

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$: СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФОВ

© 2020 г. В. А. Южно¹, А. В. Поволоцкий², М. Г. Кржижановская²,
И. Е. Колесников², Р. С. Бубнова^{1, *}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Синтезирован ряд новых твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0-0.4$) на основе боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: гомогенные твердые растворы с $x = 0-0.125$ структурно подобны низкотемпературной моноклинной полиморфной модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, тогда как при $0.16 < x < 0.25$ – высокотемпературному ромбическому полиморфу α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Методами порошковой терморентгенографии и спектроскопии комбинационного рассеяния при повышенных температурах (температурный диапазон 20–1000°C) исследован термический моноклинно-ромбический переход твердых растворов, происходящий через двухфазную область ($0.125 < x < 0.16$), термическое расширение моноклинных и ромбических твердых растворов ($x = 0.1, 0.15$) и их разложение с формированием силиката $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ выше 990°C. По данным оптической спектроскопии установлено, что интенсивность фотолюминесценции ионов эрбия существенно ниже собственной люминесценции боросиликатной матрицы во всем исследуемом диапазоне концентраций активных ионов.

Ключевые слова: боросиликаты, твердые растворы, термическое расширение, люминесценция, эрбий

DOI: 10.31857/S0132665120050133

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты в качестве материала-хозяина люминофора хорошо зарекомендовали себя благодаря большой ширине запрещенной зоны и высокой энергии ковалентной связи [1–3], химической и физической стабильности [4, 5]. Поиск новых материалов для люминесцентных матриц интенсивно ведется среди щелочноземельных боросиликатов. Эти соединения, допированные ионами редкоземельных элементов, признаны на данный момент перспективными люминофорами. Среди кристаллических боросиликатов известны несколько матриц, допированных ионами редкоземельных элементов: $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: Eu^{3+} [6–8], Dy^{3+} [8], Ce^{3+} [9]; $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} [10]; $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: RE (RE = Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) [11] и $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} [12], Dy^{3+} [13], которые демонстрируют люминесцентные свойства, привлекательные с точки зрения разработки новых люминофоров.

В перспективном для создания люминофорных матриц семействе боросиликатов $M_3B_2SiO_8$ ($M = Ca, Sr$) люминесцентные свойства изучены только для $Sr_3B_2SiO_8$: Eu^{3+} [6–8], Dy^{3+} [8], Ce^{3+} [9], данные по исследованию люминесцентных свойств $Ca_3B_2SiO_8$ отсутствуют. Соединение $Ca_3B_2SiO_8$ кристаллизуется в β - и α -полиморфных формах (моноклинная $P2_1/m$ и ромбическая $Pna2_1$) [14, 15]; боросиликат $Sr_3B_2SiO_8$ обнаружен только в ромбической форме, пр. гр. $Pnma$ [16]. Структура высокотемпературного полиморфа α - $Ca_3B_2SiO_8$ была решена по синхротронным и нейтронографическим данным при $650^\circ C$ ($Pna2_1$, $a = 12.1025(4)$, $b = 5.2676(1)$, $c = 3.7132(1)$ Å, $V = 236.71(1)$ Å³, $Z = 4/3$) [14], кристаллическая структура низкотемпературного β - $Ca_3B_2SiO_8$ определена нами по монокристалльным данным при комнатной температуре ($P2_1/m$, $a = 10.387(2)$, $b = 3.6234(7)$, $c = 24.408(5)$ Å, $\beta = 91.811(4)^\circ$, $V = 918.2(3)$ Å³, $Z = 5 \frac{1}{3}$) [15]. Чтобы сопоставить структуры обеих модификаций, мы описали их в одной установке [15]: $a_\beta \leftrightarrow b_\alpha$, $b_\beta \leftrightarrow c_\alpha$, $c_\beta \leftrightarrow a_\alpha$. В такой установке проявляется преамбленность ориентировки обоих полиморфов, видно также, что при моноклинно-ромбическом полиморфном переходе $\beta \leftrightarrow \alpha$ - $Ca_3B_2SiO_8$ происходит сокращение параметров элементарной ячейки a и c в два раза в ромбической модификации [15].

Допирование данного боросиликата кальция ионами иттербия, изучение эволюции его кристаллической структуры и оптических свойств представлено нами в работе [17]. Согласно структурному исследованию твердых растворов $Ca_{3-1.5x}Yb_{x\Box 0.5x}B_2SiO_8$ [17] при геторовалентном замещении происходит образование вакансий в структуре по схеме: $3Ca^{2+} \rightarrow 2Yb^{3+} + \Box$ (где \Box – вакансия).

В настоящей работе представлены синтез новых твердых растворов $Ca_{3-1.5x}Er_{x\Box 0.5x}B_2SiO_8$, полиморфный переход, происходящий под влиянием замещений Ca – Er и температуры, термическое расширение полиморфов двух твердых растворов и люминесцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Поликристаллические образцы $Ca_{3-1.5x}Er_xB_2SiO_8$ ($x = 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4$) синтезированы методом твердофазных реакций на воздухе с последующим плавлением. Исходные реактивы H_3BO_3 (“х. ч.”), SiO_2 (“ос. ч.”), $CaCO_3$ (“ос. ч.”) и Er_2O_3 (“ос. ч.”) брали в стехиометрическом соотношении.

