

## КАЛЬЦИЕВЫЙ КАТАПЛЕИТ: ОТ ПЕРВЫХ НАХОДОК К ЭФФЕКТИВНЫМ ЛЮМИНОФОРАМ

Леонидов И.И.

Институт химии твердого тела, УрО РАН, г. Екатеринбург, ivanleonidov@ihim.uran.ru

Доклад посвящен обзору исследований минерала катаплеита и катаплеитоподобных силикатов и германатов (рис. 1). Обобщены основные кристаллохимические и физико-химические свойства кристаллов данного структурного типа, позволяющие их использовать при создании кристаллофосфоров нового поколения с величиной квантового выхода люминесценции в видимом спектральном диапазоне выше 90%.

Щелочные цирконосиликаты – катаплеит  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и илерит  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – относятся к одному из наиболее многочисленных классов, насчитывающему более 20 структурных типов. В этих соединениях во всех случаях установлена октаэдрическая координация атомов циркония и тетраэдрическая – у атомов кремния. Конденсация *M*-октаэдров Zr и *T*-тетраэдров Si приводит к образованию двух- и трехмерных *MT*-структур. За исключением соединений  $\text{Na}_3\text{HZrSi}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$  кристаллическая решетка остальных содержит трехмерные *MT*-каркасы, в которых вершины полиэдров являются мостиковыми *M–O–M*, *T–O–T*, *M–O–T*. Пространственное разрежение полиэдров, не имеющих гранных или реберных контактов, предопределяет появление в *MT*-структурах большого числа пустот. Локализация в последних катионов щелочных металлов и особенности их геометрического расположения определяют наличие в структурах 1-, 2- или 3-мерных сеток каналов ионного транспорта [Shannon et al., 1978; Илюшин и др., 1988].

Катаплеит и илерит представляют собой постмагматические минералы комплексов высокощелочных пород [Brunowsky, 1936; Илюшин и др., 1988]. По химическому составу два цеолитоподобных цирконосиликата различаются лишь на одну молекулу воды. Однако их структурные отличия весьма существенны. Смешанный каркас, лежащий в основе решетки катаплеита, состоит из изолированных трехчленных колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , у которых все свободные O-вершины  $\text{SiO}_4$  тетраэдров поделены с изолированными октаэдрами  $\text{ZrO}_6$ . Напротив, в каркасе илерита изолированные октаэдры  $\text{ZrO}_6$  соединяются по вершинам с бесконечными винтовыми цепочками  $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ . В цеолитных пустотах сформированных гетерополиэдрических каркасов размещаются катионы  $\text{Na}^+$  и молекулы воды [Зубкова и др., 2007].

Катаплеит характеризуется двумя модификациями, решетки которых описываются в пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 7.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.05 \text{ \AA}$  [Brunowsky, 1936] и пр. гр.  $B2/b$ ,  $a = 23.917 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.148 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.432 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 47.46^\circ$  [Илюшин и др., 1981]. Хотя гетерополиэдрический каркас, состоящий из октаэдров  $\text{ZrO}_6$  и кремнекислородных колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , идентичен у обоих вариантов структуры, позиции атомов Na и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  оказываются инвертированными в моноклинной модели по сравнению с гексагональной. Кроме того, кристаллическая структура катаплеита могла бы быть рассмотрена [Chao et al., 1973] в нестандартной установке  $I2/c$  ( $a = 12.779 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.419 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.157 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.41^\circ$ ), но к последней можно перейти от моноклинной (пр. гр.  $B2/b$ ), используя матрицу  $[110/001/010]$ . Моноклинная решетка с симметрией пр. гр.  $I2/c$  [Chao et al., 1973] может быть также описана в виде псевдогексагональной с параметром  $a \approx b\sqrt{3}$ . Так что отличие этой ячейки от впервые описанной гексагональной [Brunowsky, 1936] заключается только в удвоении параметра  $c$  (~20 Å вместо ~10 Å). Типичным признаком всех модификаций катаплеита является наличие различных искажений гетерополиэдрического каркаса.

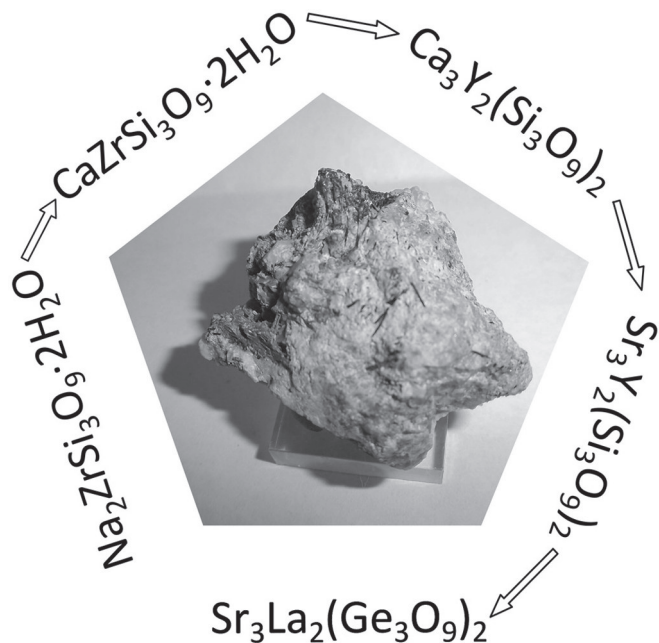


Рис. 1. Переход от катаплеитов  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к катаплеитоподобным синтетическим аналогам среди силикатов и германатов. Образец минерала катаплеита

