

А. ХААВ, Н. МЕРИЛОО

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$

Химически стойкие и дешевые силикаты щелочноземельных металлов служат основой для получения ряда промышленных люминофоров. В этом отношении представляют интерес и активированные Eu^{2+} ортосиликаты стронция и бария. Некоторые результаты спектральных и рентгенографических исследований люминофоров $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ приведены в [1].

Известно [2, 3], что активированный Eu^{2+} ортосиликат бария является также эффективным фотолюминофором с зеленым ($\lambda_{\text{макс}} = 505 \text{ нм}$) излучением, возбуждаемым в широкой (от 200 до 400 нм) спектральной области. Этот люминофор может быть, в принципе, использован в люминесцентных лампах разного назначения.

По данным работ [4, 5], в системе BaO-SiO_2 возможно образование как Ba_2SiO_4 , так и BaSiO_3 , Ba_3SiO_5 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ и BaSi_2O_5 . Известно, что Eu^{2+} активируются наряду с Ba_2SiO_4 и Ba_3SiO_5 , BaSi_2O_5 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ [2].

Возможность образования в системе BaO-SiO_2 нескольких соединений, активирующихся Eu^{2+} , побудила нас большинство синтезированных образцов силиката бария подвергнуть тщательному рентгеноструктурному анализу. Данных о таких исследованиях, по нашим сведениям, до сих пор не опубликовано. Кроме того, рентгенографические исследования необходимы для определения структуры элементарной ячейки соединения. Зная структуру элементарной ячейки, можно строить разумные гипотезы о возможном расположении частиц активатора и его ближайшем окружении, что весьма важно для создания моделей центров свечения.

Цель настоящей работы заключалась в проведении рентгенографического исследования фосфоров $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Eu}^{2+}$.

Впервые структура ортосиликата бария была рентгенографически исследована Х. О'Даниелем и Л. Чейшвили [6]. Препараты ими готовились методом, описанным в [4]. По данным [6], элементарная ячейка ортосиликата бария имеет ромбическую структуру (с параметрами $a = 5,76 \pm 0,02 \text{ Å}$; $b = 10,17 \pm 0,05 \text{ Å}$; $c = 7,56 \pm 0,03 \text{ Å}$) и принадлежит к пространственной группе D_{2h}^{16} .

О результатах рентгенографического исследования системы BaO-SiO_2 сообщается также в [7, 8]: приводятся межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I дифракционных линий соответствующих соединений. Сравнить эти данные для Ba_2SiO_4 поз-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий Ba_2SiO_4 по литературным данным

[7]		[8]		[6]		
$I, \%$	$d(\text{\AA})$	$I, \%$	$d(\text{\AA})$	$I^*, \%$	$d(\text{\AA})$	hkl
10	5,1	—	—	2	5,102	0,20
10	4,4	—	—	—	—	—
19	4,23	20	4,23	8	4,195	111
7	3,78	—	—	<1	3,738	002
12	3,53	—	—	—	—	—
64	3,44	63	3,43	8	3,401	121
29	3,18	16	3,17	4	3,110	031
28	3,12	14	3,11	—	—	—
100	3,04	100	3,03	8	3,008	112
100	2,94	95	2,95	—	—	—
—	—	82	2,91	10	2,885	200
18	2,69	10	2,69	4	2,675	122
—	—	8	2,56	—	—	—
20	2,53	14	2,53	3	2,508	220
52	2,44	36	2,44	—	—	—
32	2,40	25	2,40	7	2,386	221
10	2,31	6	2,30	1	2,298	202
45	2,26	27	2,24	7	2,252	141
32	2,13	24	2,12	—	—	—
35	2,11	36	2,10	7	2,085	222
16	2,03	8	2,02	4	2,014	033
29	1,98	22	1,975	5	1,972	051
7	1,94	—	—	—	—	—
24	1,91	17	1,909	3	1,895	004
28	1,87	22	1,867	5	1,854	151
14	1,80	10	1,788	2	1,783	223
49	1,77	33	1,762	7	1,752	321
10	1,73	—	—	—	—	—
48	1,715	47	1,710	6	1,697	060
15	1,69	11	1,686	4	1,677	330

* Интенсивность оценена в десятибалльной системе.

воляет табл. 1, в которой представлены значения d и I (для углов дифракции $\theta < 28^\circ$) из [7, 8], значения I и индексы линий из [6], а также значения d , вычисленные нами по [6].

