	0.8/6	–	25.0	–	18.8	–	8.8
	0.92/8	21.7	–	16.3	–	5.4	–

щаемых и вводимых атомов, не превышающей 10–15%, и рассчитывается по формуле:

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

где r_h и r_d – это ионные радиусы, замещаемого иона и катиона-допанта, соответственно, с одинаковым координационным числом (КЧ), D_r – значение относительной разницы ионных радиусов, выраженное в процентах.

Таким образом, согласно рассчитанным значениям D_r в серии, в структуре $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ позиции стронция с КЧ = 8 будут замещаться катионами кальция и европия в позициях Sr1–Sr5, более того, как отмечалось выше позиций для Sr^{2+} с окружением из шести атомов кислорода – не наблюдается. Стоит отметить, что катионы Ca^{2+} и Eu^{3+} не будут замещать In^{3+} в маленькой октаэдрической позиции

в виду слишком большого значения D_r ($D_r(\text{Ca}^{2+}) = 25.0\%$ и $D_r(\text{Eu}^{3+}) = 18.8\%$), в отличие от меньшего по радиусу катиона Yb^{3+} ($D_r = 5.43\%$).

Диэлектрическая спектроскопия

Исследования $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ методом диэлектрической спектроскопии выявили аномалию на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при $T_c = 780$ К (рис. 3а). Положение данной аномалии не зависит от частоты измерительного поля. В цикле нагрев-охлаждение на кривой $\varepsilon(T)$ температурный гистерезис не наблюдался. Однако значение диэлектрической проницаемости ε вблизи температуры фазового перехода T_c зависит от частоты, связанной с наличием заметной ионной проводимости. Тем не менее, отсутствие максимума при той же температуре на температурной за-

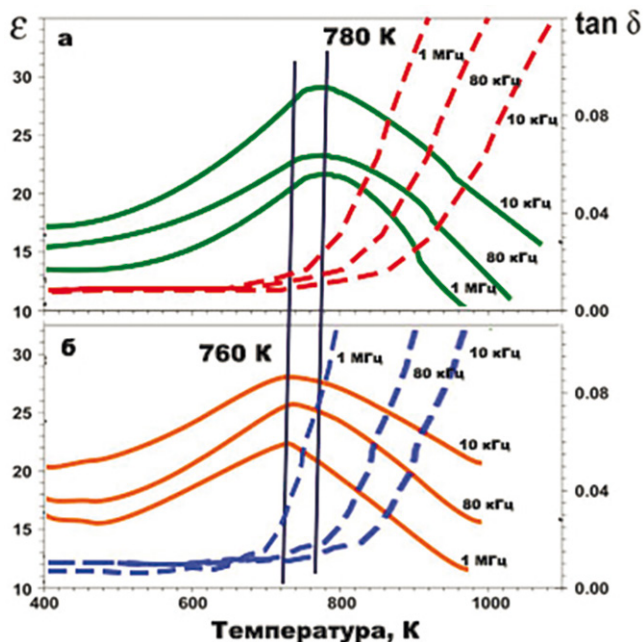


Рис. 3. Температурные зависимости константы диэлектрической проницаемости (ϵ , сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$, пунктирная линия) при частотах 10 кГц, 80 кГц и 1 МГц для (а) $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ и (б) $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$.

Fig. 3. Temperature dependences of dielectric constant (ϵ , solid line) and loss tangent ($\tan\delta$, dot line) under 10 kHz, 80 kHz and 1 MHz for (a) $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ and (б) $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$.

висимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta(T)$ является аргументом в сторону интерпретации данной аномалии как антисегнетоэлектрического фазового перехода. Для сложных фосфатов $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.2$) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при $T_c = 760$ К регистрируется аномалия, и на тангенсе угла диэлектрических потерь никаких аномалий не было зарегистрировано (рис. 3б). Схожее поведение в диэлектрических величинах может указывать на изоструктурность рассматриваемых соединений. Более низкие температуры фазовых переходов могут быть объяснены влиянием энтропийного фактора при кристаллизации фосфатов.

