

# Кристаллическая структура и оптические свойства германатов $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ , $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$

© В.Г. Зубков, И.И. Леонидов, А.П. Тютюнник, Н.В. Таракина, И.В. Бакланова, Л.А. Переляева, Л.Л. Сураг

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: zubkov@ihim.uran.ru

Проведены структурные и оптические исследования нового класса слоистых соединений  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ), перспективных для использования в фотонике в качестве преобразователей лазерного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00143), Президентского гранта (МК-84.2007.3) и НШ-5138.2006.3.

PACS: 42.70.Hj, 42.72.Ai, 42.55.Ye

## 1. Введение

Последние достижения в области материаловедения кристаллических ВКР-лазеров обобщены и сформулированы в обзорах [1,2]. В зависимости от области применения оптимальным требованиям отвечает ряд соединений со структурными типами  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KGd}(\text{W}, \text{MoO}_4)_2$ , шеелита и др. Все эти структурные типы каркасных соединений, за исключением  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , характеризуются наличием в решетке анионов тетраэдрической конфигурации. Между тем за рамками рассмотрения остались не менее интересные соединения с дискретными полиядерными циклическими анионами, сформированные из тетраэдров в так называемые три-, тетра-, гексациклы и т.д. [3]. Для соединений подобного типа характерно существование коллективных колебательных мод цикла [4–6]. В частности, к этому типу относятся циклические соединения с обобщенной формулой  $A_2^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$ , которые хорошо известны для  $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$  и  $\text{Me}^{II} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  [7–10]. В зависимости от комбинации одно- и двухвалентных катионов они могут быть отнесены к одному из двух типов кристаллических структур, описываемых пространственными группами: тип I —  $I-4$ ,  $Z = 2$ ; тип II —  $P4/nbm$ ,  $Z = 2$ . Влияние размерного фактора на их кристаллохимические свойства было детально рассмотрено на примере стронциевых тетраметаванадатов щелочных элементов —  $A_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), относящихся к типу II [11]. Комплексное изучение физических свойств выявило экситонную природу собственной люминесценции с высокой селективностью к фотонным и корпускулярным видам возбуждающих излучений [12]. Аналогичное строение имеет соединение  $\text{Ce}^{4+}\text{Mn}_2^{2+}(\text{GeO}_3)_4$  [13]. В 2006 г. было сообщено о получении кальциевого тетраметагерманата иттрия  $\text{Y}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ , изоструктурного тетраметафосфатам и тетраметаванадатам типа II. В этом соединении атомы иттрия находятся внутри квадратных антипризм (координационное число (КЧ) равно 8) и в соотношении 0.5/0.5 с кальцием занимают октаэдрические позиции (КЧ = 6) [14]. В от-

личие от рассмотренных выше циклических фосфатов и ванадатов, решетка которых из-за проблем с балансом по валентностям не допускает введения  $\text{Ln}^{3+}$ , в  $\text{Y}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  эти ограничения отсутствуют, и появляется возможность реализации люминесценции активационного типа. В настоящей работе мы приводим первые результаты изучения кристаллической структуры и оптических свойств  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ , где  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Синтез образцов  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) был проведен при  $T = 1473 \text{ K}$  по методике [9]. В качестве исходных реактивов использовали  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ),  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{GeO}_2$  квалификации осч. Полноту протекания реакций и чистоту продуктов синтеза контролировали с использованием рентгенографического метода на трансмиссионном автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany) с mini-PSD в  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучении. Поликристаллический кремний (параметр решетки  $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ) был использован в качестве внешнего стандарта. Для идентификации возможных примесных фаз применяли „порошковый дифракционный файл — ICDD PDF2“ (ICDD, USA, Release 2006). Дифрактограммы  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) были проиндексированы на основе тетрагональной решетки с параметрами  $a = b = 10.07495(9), 9.99176(4), 9.97205(7), 9.92787(7), 9.98757(9) \text{ \AA}$  и  $c = 5.10301(6), 5.06810(2), 5.06150(4), 5.03951(4), 5.06434(6) \text{ \AA}$  соответственно. Анализ законов погасаний рефлексов ( $hk0: h+k=2n; 0kl: k=2n; h00: h=2n$ ) указывает на принадлежность пространственной группе  $P4/nbm$  (№ 125) и  $Z = 2$ , т.е. они относятся к типу II структур. Уточнение кристаллической структуры полученных соединений проводили на основе рентгеновских данных по программе GSAS [15]. Эти данные приведены в табл. 1, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Оптические исследования проведены с использованием спектрометров SPECTRUM ONE (PERKIN-ELMER) в