Как видно из табл. 1, результаты работ [7] и [8] довольно хорошо согласуются между собой, хотя в [7] число зарегистрированных линий несколько больше. Зато между данными [7, 8], с одной стороны, и [6] — с другой, имеются определенные расхождения. Например, в [6] отсутствуют интенсивные линии с межплоскостными расстояниями 2,95; 2,44 и 2,12 Å, а также некоторые более слабые. Отметим, что все значения d в [6] меньше соответствующих в [8].

Препараты Ba_2SiO_4 получали (как и в других работах) из взятых в стехиометрическом соотношении BaCO_3 марки «осч 7-2» и SiO_2 марки «осч 12-4». SiO_2 тщательно измельчали в трижды дистиллированной воде, затем добавляли BaCO_3 и в качестве плавня BaCl_2 марки «хч» (3 вес. %). Все исходные компоненты перемешивали в трижды дистиллированной воде до образования однородной пастообразной массы. Полученную массу высушивали и прокаливали на воздухе при 1200°C в течение 4 ч, перемешивая через каждый час прокалки. Из полученных образцов пламень отмывали горячей водой.

Активирование ортосиликата бария Eu^{2+} осуществлялось при 1200°

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий Ba_2SiO_4

Настоящая работа					[8]	
$I, \%$	$d(\text{\AA})$	$d_{\text{выч}}(\text{\AA})$	$\Delta d \cdot 10^3(\text{\AA})$	hkl	$I, \%$	$d(\text{\AA})$
10	5,050	5,051	—1	110	—	—
20	4,191	4,187	4	111	20	4,23
10	3,520	3,513	7	012	—	—
70	3,410	3,411	—1	121	65	3,43
20	3,147	3,147	0	102	16	3,17
20	3,093	3,093	0	031	14	3,11
100	3,010	3,007	3	112	100	3,03
100	2,933	2,933	0	130	95	2,95
80	2,900	2,908	—8	200	80	2,91
10	2,680	2,678	2	122	10	2,69
<10	2,550	2,548	2	040	8	2,56
		2,525	5	220		
10	2,520	2,515	5	032	14	2,53
30	2,425	2,423	2	013	35	2,44
30	2,392	2,393	—1	221	25	2,40
<10	2,290	2,293	—3	103	6	2,30
30	2,235	2,237	—2	113	25	2,24
20	2,115	2,119	—4	231	25	2,12
30	2,092	2,093	—1	222	35	2,10
10	2,014	2,011	3	033	8	2,02
<10	1,981	1,980	1	142	—	—
20	1,969	1,966	3	051	20	1,975
<10	1,926	1,923	3	150	—	—
		1,904	1	310		
20	1,903	1,902	—1	232	18	1,909
30	1,863	1,863	0	151	20	1,867
		1,783	—1	043		
10	1,784	1,781	—3	104	10	1,788
30	1,759	1,761	—2	321	35	1,762
30	1,707	1,706	1	242	45	1,710
20	1,697	1,697	0	312	—	—
20	1,682	1,682	0	124	12	1,686

в атмосфере аргона с примесью 10% водорода. Полученные люминофоры обладали спектральными характеристиками, приписываемыми в литературе $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ [2, 3].

Рентгенографическое исследование фосфоров $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ проводилось нами на дифрактометре ДРОН-1. Использовалось K_α -излучение меди. Рефлексы регистрировались в угловом интервале $8^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$. По данным дифрактограмм вычислялись межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов. Результаты исследований представлены в табл. 2 и сравнены с соответствующими величинами из [8]. Нужно отметить, что эти значения представляют собой среднее из пяти измерений, сделанных на различных препаратах. Для первых трех линий максимальное различие в значениях d составляло $2 \cdot 10^{-2} \text{\AA}$. С увеличением угла дифракции это различие уменьшалось и для остальных линий не превышало $2 \div 3 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что полученные нами значения d несколько меньше опубликованных в [7, 8]. Можно предполагать, что причина кроется в разной методике изготовления препаратов.

Интенсивности линий, измеренные нами и приведенные в [7, 8], находятся в хорошем согласии. Из табл. 2 видно также, что в угловом интервале $8^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ нами зарегистрировано на пять рефлексов боль-

ше, чем в работе [8]. Но если учесть и данные [7], то у нас остается лишь один рефлекс ($d = 1,697 \text{ \AA}$), который не имеет аналогов среди данных [7, 8].

Итак, хорошее согласие полученных нами результатов с данными [7, 8] позволяет заключить, что исследованные нами фосфоры $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$ являются ортосиликатами.