Фотолюминесцентные свойства

На рис. 4 приведены спектры возбуждения – ВФЛ (см. рис. 4а), и излучения фотолюминесценции – ФЛ (см. рис. 4б) для $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.1, 0.2$). На спектрах ВФЛ наблюдаются: широкая полоса, соотносящаяся с полосой переноса заряда (СТВ, с уровней O^{2-} на Eu^{3+}), и стандартные переходы, отвечающие переходам

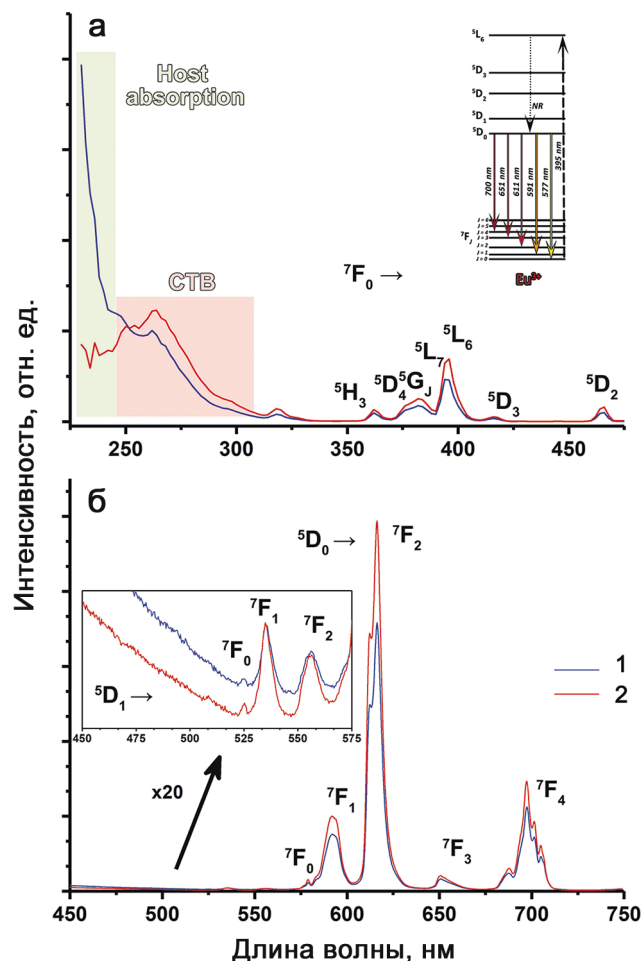


Рис. 4. Спектры ВФЛ (а) $\lambda_{\text{взб}} = 615$ нм и ФЛ (б) $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм для $\text{Sr}_{8.1}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (линия 1, $x = 0.1$) и $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$ (линия 2, $x = 0.2$).

Fig. 4. PLE spectra (a) $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm and PL (б) $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm for $\text{Sr}_{8.1}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (curve 1, $x = 0.1$) and $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$ (curve 2, $x = 0.2$).

из основного уровня ${}^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни катиона Eu^{3+} . Эти линии находятся при 319 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$), 360 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 375 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_1$), 382 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$), 395 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 415 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$) и 464 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Область с переносом заряда имеет сопоставимую интенсивность с основными переходами. Стоит отметить, что для состава с $x = 0.1$ ($\text{Sr}_{8.1}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$) наблюдается интенсивная полоса в области меньше 250 нм, которая может быть соотнесена с поглощением на уровнях самой матрицы витлокта (host absorption). На спектрах ФЛ наблюдаются стандартные интенсивные $f\text{--}f$ переходы в красно-оранжевой области видимого спектра катиона Eu^{3+} с нижнего возбужденного уровня ${}^5\text{D}_0$ на уровни основного состояния. Полосы переходов наблюдаются при 579 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 593 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 615 нм