**Таблица 1.** Структурные и изотропные тепловые параметры  $U_{iso}$  (Å<sup>2</sup>) для соединений  $Ln_2Ca(GeO_3)_4$  ( $Ln = Gd, Ho, Er, Yb, Y$ )

Параметр		Gd	Ho	Er	Yb	Y	Y [14]
$a = b, \text{Å}$		10.07495(9)	9.99176(4)	9.97205(7)	9.92787(7)	9.98757(9)	9.99282(6)
$c, \text{Å}$		5.10301(6)	5.06810(2)	5.06150(4)	5.03951(4)	5.06434(6)	5.06701(4)
$V, \text{Å}^3$		517.979	505.975	503.325	496.707	505.175	505.97
Ca							
Ln(1)	$x/a$	0	0	0	0	0	0
	$y/a$	0	0	0	0	0	0
	$z/a$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Ln(2)	$U_{iso} \cdot 10^2$	4.32(4)	3.70(1)	2.68(2)	3.02(2)	2.7(1)	0.68(4)
	$x/a$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$y/a$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$z/a$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Ge	$U_{iso} \cdot 10^2$	4.32(3)	3.70(1)	2.68(8)	3.02(1)	2.7(1)	0.39(4)
	$x/a$	0.5233(2)	0.52127(7)	0.5208(1)	0.5201(1)	0.5207(2)	0.52113(7)
	$y/a$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$z/a$	0	0	0	0	0	0
O(1)	$U_{iso} \cdot 10^2$	3.52(3)	2.93(1)	1.93(2)	2.49(2)	2.45(9)	0.48(2)
	$x/a$	-0.3710(8)	-0.3712(3)	-0.3728(5)	-0.3742(5)	-0.3714(6)	-0.3731(3)
	$y/a$	0.3710(8)	0.3712(3)	0.3728(5)	0.3742(5)	0.3714(6)	0.3731(3)
	$z/a$	0.155(2)	0.1568(7)	0.158(1)	0.157(1)	0.149(1)	0.1511(8)
O(2)	$U_{iso} \cdot 10^2$	2.60(8)	2.44(3)	1.65(5)	2.03(6)	1.9(3)	0.5(1)
	$x/a$	0.1762(6)	0.1739(3)	0.1736(5)	0.1733(5)	0.1740(5)	0.1753(3)
	$y/a$	0.0613(6)	0.0618(3)	0.0630(4)	0.0642(5)	0.0612(5)	0.0622(3)
	$z/a$	0.252(1)	0.2559(5)	0.2567(8)	0.258(1)	0.2619(9)	0.2620(5)
$U_{iso} \cdot 10^2$		2.67(7)	2.44(2)	1.71(4)	1.92(4)	1.9(3)	0.29(8)
$R_{wp}, \%$		1.90	3.33	5.07	6.43	5.79	9.91
$R_p, \%$		1.48	2.25	3.68	4.36	4.23	6.68
$R(F^2), \%$		3.26	2.34	2.42	2.67	3.51	4.13

Примечание.  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R(F^2)$  — взвешенный профильный, профильный и брэгговский разностные факторы соответственно [15].

**Таблица 2.** Кратчайшие межатомные расстояния  $d$  и углы связей  $\omega$  в соединениях  $Ln_2Ca(GeO_3)_4$  ( $Ln = Y, Gd, Ho, Er, Yb$ )