Смесь растирали в яшмовой ступке до полной гомогенизации, далее выдерживали при $900^\circ C$ в течение 4 ч для удаления паров воды и углекислого газа, затем растирали снова и прессовали в таблетки. Отжиг и плавление всех образцов проводили в платиновых тиглях на воздухе.

Порошковая рентгеновская дифракция. Этим методом контролировали фазовый состав образцов на всех стадиях синтеза и определяли параметры элементарной ячейки (дифрактометр Bruker D2 Phaser, $CuK_{\alpha 1 + \alpha 2}$). В результате многоступенчатой выдержки в диапазоне температур 900 – $1200^\circ C$, время выдержки 6–72 ч, последующего плавления и охлаждения расплава с печью удалось получить поликристаллические однофазные образцы.

Порошковая терморентгенография. Поликристаллические образцы $Ca_{3-1.5x}Er_{x\Box 0.5x}B_2SiO_8$ ($x = 0.1, 0.15$) исследованы методом порошковой терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($CuK_{\alpha 1 + \alpha 2}$ -излучение, 40 кВ, 40 мА, геометрия на отражение) с шагом $30^\circ C$ в температурном интервале 30 – $1000^\circ C$ (высокотемпературная приставка Rigaku R-300), диапазон углов дифракции 2θ составлял 5° – 75° , средняя скорость нагревания – $0.7^\circ C/мин$. Образцы готовили осаждением из спиртовой суспензии на платиновую подложку. Параметры элементарной ячейки

определяли методом наименьших квадратов. Обработку экспериментальных данных, расчеты параметров ячейки и коэффициентов термического расширения проводили в программе Rietveld To Tensor [18].

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры КРС измеряли при помощи спектрометра LabRam (Horiba) при стабилизации температуры на требуемом значении с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Длина волны лазерного возбуждения 632.8 нм, спектральное разрешение 5 см^{-1} . Нагревание осуществляли от комнатной температуры до 700°C с шагом 25°C . Скорость нагревания составляла 20°C в мин, при достижении очередной заданной температуры образец выдерживали в течение 1 мин перед началом измерения спектра КРС. Учитывая нагревание, паузу перед измерением и время измерения, средняя скорость нагревания была порядка 5°C в мин.

Оптическая спектроскопия. Спектры поглощения измеряли при помощи спектрофотометра Lambda-1050, оснащенного интегрирующей сферой. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, а также кинетику люминесценции измеряли при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Спектральное разрешение для обоих методов составляло 1 нм. Для измерения спектров поглощения образцы порошков прессовали в таблетки с КВг в соотношении 5 мг/300 мг при давлении (8 т на 1 см^2) и откачке пресс-формы до форвакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. При гетеровалентном замещении ионов кальция на эрбий происходит образование вакансий в структуре в соответствии со схемой: $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Er}^{3+} + \square$ (где \square – вакансия) согласно монокристалльным рентгендифракционным данным твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ [17]. Выявлено, что при малом содержании допанта ($x = 0.0075-0.125$) образуются гомогенные $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ твердые растворы на основе моноклинной фазы β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. При дальнейшем замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{Er}$, происходит полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку ($\beta \rightarrow \alpha$), по-видимому, через двухфазную область $x \approx 0.125-0.16$ (см. ниже результаты терморентнографии), аналогично переходу в твердых растворах $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ [13], в области $x \approx 0.16-0.25$ образуются гомогенные твердые растворы на основе ромбической модификации α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. С последующим увеличением количества ионов эрбия ($x = 0.3$) помимо основной фазы образуется силикат $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

На рис. 1 приведен график зависимости объема элементарной ячейки от химического состава твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$. При гетеровалентном замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ объем элементарной ячейки незначительно уменьшается, как для моноклинных (рис. 1, кружки), так и для ромбических твердых растворов (рис. 1, ромбы). Данная тенденция обусловлена разницей в радиусах атомов Ca и Er. В соответствии с [19], $R_{\text{cryst}}(\text{Ca}) = 1.14\text{ \AA}$ и $R_{\text{cryst}}(\text{Er}) = 1.03\text{ \AA}$ (для КЧ = 6). При моноклинно-ромбическом переходе наблюдается скачок объема на графике зависимости объема от химического состава твердых растворов.

Термическое поведение твердых растворов. Методом порошковой терморентнографии исследованы твердые растворы с $x = 0.1$ и 0.15 . Твердый раствор $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.1$, рис. 2а) с моноклинной ячейкой ($2a \times b \times 2c$) существует как гомогенная фаза при нагревании до 420°C . Как указано во введении, использовано следующее соотношение кристаллографических осей для описания моноклинного (β) и ромбического (α) полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: $a_\beta \leftrightarrow b_\alpha$, $b_\beta \leftrightarrow c_\alpha$, $c_\beta \leftrightarrow a_\alpha$ [15].