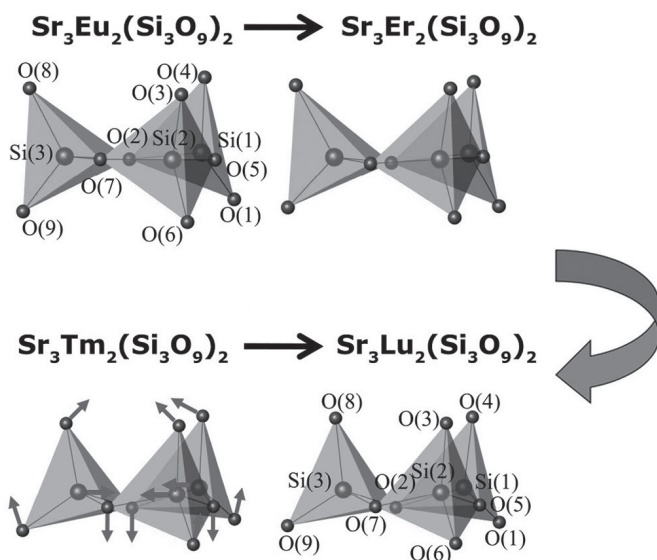


Рис. 2. Смена конформации кольца  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  в решетке  $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}-\text{Lu}$ )

Минералогическая группа катаплеита дополнена по результатам минералогических исследований сиенит-пегматитов щелочного массива Бурпала (Северное Прибайкалье) более 50 лет назад структурой природного кальциевого катаплеита  $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , первоначально описанного в пр. гр.  $P6_3/mmc$  ( $a = 7.32 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.15 \text{ \AA}$ ). Однако лишь к началу 2000-х было доказано, что  $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пр. гр.  $Pbnn$  ( $a = 7.378 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.779 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.096 \text{ \AA}$ ) с характерным формированием тройников [Merlino et al., 2004]. К синтетическим катаплеитоподобным аналогам можно отнести  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ , решетка которого описывается в пр. гр.  $C2/c$  [Santamaría-Pérez et al., 2005]. В кристаллической структуре  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  выделяются чередующиеся слои  $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$  и кольцевых анионов  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ , уложенные перпендикулярно направлению  $[10\bar{1}]$ . Катионы  $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$  занимают три типа позиций, при этом четвертая оказывается вакантной – ( $\text{Ca1}/\text{Y1}:\text{Ca2}/\text{Y2}:\text{Ca3}/\text{Y3}:\square = 2:2:1:1$ ). Поэтому запись формулы  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  можно представить в виде  $(\text{Ca}_3\text{Y}_2)_{5/6}\square_{1/6}\text{Si}_3\text{O}_9$ , и ряд авторов находит сходство решеток этого соединения и псевдоволластонита  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  [Yamane et al., 1997]. В структуре последнего можно также обнаружить слои  $\text{Ca}^{2+}$  при отсутствующих вакантных катионных позициях, которые чередуются со слоями изолированных колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . У  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  давно обнаружены шестислойные, еще более разупорядоченные по симметрии укладки слоев кольцевых анионов  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  – и также наиболее часто встречающиеся четырехслойные  $ABCD$  – политипы, тогда как в решетке  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  можно выделить лишь слои колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  типа  $AA'BB'$ . Смена ориентации граней  $\text{SiO}_4$  тетраэдров в слоях  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  происходит через слои, в котором присутствуют вакансии в катионной

подрешетке. Таким образом, кристаллической решетке  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  присущи характерные признаки и кальциевого катаплеита, и псевдоволластонита. Особенности геометрии сильно искаженных трех типов полиэдров ( $\text{Ca1}/\text{Y1}$ : КЧ = 8;  $\text{Ca2}/\text{Y2}$ : КЧ = 7;  $\text{Ca3}/\text{Y3}$ : КЧ = 6), внутри которых находятся катионы  $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$  с переменной заселенностью позиций, открывают возможности создания ограниченных или непрерывных твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Ln}_y(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  и  $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}\text{Ln}_x(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Lu}$ ) в зависимости от размера ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  [Chiu et al., 2009].