Связь	Y	Gd	Ho	Er	Yb
$d, \text{Å}$					
Ln(1)/Ca—O(1)	2 · 2.541(8)	2 · 2.546(8)	2 · 2.517(4)	2 · 2.494(7)	2 · 2.471(8)
Ln(1)/Ca—O(2)	4 · 2.201(5)	4 · 2.265(7)	4 · 2.221(3)	4 · 2.216(5)	4 · 2.204(5)
⟨Ln(1)/Ca—O⟩	<b>2.314</b> 2.310	<b>2.359</b> 2.329	<b>2.319</b> 2.310	<b>2.308</b> 2.305	<b>2.293</b> 2.294
$c/a$	<b>1.154</b>	<b>1.124</b>	<b>1.125</b>	<b>1.125</b>	<b>1.121</b>
Ln(2)—O(2)	8 · 2.364(6) 2.369	8 · 2.402(6) 2.403	8 · 2.376(3) 2.375	8 · 2.361(5) 2.364	8 · 2.340(5) 2.345
Ge—O(1)	2 · 1.789(4)	2 · 1.802(4)	2 · 1.803(2)	2 · 1.806(2)	2 · 1.802(3)
Ge—O(2)	2 · 1.733(5)	2 · 1.713(6)	2 · 1.717(2)	2 · 1.722(4)	2 · 1.722(5)
⟨Ge—O⟩	<b>1.761</b> 1.74	<b>1.757</b> 1.74	<b>1.760</b> 1.74	<b>1.764</b> 1.74	<b>1.762</b> 1.74
O(2)—O(2)	2.875(5)* 2.890(5)** 2.850(5)**	2.884(5)* 3.012(5)** 2.933(5)**	2.868(5)* 2.938(5)** 2.904(5)**	2.848(5)* 2.916(5)** 2.896(5)**	2.822(5)* 2.884(5)** 2.880(5)**
$\omega, \text{deg}$					
O(1)GeO(1)	105.9(5)	107.5(7)	107.6(3)	108.1(5)	108.8(5)
O(1)GeO(2)	2 · 108.1(3)	2 · 109.3(5)	2 · 108.9(3)	2 · 108.5(3)	2 · 108.2(3)
O(1)GeO(2)	2 · 105.0(3)	2 · 104.9(4)	2 · 104.6(2)	2 · 104.6(2)	2 · 104.7(3)
O(2)GeO(2)	121.9(5)	120.7(5)	122.1(2)	121.9(3)	122.2(3)
⟨OGeO⟩	<b>109.4</b> 109.47	<b>109.4</b> 109.47	<b>109.4</b> 109.47	<b>109.4</b> 109.47	<b>109.4</b> 109.47
GeO(1)Ge	126.3(5)	127.4(5)	127.3(2)	127.0(3)	127.1(4)

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены средние значения, курсивом — теоретические величины, символами \*, \*\* помечены длины ребер квадратной антипризмы в плоскости  $ab$  и вдоль оси  $c$  соответственно.

диапазоне  $370\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , RENISHAW-1000 (AR<sup>+</sup>-лазер,  $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ) в диапазоне сдвигов  $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , NICOLET 6700, оснащенный модулем NICOLET NEXUS (диодный лазер,  $\lambda = 976\text{ nm}$ ), в диапазоне сдвигов  $40\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$  и UV2401 PC ( $\lambda = 380\text{ nm}$ ) в диапазоне  $190\text{--}900\text{ nm}$ .

### 3. Обсуждение результатов

3.1. Кристаллическая структура. Поскольку структурные особенности строения соединений типа II подробно обсуждались нами в [11,12], остановимся только на отдельных деталях. Результаты структурных исследований, приведенные в табл. 1, 2 и на рис. 1, указывают на их изоструктурность. Эти соединения относятся к слоистым — перпендикулярно оси  $c$  кислород-германиевые слои, образованные из тетрациклов, чередуются с кальций-лантаноидными. Через центры тетрациклов проходит ось симметрии  $2/m$ . Октаэдры, занятые атомами Ln и Ca в соотношении 0.5/0.5, растянуты в

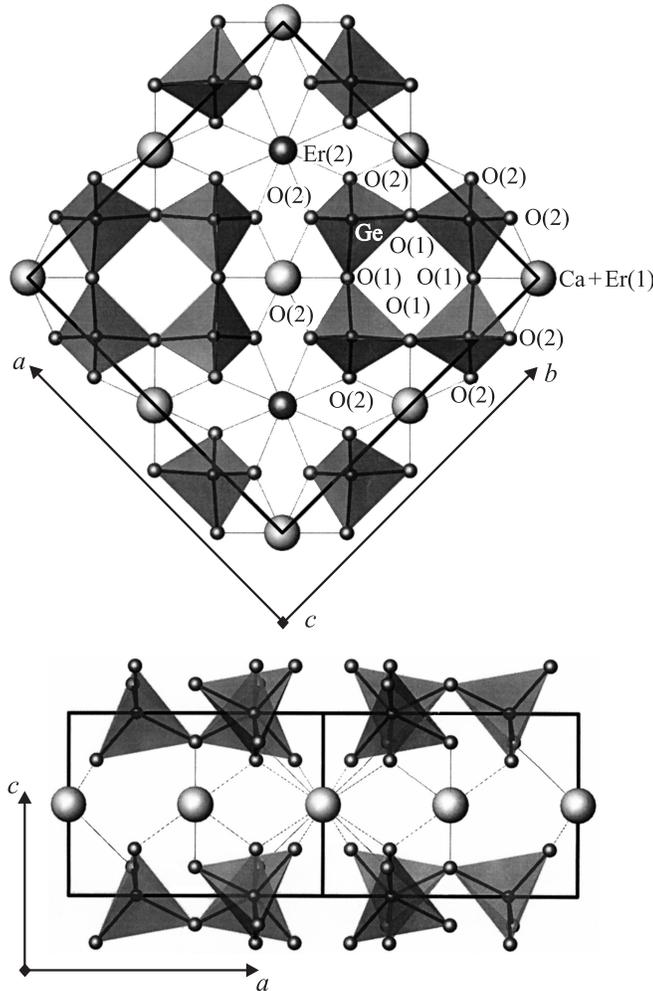


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ . Вверху — проекция на плоскость (110), внизу — на плоскость (101).