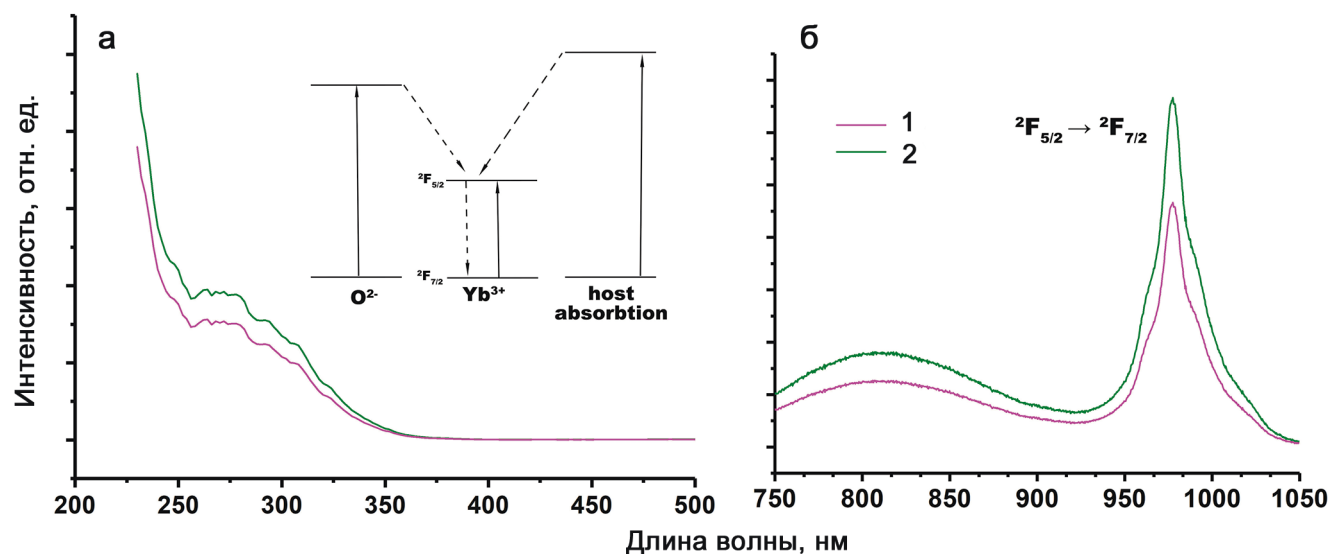


Рис. 5. Спектры ВФЛ (а) $\lambda_{\text{изл}} = 980$ нм и ФЛ (б) $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм для $\text{Sr}_{8.1}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (линия 1, $x = 0.1$) и $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$ (линия 2, $x = 0.2$).

Fig. 5. PLE spectra (a) $\lambda_{\text{em}} = 980$ nm and PL (б) $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm for $\text{Sr}_{8.1}\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ (curve 1, $x = 0.1$) and $\text{Sr}_{7.2}\text{Ca}_{1.8}\text{In}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}(\text{PO}_4)_7$ (curve 2, $x = 0.2$).

($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 649 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) и 696 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Присутствие на спектрах фотолюминесценции все этих переходов указывает на то, что Eu^{3+} имеет несимметричное окружение, а именно может занимать позиции Sr1–Sr5 в $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (Zhang et al., 2020). Ранее подобные закономерности были зарегистрированы для изоструктурных ванадатов $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (Kong et al., 2024). Число, положение линий и профиль спектров на спектрах, не зависит от содержания Eu^{3+} . Наибольшую интенсивность имеет переход при 615 нм. Так же, зарегистрированы коротковолновые переходы в синей области с возбужденного уровня $^5\text{D}_1$ на уровни основного состояния. Такие переходы редко регистрируются для Eu^{3+} содержащих матриц, поскольку сильно подвержены концентрационному тушению (Yu et al., 2005), однако могут быть зарегистрированы при низких температурах (Du et al., 2011). Наличие данных переходов указывает на формирование искаженных кислородных окружений люминесцентных центров, как следствие на перераспределение катиона Eu^{3+} по позициям Sr1–Sr5. Стоит отметить, что профиль спектров как на ВФЛ, так и ФЛ являются схожими, что говорит о эквивалентном окружении люминесцентных центров в матрице.