Относительно недавно синтезирована и кристаллографически описана серия изоструктурных соединений  $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}-\text{Lu}$ ), также кристаллизующихся в пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$  [Tyutyunnik et al., 2013]. Особенностью строения кольцевых силикатов этой подгруппы является наличие ступенчатого изменения параметров элементарной ячейки при замене в решетке  $\text{Er}^{3+}$  на  $\text{Tm}^{3+}$ . Смена симметрии пространственной группы для структур ряда  $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}-\text{Lu}$ ) не обнаружена. В остальном сходства строения  $\text{M}^{2+}\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  при переходе от  $\text{M} = \text{Ca}$  к  $\text{M} = \text{Sr}$  очевидны. У всех типов полиэдров ( $\text{Sr1}/\text{Ln1}$ : КЧ = 8;  $\text{Sr2}/\text{Ln2}$ : КЧ = 7;  $\text{Sr3}/\text{Ln3}$ : КЧ = 6), заселенность  $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$  меняется от смешанной к соотношениям: 0.5/0.5 в позиции (1), у остальных – к 1.0/0.0 ( $\text{Sr2}/\text{Ln2}$ ) и 0.0/1.0 ( $\text{Sr3}/\text{Ln3}$ ) при переходе от решеток кристаллов с  $\text{Eu}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  к  $\text{Tm}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$ . В свою очередь, при смене  $\text{Er}^{3+}$  на  $\text{Tm}^{3+}$  (в серии  $\text{Tm}-\text{Lu}$ ) происходит незначительное искажение конформации  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  кольца (рис. 2). Допирование ионами  $\text{Eu}^{3+}$  соединения  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  дает возможность получить неограниченный твердый раствор  $\text{Sr}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  ( $x = 0.0-2.0$ ), состав которого при  $x = 0.5$  демонстрирует наиболее интенсивную оранжево-красную люминесценцию (595–630 нм) при возбуждении УФ излучением  $\sim 233 \text{ нм}$  (5.32 eV). Использование  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  в качестве оптической матрицы и двух ионов-активаторов в соотношении  $0.15\text{Ce}^{3+} : 0.70\text{Tb}^{3+}$  позволяет достигать величин квантового выхода стационарной люминесценции в видимом спектральном диапазоне выше 90% [Zhang et al., 2014]. Наконец, кристаллографические исследования  $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ ) подтверждают, что германаты этой группы и  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  являются изоструктурными соединениями [Melkozerova et al., 2017] и также могут быть рассмотрены в качестве оптических матриц для создания люминофоров различного назначения.

Исследования проведены в ЦКП ИХТТ и ИВТЭ УрО РАН в рамках ГЗ ФАНО РФ А16–116122810218–7–8 и поддержаны стипендией Президента РФ (СП–931.2016.1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Пушаровский Д.Ю., Мерлино С., Пазеро М., Чуканов Н.В. Кристаллические структуры калий-замещенных форм катаплеита и илерита // Кристаллография. 2007. Т. 52, №1. С. 68–72.
2. Илюшин Г.Д., Воронков А.А., Илюхин В.В., Невский Н.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура природного моноклинного катаплеита // ДАН СССР. 1981. Т. 260. С. 623–627.
3. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.И. Кристаллоструктурные особенности ионного транспорта в новых OD-структурах: катаплеите  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и илерите  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Кристаллография. 1988. Т. 33, №3. С. 650–657.
4. Портнов А.М. Кальциевый катаплеит – новая разновидность катаплеита // ДАН СССР. 1964. Т. 154, №3. С. 607–609.
5. Brunowsky B. Die Struktur des Katapleits ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) // Acta Physicochim. URSS. 1936. V. 5. 863–892.
6. Chao G.Y., Rowland J.R., Chen T.T. The crystal structure of catapleite // Abstracts with Programs – Geological Society of America. 1973. V. 5. P. 572.
7. Chiu Y.C., Liu W.R., Yeh Y.T., Jang S.M., Chen T.M. Luminescent properties and energy transfer of green-emitting  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  phosphor // J. Electrochem. Soc. 2009. 156. P. J221–J225.
8. Melkozerova M.A., Lipina O.A., Baklanova Y.V., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Synthesis of new  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$  (RE = La, Y) cyclogermanates by liquid-phase precursor methods // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 103. P. 76–81.
9. Merlino S., Pasero M., Bellezza M., Pushcharovsky D.Yu., Gobetchia E.R., Zubkova N.V., Pekov I.V. The crystal structure of calcium catapleite // Can. Mineral. 2004. V. 42. P. 1037–1045.
10. Santamaría-Pérez D., Vegas A., Liebau F. The Zintl–Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates // Struc. Bond. 2005. V. 118. P. 121–177.
11. Shannon R.D., Taylor B.E., Gier T.E., Chen H.Y., Berzins T. Ionic conductivity in  $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ -type silicates // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 958–964.
12. Tyutyunnik A.P., Leonidov I.I., Surat L.L., Berger I.F., Zubkov V.G. Crystal structure, morphotropic phase transition and luminescence in the new cyclosilicates  $\text{Sr}_3\text{R}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ , R = Y, Eu–Lu // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 447–455.
13. Yamane H., Nagasawa T., Shimada M., Endo T.  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  // Acta Crystallogr., Sect C. 1997. V. 53. P. 1533–1536.
14. Zhang M.F., Liang Y.J., Tang R., Yu D.Y., Tong M.H., Wang Q.A., Zhu Y.L., Wu X.Y., Li G.G. Highly efficient  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$  phosphors for white LEDs: structure refinement, color tuning and energy transfer // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 40626–40637.