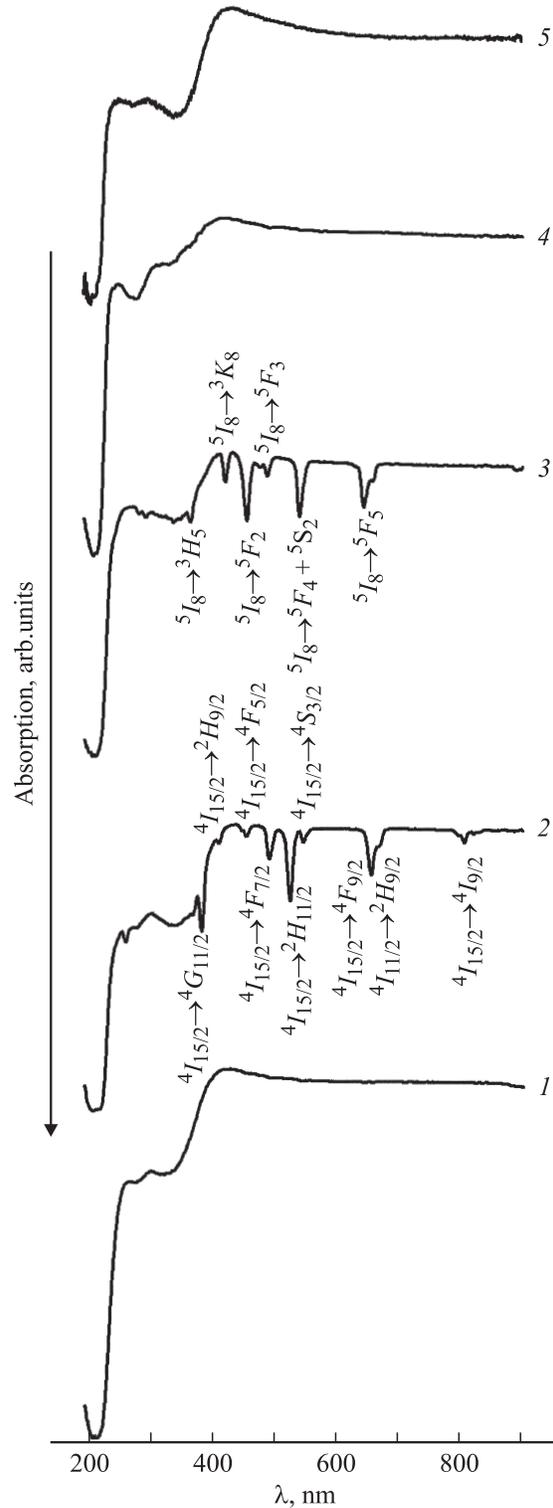


Рис. 2. Оптические спектры поглощения  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{ nm}$ . 1 — Yb, 2 — Er, 3 — Ho, 4 — Gd, 5 — Y.

направлении к атомам O(1) и сжаты вдоль связей с O(2). Это одна из особенностей строения соединений этого типа [7–14], не связанная с эффектом Яна–Теллера. Средние расстояния Ln(1)/Ca–O сокращаются при пере-

ходе от Gd к Yb. В квадратных антипризмах расстояния Ln(2)—O также сокращаются за счет „лантаноидного сжатия“ и практически совпадают с теоретическими значениями [16]. В тетраэдрах GeO<sub>4</sub> разница в длинах связей Ge—O(1) и Ge—O(2) находится в пределах от 0.055 Å (Y) до 0.084 Å (Er). Для всех соединений угол мостиковых связей GeO(1)Ge очень близок (126.3–127.4°) и меньше идеальной величины 157°, т.е. германиевое тетракольцо значительно искажено. Это искажение связано с длинами связей O(2)—O(2), формирующих локальное окружение Ln в квадратной антипризме. С уменьшением радиуса Ln сокращаются расстояния Ln—O(2) и длины ребер квадратной антипризмы O(2)—O(2). В Yb<sub>2</sub>Ca(GeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> длина ребра, лежащая в плоскости *ab*, становится короче (2.82 Å) по отношению к другим ребрам призмы (2.88 Å). Это означает, что четыре атома кислорода O(2), образующие грань квадратной антипризмы в плоскости *ab*, находятся в тесном контакте. В принципе подобная ситуация может рассматриваться как понижение числа свободных колебаний атомов кислорода относительно германиевых атомов в тетракольце и способна приводить к подавлению или ослаблению одной из колебательных мод.