Выше температуры 420°C исчезают сверхструктурные рефлексы моноклинного полиморфа с нечетными h и l , например, рефлексы 313, 90-1 исчезают, с четными h и l

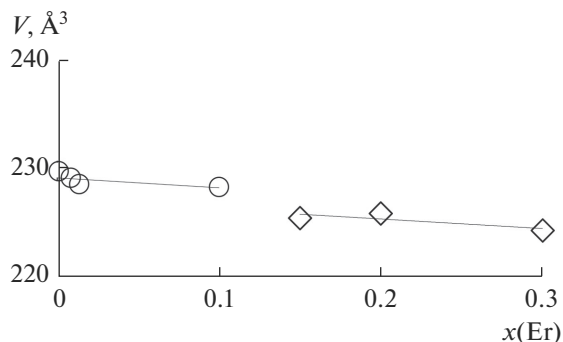


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ от содержания Er (ат. %). Объем моноклинной ячейки ($2a \times b \times 2c$) для составов $0 \leq x < 0.1$ разделен на 4. Значения объема моноклинной модификации показаны кружками, ромбической – ромбами.

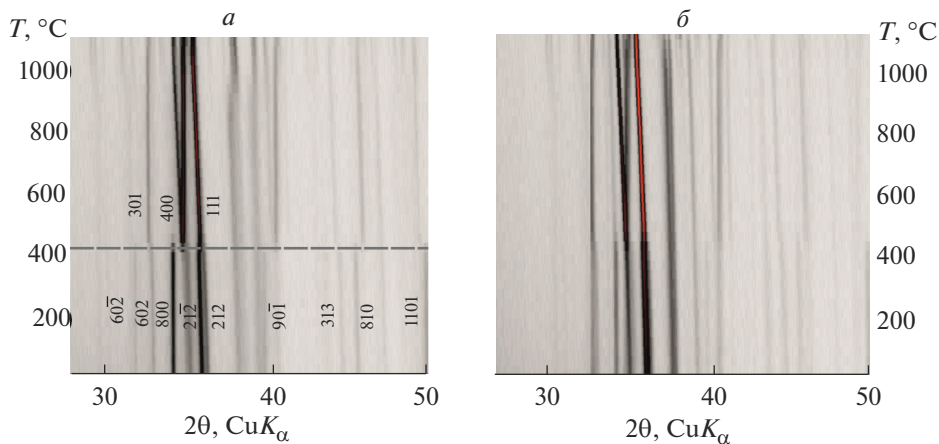


Рис. 2. Дифракционная картина $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$: $x = 0.1$ (а), $x = 0.15$ (б). Пунктирной линией показана температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$.

сокращаются в два раза (например, рефлексы hkl 602 и 60-2 переходят в 301, 800 – в 400, 21-2 и 212 – в 111 на рис. 2а). Эти пики практически не сближаются с повышением температуры, например, пик 60-2 исчезает, пик 602 незначительно смещается и переходит в пик 301 ромбической фазы. Параметры элементарной ячейки a и c сокращаются приблизительно в два раза при переходе в ромбическую модификацию.

Параметры элементарной ячейки определены для моноклинного и ромбического полиморфов $\text{Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$ в диапазонах температур 30–420°C и 450–990°C соответственно (рис. 3а). Переход из моноклинной в ромбическую ячейку происходит со скачкообразным изменением приведенных параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о фазовом переходе I рода (рис. 3а). При нагревании выше 990°C на рентгенограмме появляются рефлексы силиката $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, что говорит о начале разложения твердых растворов. После охлаждения ромбическая фаза переходит снова

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$

Состав	$x = 0.1$		$x = 0.15$
	моноклинная фаза (30–440°C)	ромбическая фаза (450–990°C)	ромбическая фаза (30–990°C)
$a, \text{Å}$	$24.3095(3) + 0.000077(1)t$	$11.949(4) + 0.000002(6)t$	$11.9206(1) - 0.000045(4)t$
$b, \text{Å}$	$3.623(5) + 0.000069(2)t$	$3.610(1) + 0.000105(2)t$	$3.6103(4) + 0.000102(1)t$
$c, \text{Å}$	$10.360(2) + 0.00012(8)t$	$5.198(2) + 0.000054(3)t$	$5.2108(2) + 0.00004558(1)t$
$\beta, ^\circ$	$91.92(2) - 0.0003(1)t$	–	–
$V, \text{Å}^3$	$911.9(3) + 0.031(1)t$	$224.22(10) + 0.0090(2)t$	$224.36(16) + 0.009015(2)t$

в моноклинную, что говорит об обратимости данного полиморфного перехода, незначительные пики силиката $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ сохраняются (рис. 4).

В отличие от моноклинного твердого раствора ($x = 0.1$), твердый раствор состава $x = 0.15$ относится к ромбической сингонии и не претерпевает очевидного полиморфного перехода в исследуемом температурном диапазоне (рис. 2б), но на графиках зависимостей параметров ячейки наблюдается неотчетливый перегиб параметров при температуре около 400°C (рис. 3б), что говорит, по-видимому, о присутствии в данном образце в очень незначительном количестве моноклинного полиморфа, соответственно область несмесимости, оцененная по термическому поведению параметров решетки, будет 0.125–0.16. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимировали линейно в обоих образцах (табл. 1).

Параметры b и c моноклинной (интервал 30–420°C) и ромбической (450–990°C) ячейки возрастают резко с температурой в обоих образцах (рис. 3а) по сравнению с параметром a , угол моноклинности β уменьшается в моноклинном полиморфе $\beta\text{-Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$. При температуре около 420°C наблюдается отчетливый скачок значений приведенных параметров и объема элементарной ячейки, в особенности для параметра a и угла β .