Подтверждением наличия линий СТВ и host absorption является анализ спектров катиона Yb^{3+} , показанный на рис. 5. На спектре ВФЛ при $\lambda_{\text{изл}} = 980$ нм регистрируются только коротковолновые переходы в области 200–350 нм. Данная область может быть разложена на две составляющие: 200–250 нм, являющейся более интенсивной, и, по видимому, соотносящейся с переходами host ab-

sorption на катион Yb^{3+} ; 250–350 нм, имеющая меньшую интенсивность, данная широкая полоса может быть соотнесена с полосой переноса заряда СТВ, с уровней O^{2-} на Yb^{3+} . На спектре ФЛ регистрируется один интенсивный переход для катиона Yb^{3+} , центрированный на 980 нм ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), лежащий в ИК области. Широкая полоса на ФЛ 750–900 нм может быть соотнесена с излучением самой витлокитоподобной матрицы, являющейся сильно искаженной. Стоит отметить, что как для Eu^{3+} , так и для Yb^{3+} -содержащий фосфатов профиль спектров ФЛ не изменяется – меняется только интенсивность. Это может указывать на неизменность кислородного окружения катионов-активаторов. Показано, что для всех составов с $x = 0.2$ регистрируется наибольшая интенсивность люминесценции, то есть эффектов концентрационного тушения не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано фазоформирование в системе $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ при $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Серии фосфатов были получены методом твердофазного синтеза. Синтезированные фазы кристаллизуются в структурном типе стронциовитлока, а именно $(1-x)\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{--}x\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.1, 0.2$) являются изоструктурными $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$, что подтверждается с помощью методов рентгеновской дифракции и ГВГ. На основании разницы ионных радиусов, а также анализа спектров фотолюминесценции было выложено предположение о том, что позиции Sr^{2+} с КЧ = 8 будут замещаться катионами Ca^{2+} и Eu^{3+} , которые не будут замещать In^{3+}

в маленькой октаэдрической позиции в виду слишком большого значения D_r , в отличие от более маленького катиона Yb^{3+} . Фосфаты, содержащие Eu^{3+} , демонстрируют стабильное красно-оранжевое излучение; также были зарегистрированы переходы катиона Eu^{3+} , лежащие в коротковолновой области видимого спектра. Фосфаты, содержащие Yb^{3+} , демонстрируют ИК-фотолюминесценцию.

Благодарности

Данные для рентгенофазового анализа получены при поддержке государственного задания Российской Федерации (номер 122011300125–2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ REFERENCES