3.2. Оптические свойства. В спектрах поглощения для всех синтезированных соединений (рис. 2) край фундаментального поглощения находится в районе 250 nm. Это соответствует оптической щели  $\Delta E = 40000 \text{ cm}^{-1}$  (4.96(4) eV). В оптическом диапазоне длин волн от 400 до 900 nm соединения с Y, Gd и Yb являются прозрачными. Характерный для Yb<sup>3+</sup> переход  $^2F_{7/2} \Rightarrow ^2F_{5/2}$  ( $\lambda = 1000 \text{ nm}$ ) лежит в ближней ИК-области. Поэтому он ненаблюдается. В Gd<sup>3+</sup> переход  $^8S_{7/2} \Rightarrow ^6P_{7/2}$  с  $\Delta E = 32000 \text{ cm}^{-1}$  также не проявляется, поскольку энергия возбуждающего излучения с  $E = 26315 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$ ) недостаточна для его реализации. В то же время спектры соединений с Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> содержат весь набор переходов, разрешенных для этих ионов в диапазоне от 350 до 900 nm при использованной энергии возбуждения. Несколько затруднена интерпретация появления дополнительных линий, смещенных в длинноволновую область, вблизи  $^5F_5$  для Ho<sup>3+</sup> ( $\lambda = 658 \text{ nm}$ ) и  $^4F_{9/2}$  для Er<sup>3+</sup> ( $\lambda = 668 \text{ nm}$ ). Если в случае Er<sup>3+</sup> появление дополнительной линии можно связать с двухстадийным переходом — переносом энергии (energy transfer)  $^4I_{15/2} \Rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $\Delta E = 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $^4I_{11/2} \Rightarrow ^2H_{9/2}$  ( $\Delta E = 14900 \text{ cm}^{-1}$ ), то в случае Ho<sup>3+</sup> однозначное отнесение к соответствующим уровням затруднено.

ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния (КР) представлены на рис. 3–5. В рамках настоящей работы детальное отнесение наблюдаемых частот колебаний для структуры, состоящей из чередующихся двумерных кислород-германиевых и лантаноид-кальциевых слоев, не представляется возможным. Это связано с тем, что традиционный метод отнесения колебаний с использованием стандартной номенклатуры,  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$ , не может быть корректно применен для

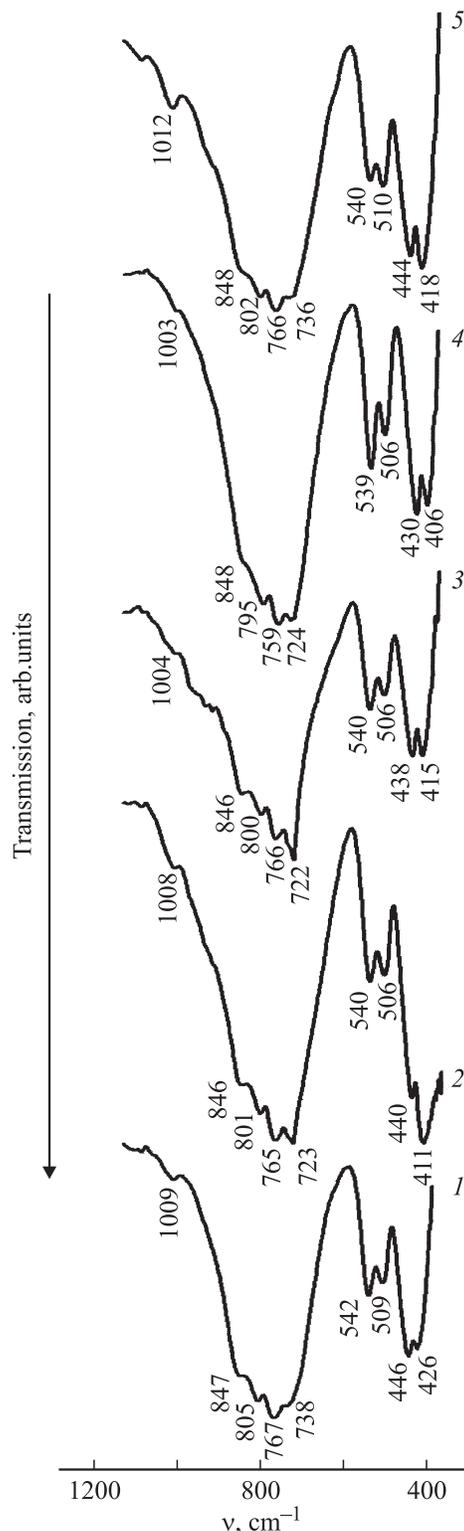


Рис. 3. ИК-спектры Ln<sub>2</sub>Ca(GeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. 1 — Yb, 2 — Er, 3 — Ho, 4 — Gd, 5 — Y.