С использованием коэффициентов аппроксимации вычислены главные значения тензора термического расширения и коэффициенты вдоль кристаллографических осей (табл. 2). Расширение моноклинного и ромбических твердых растворов $x = 0.1$ и $x = 0.15$ резко анизотропно и в целом сходно по характеру и величине с расширением полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [15] и твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ [17]: все структуры максимально расширяются вдоль боросиликатных псевдоцепочек (α_b). Ромбические твердые растворы $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.1, 450\text{--}990^\circ\text{C}$) и $x = 0.15$ расширяются наиболее интенсивно вдоль оси b подобно $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [15], $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ [17] и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [16], несмотря на то, что подобное расширение несвойственно цепочечным структурам. Причиной подобной анизотропии являются шарнирные деформации [20, 21]. Если при нагревании структура расширяется в одном направлении [22], тогда в перпендикулярном направлении она должна слегка сжиматься. В случае боросиликатов, если структура расширяется вдоль псевдоцепи [010], она слабо расширяется в перпендикулярной плоскости ac . В моноклинных твердых растворах уменьшение с температурой нефиксированного симметрией угла моноклинности β приводит к повышению анизотропии расширения плоскости моноклинности ac : значения α_{33} возрастают, приближаясь к значениям α_{22} (табл. 2), угол μ_{a1} (между кристаллографической осью a и осью тензора α_{11}) составляет 20°–30°, что, по-видимому, обусловлено сдвиговыми деформациями в данной плоскости. Объемное расширение ромбических твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{REE} = \text{Er}, \text{Yb}$) несколько выше по сравнению с моноклинными.

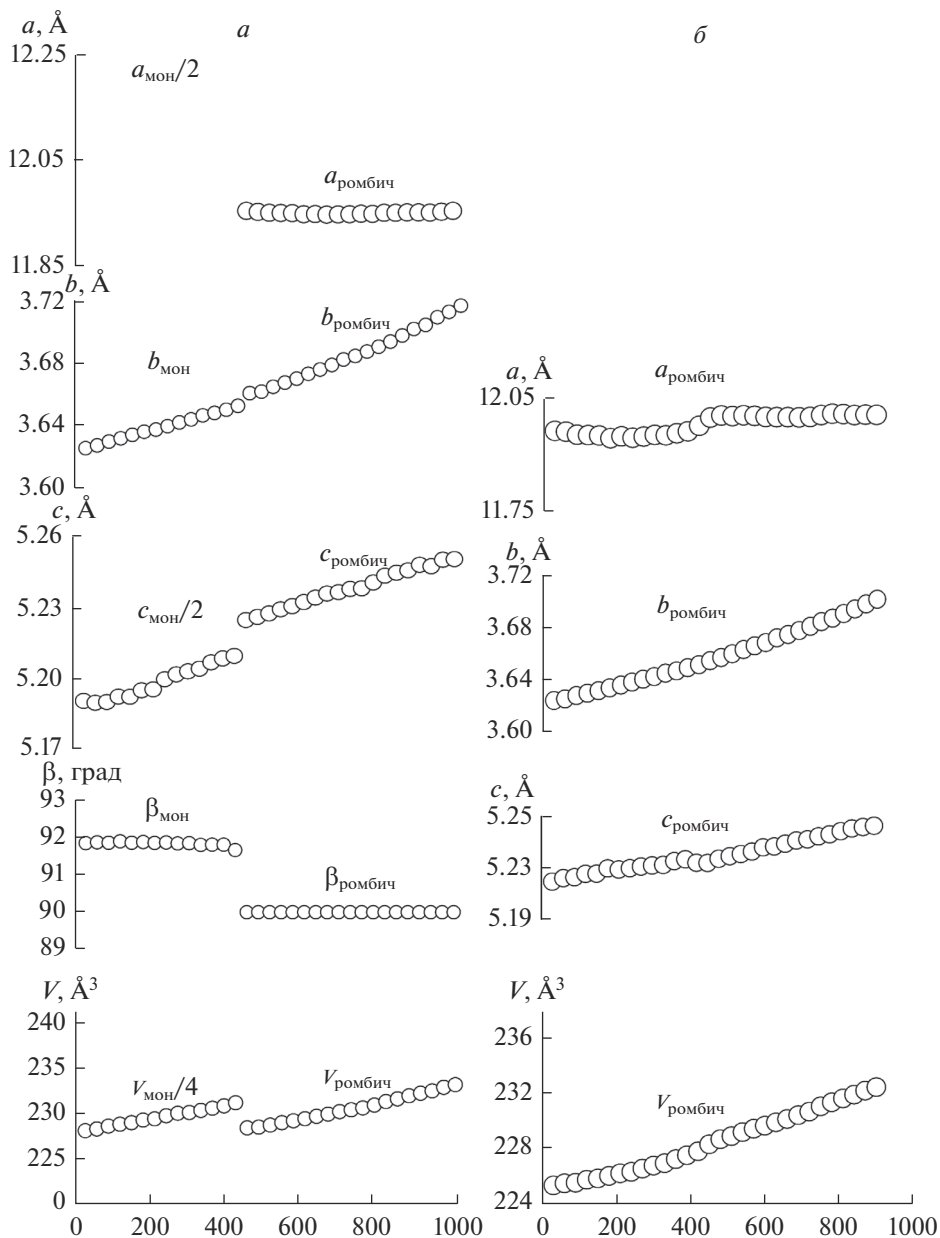


Рис. 3. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, $x = 0.1$ (а) и $x = 0.15$ (б). Для сопоставления параметров двух модификаций на рис. 3а указаны приведенные параметры ячейки.