С другой стороны, мы считаем доказанным, что число рефлексов на рентгенограммах Ba_2SiO_4 должно быть больше, чем их получено в [6]. Отсюда возникает задача снова индцировать линии на дифрактограмме. Естественно предположить, что индексы новых линий должны быть дозволенными индексами пространственной группы D_{2h}^{16} , так как согласно [6] Ba_2SiO_4 принадлежит к этой пространственной группе. Исходя из предположения, что элементарная ячейка Ba_2SiO_4 является ромбической, линиям с межплоскостными расстояниями 3,410; 3,147 и 3,093 \AA нами были приписаны индексы (121), (102) и (031) соответственно. Затем вычислялись параметры элементарной ячейки, которые оказались следующими: $a = 5,82 \text{ \AA}$; $b = 10,19 \text{ \AA}$; $c = 7,49 \text{ \AA}$. По этим данным на ЭВМ «Минск-32» для всех значений индексов (hkl) до (555) были определены значения d . Сравнение экспериментальных и вычисленных значений d позволило найти индексы соответствующих рефлексов. Значения $d_{\text{выч}}$, разности $\Delta d = d_{\text{выч}} - d$, а также найденные индексы приведены в табл. 2.

Согласно [9], в случае пространственной группы D_{2h}^{16} из рефлексов с индексами типа (hko) разрешены только те, для которых $h = 2n$ (n — целое число), а из рефлексов типа (okl) — те, для которых $k + l = 2n$.

Из приведенных в табл. 2 индексов видно, что индцирование не является однозначным. Некоторым линиям можно приписать разные индексы, из которых не все оказываются дозволенными. Кроме линий с дублированными индексами, имеются и такие, которым соответствуют лишь недозволенные индексы. Это в основном индексы типа (hko), для которых $h \neq 2n$, и тройка индексов типа (okl), для которых $k + l \neq 2n$.

Выводы

Проведено рентгенографическое исследование кристаллофосфоров $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$.

На основе анализа рентгенографических данных настоящей работы и данных других авторов сделан вывод, что Х. О'Даниелем и Л. Чейшвили принадлежность Ba_2SiO_4 к пространственной группе D_{2h}^{16} окончательно не доказана.

При истолковании кристаллической структуры Ba_2SiO_4 нельзя в качестве модели элементарной ячейки брать элементарную ячейку $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, которое является типовым веществом для пространственной группы D_{2h}^{16} .

Для однозначного решения вопроса о пространственной группе Ba_2SiO_4 необходимы дальнейшие рентгенографические исследования монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильмас Э. Р., Мерилоо И. А., Хаав А. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 1172 (1974).
2. Blasse G., Wanmaker W. L., ter Vrugt J. W., Bril A., Philips Res. Repts., 23, 189 (1968).

3. Barry T. L., J. Electrochem. Soc., **115**, 1181 (1968).
4. Eskola P., Am. J. Sci., **4**, 331 (1922).
5. Келер Э. К., Глушкова В. Б., Ж. неорг. химии, **1**, 2283 (1956).
6. O'Daniel H., Tscheischwili L., Z. Kristallogr., **104**, 348 (1942).
7. Austin A., J. Am. Ceram. Soc., **30**, 218 (1947).
8. Levin E., Ugrinic G., J. Res. Nat. Bur. Stand., **51**, 37 (1953).
9. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, I. Band, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1935, S. 139.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/VI 1975

A. HAAV, I. MERILOO

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ LUMINOFOORIDE RÖNTGENOGRAAFILINE UURIMINE

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ luminofoore röntgenograafiliselt uurides määrati refleksiivsus ja pindadevahelised kaugused. Nii käesolevas töös saadud kui ka teiste autorite esitatud röntgenograafiliste andmete analüüs näitab, et Ba_2SiO_4 kuuluvus ruumirühma D_{2h}^{16} pole lõplikult tõestatud. Ba_2SiO_4 ruumirühma lõplikuks kindlaksmääramiseks tuleb monokristalle röntgenograafiliselt uurida.

A. HAAV, I. MERILOO

X-RAY ANALYSIS OF $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$

Interplane distances and relative intensities of X-ray reflexes are determined for $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Eu}^{2+}$ powders. The obtained data as well as certain results of other authors arise some doubts about ascribing Ba_2SiO_4 lattice to the space group D_{2h}^{16} . Further X-ray study with single crystals could settle the question.