кольцевых группировок при разделении их на тетраэдры. В работах [4,5,17] была показана ограниченность такого подхода для описания колебательных спектров соединений с кольцевым строением анионов и предло-

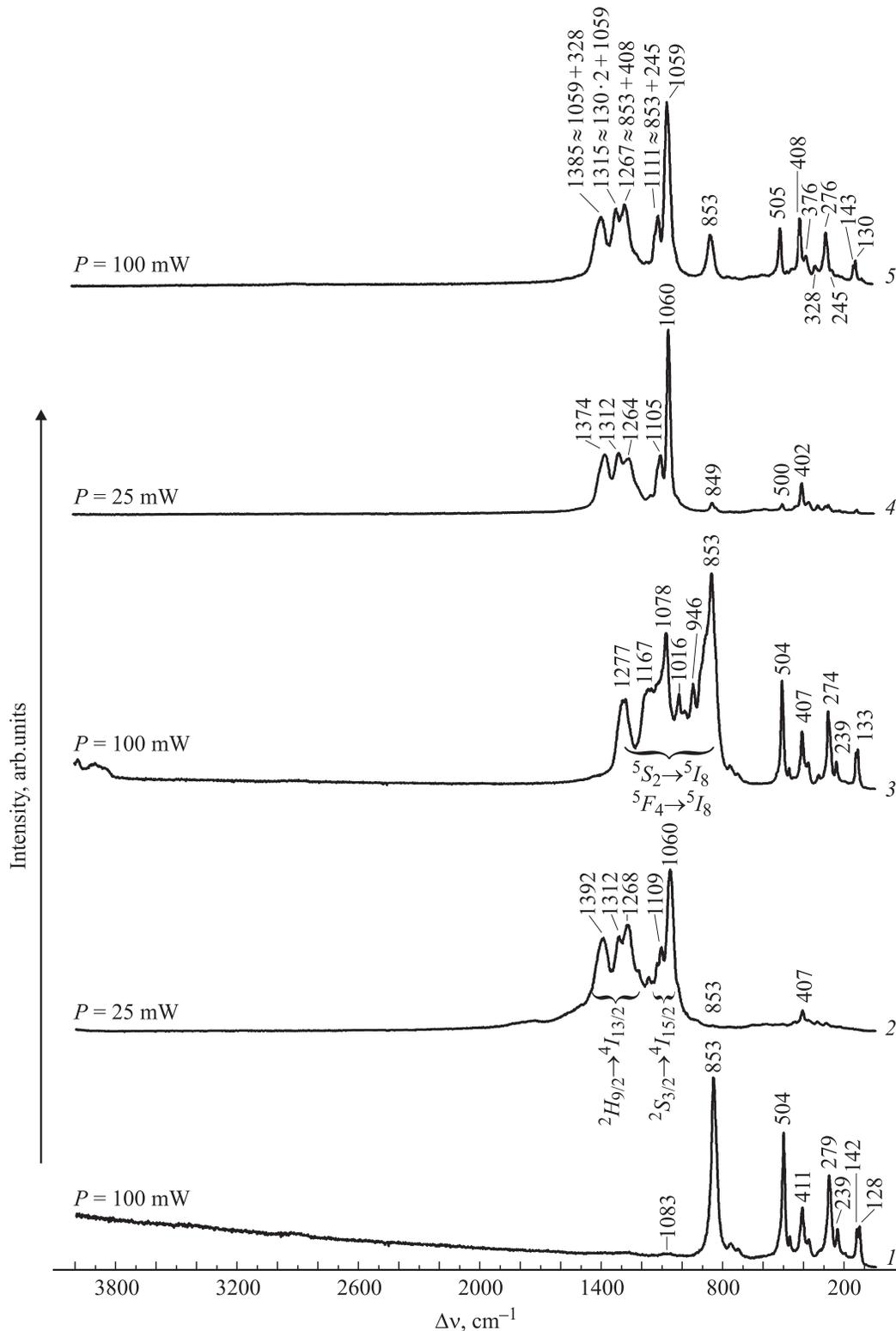


Рис. 4. КР-спектры  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  при  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ . 1 — Yb, 2 — Er, 3 — Ho, 4 — Gd, 5 — Y.