В боросиликате $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ полиморфный переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ происходит при 490°C [15]. В ходе данного перехода $\beta \leftrightarrow \alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (моноклинный \leftrightarrow ромбический) в α -модификации происходит исчезновение сверхструктуры $(2a \times b \times 2c) \leftrightarrow (a \times b \times c)$ и, соот-

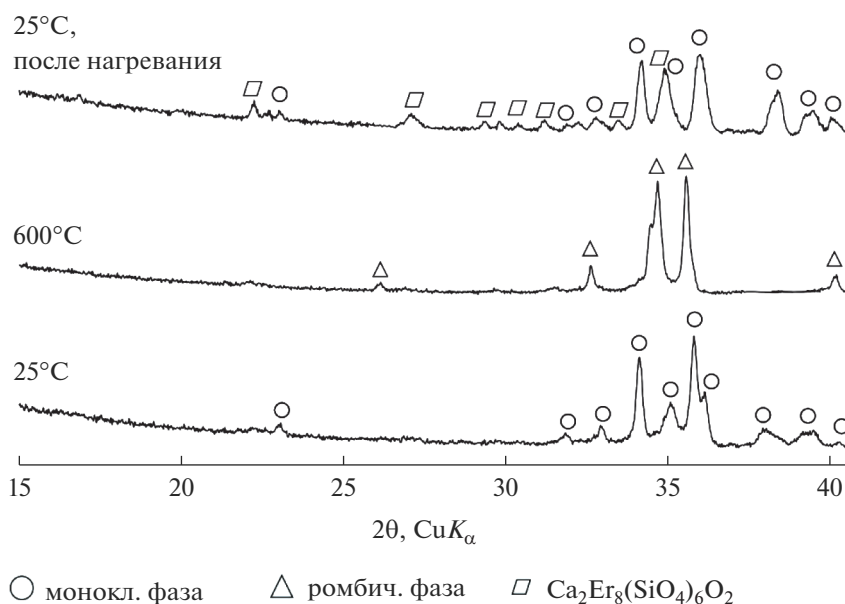


Рис. 4. Рентгенограммы твердого раствора $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.1$) при $T = 25, 600^\circ\text{C}$ и после нагревания при $T = 25^\circ\text{C}$.

ответственно, сокращение параметров элементарной ячейки a и c в два раза. В настоящем исследовании в ряду твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ происходит подобный полиморфный переход, но под влиянием катионного замещения атомами допанта атомов кальция. Замещение атома кальция на эрбий приводит к перестройке структуры в направлении повышения симметрии так же, как и повышение температуры. По мере того, как содержание REE возрастает, температура полиморфного пере-

Таблица 2. Главные значения тензора термического расширения α ($\times 10^6\text{C}^{-1}$) твердых растворов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($REE = \text{Er, Yb}$)

Фаза	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_β	α_a	α_b	α_c	α_V	$^*\mu_{a1}$	Интервал, $\Delta T, ^\circ\text{C}$	Ссылки
Высокотемпературный ромбический полиморф											
$\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	0.8	28	9	—	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	38	—	500–900	[15]
$\alpha\text{-Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	0	27	10	—	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	37	—	450–990	**
$\alpha\text{-Ca}_{2.78}\text{Er}_{0.15}\text{B}_2\text{SiO}_8$	4	26	9	—	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	39	—	30–990	**
$\alpha\text{-Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	–2	30	9	—	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	37	—	450–900	[17]
$\alpha\text{-Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$	–3	26	9	—	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	32	—	20–800	[17]
Низкотемпературный моноклинный полиморф											
$\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	–1	16	15	–9	2	16	11	30	28	20–480	[15]
$\beta\text{-Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	2	19	12	–3	3	19	12	34	17	30–420	**
$\beta\text{-Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	0.6	17	11	–4	2	17	9	28	20	20–440	[17]

* μ_{a1} — угол между кристаллографической осью a и осью тензора α_{11} ; ** — настоящая работа.

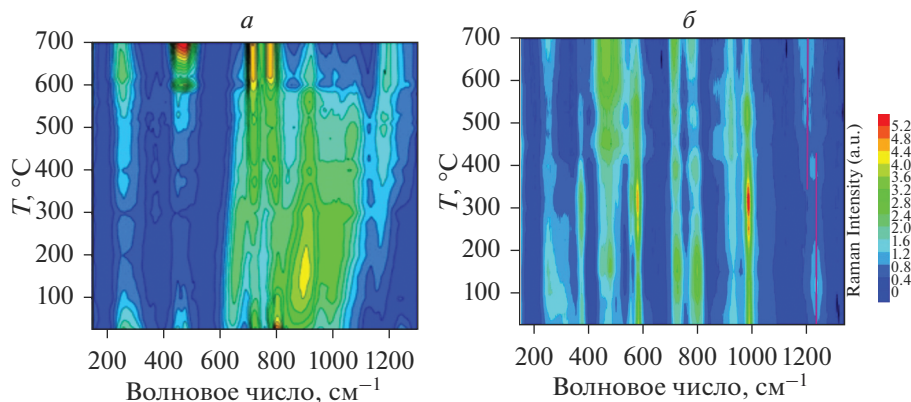


Рис. 5. Карта интенсивности КРС при различных температурах образца $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{Yb}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, $x = 0.1$ (а) и $x = 0.15$ (б).