- Никифоров И.В., Титков В.В., Аксенов С.М., Лазорьяк Б.И., Барышникова О.В., Дейнеко Д.В. (2024) Структурные особенности люминофоров на основе стронциовитлокита. *ЖСХ*, **65**(8), 131548-131548. https://doi.org/10.26902/jsc_id131548 (Nikiforov I.V., Titkov V.V., Aksenov S.M., Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Deyneko D.V. (2024) Structural features of phosphors based on strontio whitlockite. *J. Structural Chem.*, **65**(8), 131548-131548. https://doi.org/10.26902/jsc_id131548)
- Asmaa E.K., Mohammed E., Giancarlo D.V., Armida S., Rosanna R., Manuela R., Francesco C. (2017) Synthesis, structure refinement and vibrational spectroscopy of new rare-earth tricalcium phosphates $Ca_9RE(PO_4)_7$ ($RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb$). *Ceram. Int.*, **47**, 15645-15653.
- Belik A.A., Izumi F., Ikeda T., Okui M., Malakho A.P., Morozov V.A., Lazoryak B.I. (2002) Whitlockite-Related Phosphates $Sr_9A(PO_4)_7$ ($A = Sc, Cr, Fe, Ga, \text{ and } In$): Structure Refinement of $Sr_9In(PO_4)_7$ with Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data. *J. Solid State Chem.*, **168**(1), 237-244. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9716>
- Belik A.A., Izumi F., Stefanovich S.Y., Malakho A.P., Lazoryak B.I., Leonidov I.A., Leonidova O.N., Davydov S.A. (2002) Polar and Centrosymmetric Phases in Solid Solutions $Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 16/7$). *Chem. Mater.*, **14**(7), 3197-3205. <https://doi.org/10.1021/cm020243l>
- Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba V.I. (1991) Strontio whitlockite, $Sr_9Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$, a new mineral species from the Kovdor Deposit, Kola Peninsula, U.S.S.R. *Can. Mineral.*, **29**(1), 87-93.
- Deyneko D.V., Aksenov S.M., Nikiforov I.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. (2020) Symmetry Inhomogeneity of $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy. *Cryst. Growth Des.*, **20**(10), 6461-6468. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00637>
- Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Dikhtyar Y.Y., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. (2019) Luminescence of Eu^{3+} as a probe for the determination of the local site symmetry in $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ -related structures. *CrystEngComm*, **21**(35), 5235-5242. <https://doi.org/10.1039/C9CE00931K>
- Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H.J. (2011) Luminescence properties and site occupations of Eu^{3+} ions doped in double phosphates $Ca_9R(PO_4)_7$ ($R = Al, Lu$). *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4669-4678. <https://doi.org/10.1039/C0JM03324C>
- Kim D., Seo Y.W., Park S.H., Choi B.C., Kim J.H., Jeong J.H. (2020) Theoretical design and characterization of high efficient $Sr_9Ln(PO_4)_7: Eu^{2+}$ phosphors. *Mater. Res. Bull.*, **127**, 110856. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110856>
- Kong J., Wang Y., Tong W., Li L., Xu Y., Chen N., Liu N. (2024) Highly efficient cyan-red emission in self-activated $Sr_9In(VO_4)_7:xEu^{3+}$ phosphors for applications in W-LEDs and optical thermometry. *J. Alloys Compd.*, **983**, 173936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173936>
- Ma X., Sun S., Ma J. (2019) A novel orange-red $Sr_9Ga(PO_4)_7: Sm^{3+}$ phosphors for white light emitting diodes. *Materials Res. Express*, **6**(11), 116207. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab47c6>
- Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebenev V.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Lazoryak B.I. (2002) High-temperature phase transition in the whitlockite-type phosphate $Ca_9In(PO_4)_7$. *J. Solid State Chem.*, **165**(2), 278-288.
- Nikiforov I.V., Spassky D.A., Krutyak N.R., Shendrik R.Y., Zhukovskaya E.S., Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2024) Co-Doping Effect of Mn^{2+} and Eu^{3+} on Luminescence in Strontio whitlockite Phosphors. *Molecules*, **29**(1). <https://doi.org/10.3390/molecules29010124>
- Yu M., Lin J., Wang S.B. (2005) Effects of x and R^{3+} on the luminescent properties of Eu^{3+} in nanocrystalline $YV_xP_{1-x}O_4:Eu^{3+}$ and $RVO_4:Eu^{3+}$ thin-film phosphors. *Applied Physics A*, **80**(2), 353-360. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2230-5>
- Yu Q., Wang L., Huang P., Shi Q., Tian Y., Cui C.e. (2020) Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated $Sr_9In_{1-y}Lu_y(PO_4)_7$ phosphors. *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.*, **31**(1), 196-201. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0501-3>
- Zhang J., Cai G., Wang W., Ma L., Wang X., Jin Z. (2020) Tuning of Emission by Eu^{3+} Concentration in a Pyrophosphate: The Effect of Local Symmetry. *Inorg. Chem.*, **59**(4), 2241-2247. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02949>