жена иная методика. В соответствии с этой методикой весь спектр колебаний дискретного цикла разделяется на три области. Первая,  $1100\text{--}990 \text{ cm}^{-1}$ , соответствует колебаниям растягивающих связи  $\text{Ge}\text{--}\text{O}(\text{Ge})$ ;

вторая,  $810\text{--}790 \text{ cm}^{-1}$ , — колебаниям растягивающих связи  $\text{Ge}\text{--}\text{O}^-$ ; третья,  $620\text{--}540 \text{ cm}^{-1}$  — область кольцевых колебаний, соответствующая изгибанию связей  $\text{O}^- \text{--}\text{Ge}\text{--}\text{O}^-$  и  $(\text{Ge})\text{O}\text{--}\text{Ge}\text{--}\text{O}(\text{Ge})$ . В случае двух первых

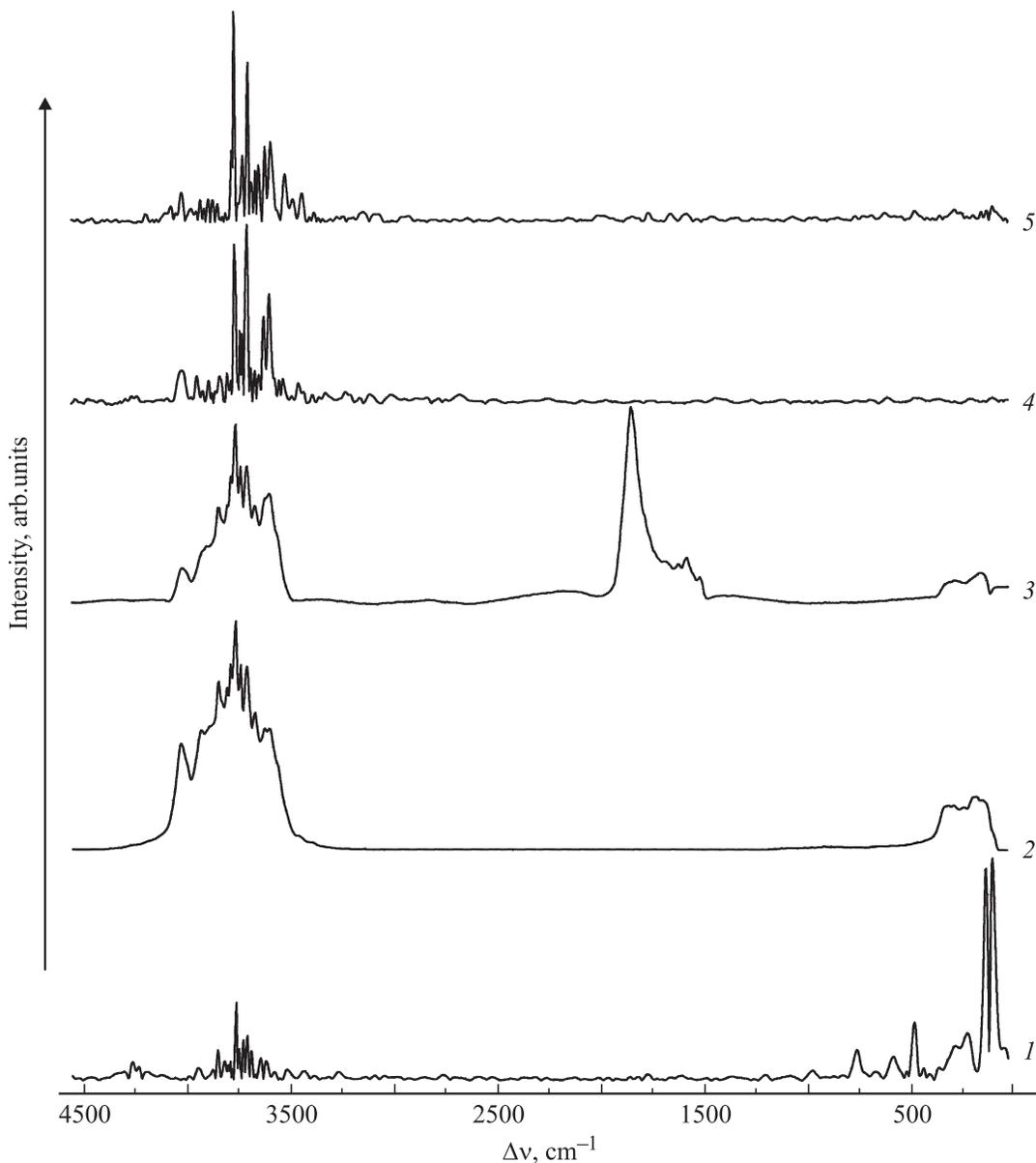


Рис. 5. КР-спектры  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  при  $\lambda = 976 \text{ nm}$ . 1 — Yb, 2 — Er, 3 — Ho, 4 — Gd, 5 — Y.