хода понижается. Таким образом, переход может быть достигнут нагреванием, замещением кальция редкоземельным элементом или совместным воздействием обоих факторов. Это является еще одной иллюстрацией тенденции подobia структурных деформаций различной природы [26].

В серии $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ [17] также наблюдается термический полиморфный переход у твердых растворов, основанных на моноклинной модификации и переход при катионном замещении $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$. Определено, что при допировании боросиликата ионами иттербия полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку (например, в образце с $x = 0.1$) происходит при температуре 450°C . Тогда как при допировании боросиликата ионами эрбия в твердом растворе с таким же количеством допанта ($x = 0.1$) термический полиморфный переход происходит при 420°C .

При катионном замещении $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ происходит полиморфный переход из моноклинной в ромбическую фазу при содержании $x(\text{Yb}) = 0.15$, тогда как при замещении $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Er}^{3+} + \square$ подобный переход происходит уже при $x(\text{Er}) = 0.125$. Кристаллические радиусы по Шеннону соотносятся в соответствии с [19]: $R_{\text{cryst}}(\text{Ca}) = 1.14 \text{ \AA}$, $R_{\text{cryst}}(\text{Er}) = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{\text{cryst}}(\text{Yb}) = 1.008 \text{ \AA}$ (для КЧ = 6). Приведенное сравнение показывает, что с увеличением радиуса катиона при гетеровалентном замещении понижается как температура полиморфного перехода моноклинный \leftrightarrow ромбический, так и количество редкоземельного иона, необходимого для осуществления перехода.

Образцы твердых растворов $x = 0.1$ и 0.15 исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при различных температурах образцов. Как видно из рис. 5, при превышении температуры до 400°C наблюдается заметное изменение в спектрах КРС образца с $x = 0.1$ и менее значительное – образца с $x = 0.15$.

Для удобства восприятия на рисунке 6 представлены спектры КРС при температурах 300 и 500°C для $x = 0.1$ (рис. 6а) и 0.15 (рис. 6б) соответственно. Из рис. 6 хорошо видно, что в образце $x = 0.1$ происходит перестройка структуры с увеличением температуры, а в образце $x = 0.15$ не наблюдается заметных изменений в спектрах КРС, что подтверждает данные терморентгенографического эксперимента. В частности, при увеличении температуры образца $x = 0.1$ с моноклинной фазой выше 420°C происходит переход в ромбическую, о чем свидетельствует появление в спектре КРС полос, характерных для ромбической фазы: полоса в области 450 cm^{-1} соответствует колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$; полосы в области 250 , 790 и 1235 cm^{-1} соответствуют колеба-

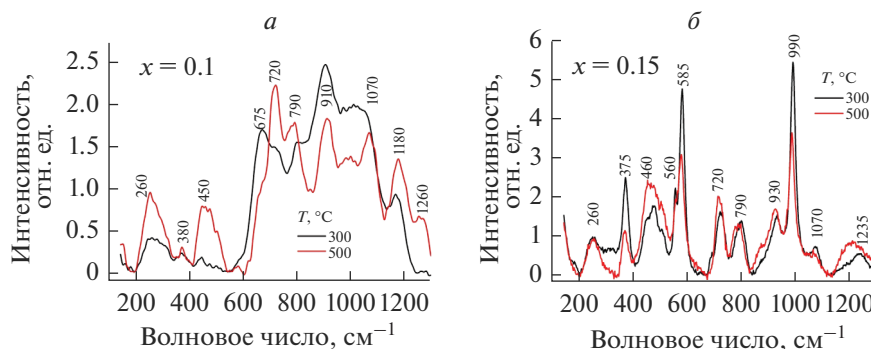


Рис. 6. Спектры КРС при температурах 300 и 500°C для $x = 0.1$ (а) и 0.15 (б).

ниям треугольников бора BO_3 . Согласно [23] основными структурными единицами силикатной матрицы являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, которые связываются друг с другом через мостиковый кислород. Полосы КРС в диапазоне $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ можно отнести колебаниям тетраэдров с различным количеством немостикового кислорода, а в области 1200 см^{-1} – тетраэдры с мостиковым кислородом. Данные спектроскопии хорошо согласуются с терморентгенографическими данными, демонстрируя переход моноклинной фазы в ромбическую при нагревании выше 420°C . Нагревание образца с ромбической фазой ($x = 0.15$) демонстрирует лишь снижение интенсивности полос групп в области $375, 585$ и 990 см^{-1} , соответствующих трансляционным, деформационным и симметричным валентным колебаниям BO_3 групп [24, 25]. Снижение интенсивности симметричных колебаний треугольников бора с ростом температуры связано с термическим разупорядочением структуры.

Спектры поглощения исследуемых образцов представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что полосы поглощения ионов эрбия регистрируются только для образцов, концентрация активных ионов которых начинается с 0.1 и коэффициент поглощения монотонно увеличивается с ростом концентрации ионов эрбия. Наблюдаемые в спектре поглощения полосы соответствуют переходам электронов с основного уровня $^4\text{I}_{15/2}$ на возбужденные уровни ионов эрбия: $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{G}_{11/2}$ (378 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^2\text{G}_{9/2}$ (407 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{F}_{5/2}$ (451 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{F}_{7/2}$ (488 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{H}_{11/2}$ (521 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{S}_{3/2}$ (543 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{F}_{9/2}$ (652 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{I}_{9/2}$ (800 нм), $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{I}_{11/2}$ (974 нм) и $^4\text{I}_{15/2}\text{--}^4\text{I}_{13/2}$ (1532 нм).

Спектры фотолюминесценции при возбуждении в полосу поглощения 377 нм представлены на рис. 8а. Спектры характеризуются крайне низкой интенсивностью полос люминесценции ионов эрбия по сравнению с собственной люминесценцией матрицы. Такая слабая люминесценция может быть обусловлена низкой вероятностью излучательных переходов и высокой вероятностью безызлучательной релаксации возбужденных состояний активных ионов и/или миграции энергии между ними. Вероятность миграции энергии в основном определяется расстоянием между активными ионами, а вероятность безызлучательной релаксации величиной энергетических зазоров между возбужденными состояниями и энергией фононов. В полученных спектрах фотолюминесценции к излучению ионов Er^{3+} можно отнести линию с центром около 550 нм, соответствующую переходу $^4\text{S}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{15/2}$. Широкая полоса в диапазоне $400\text{--}500\text{ нм}$ относится к собственной люминесценции кристаллической матрицы. На рис. 8б приведена зависимость интенсивности данного перехода от концентрации ионов Er^{3+} в

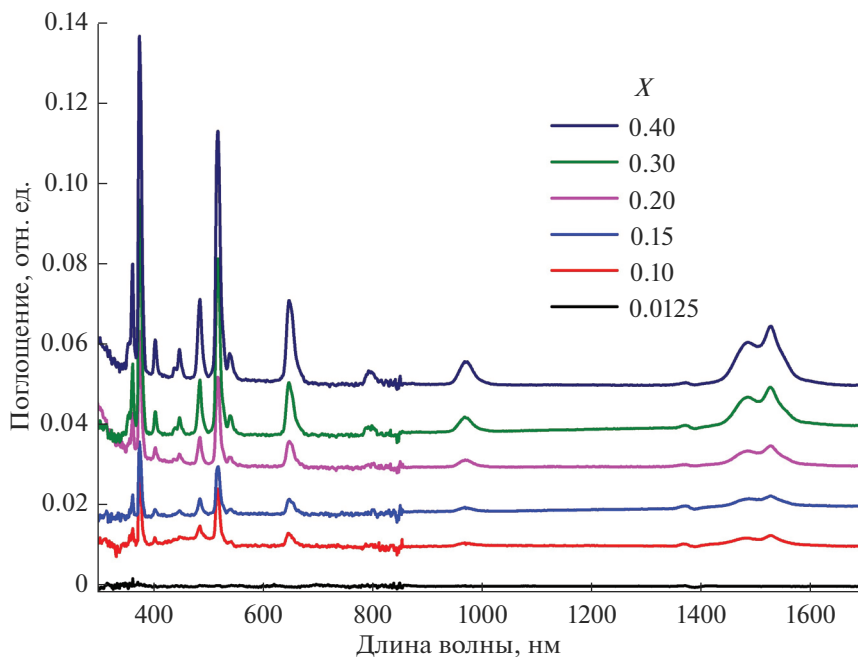


Рис. 7. Спектры поглощения образцов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$.

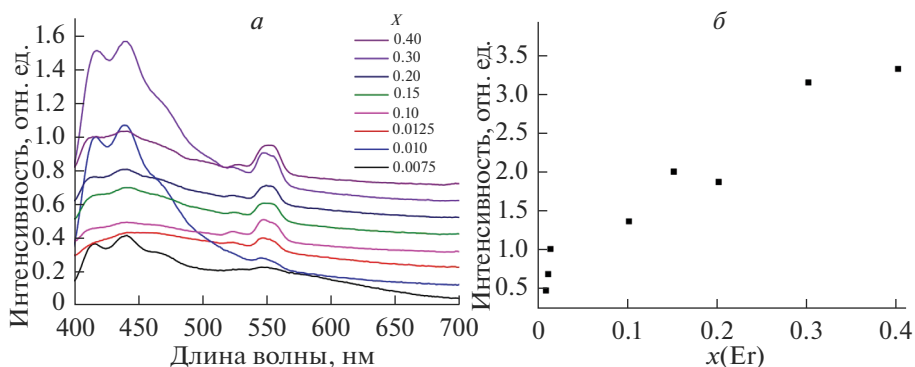


Рис. 8. Спектры люминесценции образцов $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ при возбуждении 377 нм (а), концентрационная зависимость интенсивности перехода $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (б).

образце $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$. Увеличение числа активных ионов приводит к увеличению интенсивности люминесценции, при этом явление концентрационного тушения не наблюдается вплоть до достаточно высоких концентраций легирования $x(\text{Er}) = 0.4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована новая серия твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, выявлены пределы их гомогенности: при $x = 0-0.125$ твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны модификации $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$; при увеличении содержания ионов Er^{3+} происходит обратимый полиморфный моноклинный \leftrightarrow ромбический переход через двухфазную область ($0.125 < x < 0.16$); при $x = 0.16-0.25$ твердые растворы структурно подобны ромбической модификации $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Подобный полиморфный переход происходит при нагревании, температура полиморфного перехода определена методом терморентгенографии. Иными словами, замещение атома кальция на эрбий приводит к перестройке структуры в направлении повышения симметрии так же, как и повышение температуры. При сопоставлении твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{REE} = \text{Er}, \text{Yb}$) по мере того, как содержание REE ионов возрастает, температура полиморфного перехода понижается. Выявлено, что с увеличением радиуса катиона при гетеровалентном замещении кальция на редкоземельный ион понижается как температура полиморфного перехода, так и количество допанта, необходимого для осуществления перехода, т. е. в ряду $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ переход происходит при более низкой температуре и меньшем содержании Er, чем в ряду $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, что обусловлено большим радиусом Er по сравнению с Yb.

Интенсивность фотолуминесценции ионов эрбия существенно ниже собственной люминесценции боросиликатной матрицы во всем исследуемом диапазоне концентраций активных ионов. Это свидетельствует о низкой вероятности излучательных переходов по сравнению с безызлучательной релаксацией в данной матрице.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования вещества”. Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00887 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunt J.R., Doonan C.J., LeVangie J.D. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11872–11873.
2. Mai H.X., Zhang Y.W., Si R. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6426–6436.
3. Tu D., Liu Y., Zhu H. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF_4 crystals // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 1128–1133.
4. Wang P., Wang Y., Tong L. Functionalized polymer nanofibers: a versatile platform for manipulating light at the nanoscale // Light. Sci. Appl. 2013. V. 2. P. 102.
5. Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of YNbO_4 : Bi blue phosphor // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 5986–5990.
6. Wang L., Wang Y. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: a redemitting phosphor for white light-emitting diodes // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 1479–1481.
7. Sun J., Zhang W., Shen D., Sun J. Intense red light emission of Eu^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ for white light-emitting diodes // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. J107–J114.
8. Şabikoğlu I. Synthesis of Eu and Dy doped $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ using solid state reaction and investigation of radio and photoluminescence properties of these materials // J. Alloys. Compd. 2013. V. 556. P. 135–138.
9. Yu H., Chen J., Gan S. Synthesis and Luminescent Characteristics of Ce^{3+} -Activated Borosilicate Blue-Emitting Phosphors for LEDs // J. Spectrosc. 2016. P. 9346503.
10. Juwhari H., White W. Hydrothermal synthesis of Eu^{2+} -activated borosilicate phosphors with the danburite structure // Mater. Lett. 2012. V. 88. P. 16–18.
11. Wang Y., Zhang Z., Zhang J., Lu Y. Electronic properties and rare-earth ions photoluminescence behaviors in borosilicate: $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 813–820.
12. Saradhi M.P., Boudin S., Varadaraju U.V., Raveau B. A new $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} phosphor – synthesis and photoluminescence properties // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2496–2500.

13. *Tingqiao L., Hong L., Hussin R., Ibrahim Z., Deraman K., Lintang H.O., Wshamsuri W.N.* Effects of Eu^{3+} and Dy^{3+} doping or co-doping on optical and structural properties of $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphor for white LED applications // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. P. 21–29.
14. *Véron E., Garaga M., Pelloquin D., Cadars S.* Synthesis and structure determination of $\text{Ca-Si}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$: a new calcium borosilicate // *Inorg. Chem*. 2013. V. 52. P. 4250–4258.
15. *Bubnova R.S., Volkov S.N., Yukhno V.A., Krzhizhanovskaya M.G.* Crystal structure of new polymorphic modification $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, $\beta\text{-}\alpha$ phase transition and thermal expansion of α - and β -modifications // *Glass Phys. Chem*. 2016. V. 42. P. 349–358.
16. *Krzhizhanovskaya M., Bubnova R., Krivovichev S., Belousova O., Filatov S.* Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ borosilicate. // *J. Solid State Chem*. 2010. V. 183. P. 2352–2357.
17. *Yukhno V., Bubnova R., Povolotskiy A., Volkov S., Kolesnikov I., Krzhizhanovskaya M., Ugolkov V.* Novel solid solutions of $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_{0.5x}\text{SiO}_8$: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties // *Solid State Sci*. 2018. V. 83. P. 82–89.
18. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K.* RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // *Glas. Phys. Chem*. 2018. V. 44. P. 33–40.
19. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr*. 1976. V. A32. P. 751–767.
20. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука, 2008.
21. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* Strong anisotropic thermal expansion in borates // *Phys. Status Solidi B*. 2008. V. 245. P. 2469–2476.
22. *Filatov S.K., Bubnova R.S.* Atomic nature of the high anisotropy of borate thermal expansion // *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Tech*. 2015. V. B56. P. 24–35.
23. *McMillan P.* Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy // *Am. Mineral*. 1984. V. 69. P. 622–644.
24. *Volkov S., Bubnova R., Povolotskiy A., Ugolkov V., Arsent'ev M.* Two novel centrosymmetric barium strontium borates with a deep-UV cut-off edge: $\text{Ba}_2\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chemistry*. 2020. V. 281. P. 121023.
25. *Jaroszewski K., Gluchowski P., Brik M.G., Pedzinski T., Majchrowski A., Chrunik M., Kasprowicz D.* Bifunctional $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$: Nd^{3+} single crystal for near infrared lasers: luminescence and μ -Raman investigations // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. P. 3656–3664.
26. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Ленинград: Недра, 1990.