колебаний угол связи практически не меняется. В связи с изложенным выше приводим только эмпирическую интерпретацию.

ИК-спектры исследованных соединений отличаются незначительно (рис. 3). Для рассматриваемых  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  (рис. 3) валентные колебания более коротких связей  $\text{Ge}-\text{O}(2)-1.72 \text{ \AA}$  — локализованы выше области колебаний связей  $\text{Ge}-\text{O}(1)-1.80 \text{ \AA}$ . Таким образом, колебание  $\nu_s$   $\text{Ge}-\text{O}(2)$  проявляется при  $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s$   $\text{Ge}-\text{O}(1)$  — при  $848 \text{ cm}^{-1}$ . Интенсивное поглощение в спектральном диапазоне  $800-720 \text{ cm}^{-1}$  связано, вероятно, с асимметричными колебаниями указанных выше связей. По данным [18], частота колебаний  $\nu_{as}$  группы  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$  составляет  $781 \text{ cm}^{-1}$ , а  $\delta$  групп  $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$  —  $525 \text{ cm}^{-1}$ . Поглощение при

$446-406 \text{ cm}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями  $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ -связей в тетраэдрах.

Фактор-групповой анализ для „идеальных“ четырехчленных колец ( $D_{4h}$ ) показывает, что только одна интенсивная полоса с симметрией  $A_{2u}$ , характеризующая структуру кольца, должна появиться в ИК-спектрах при  $560-540 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Понижение симметрии тетрагерманатного кольца вызывает расщепление этой полосы на две —  $556$  и  $539 \text{ cm}^{-1}$  [5]. Две наблюдаемые полосы  $540$  и  $506 \text{ cm}^{-1}$ , так называемые полосы кольца (ring band, ring vibration), соответствуют деформационным движениям кольца, связанным со смещением в нем кислородных атомов [19]. Положение „полос кольца“ в диапазоне  $540-506 \text{ cm}^{-1}$  практически не зависит от типа Ln.

КР-спектры (рис. 4) для соединений с Y, Gd и Er подобны. Они находятся в хорошем согласии с данными для ИК-спектров. Обращают на себя внимание две особенности: наличие составных частот в образцах с Y, Gd, Ho, Er и возникновение люминесценции в образцах с Ho, Er. При использовании  $\text{Ar}^+$ -лазера ( $E = 19436 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) в  $\text{Er}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  наблюдается люминесценция, обусловленная переходами  ${}^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^2H_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{13/2}$ , усиливающая весь КР-спектр излучения первого порядка. При мощности лазера  $P > 30 \text{ mW}$  интенсивность линий КР превышает возможности регистрационного тракта спектрометра. Хотя энергия аргонового лазера недостаточна для возбуждения в  $\text{Gd}^{3+}$  перехода  ${}^8S_{7/2} \Rightarrow {}^6P_{7/2}$  с  $\Delta E \sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ , однако и в этом образце в КР-спектре обнаружено значительное усиление излучения первого порядка.

В образце с  $\text{Ho}^{3+}$  проявляется люминесценция, обусловленная переходами  ${}^5S_2 \Rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \Rightarrow {}^5I_8$ . Если исключить люминесцентную составляющую, то вследствие близости строения (табл. 2) КР-спектры соединений с Y, Gd, Ho, Er сохраняют некоторое подобие. Этого нельзя сказать об образце с Yb, ибо в нем наблюдается подавление линии  $1083 \text{ cm}^{-1}$ . Оно может быть связано с отмеченным выше понижением степеней свободных колебаний, растягивающих связи Ge–O(Ge) из-за тесного контакта атомов O(2) в плоскости *ab*. Обращает на себя внимание также отсутствие в этом соединении составных частот.

КР-спектры при использовании ИК-лазера ( $E = 10246 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 976 \text{ nm}$ ) кардинально отличаются от рассмотренных выше (рис. 5). Для всех соединений характерно существование широкой полосы сдвига в диапазоне от  $3500$  до  $4200 \text{ cm}^{-1}$ . Полоса состоит из большого числа дискретных линий с шириной  $5\text{--}8 \text{ cm}^{-1}$ , которые можно рассматривать в качестве гармоник от полносимметричных колебаний. Однако детальное их отнесение в настоящее время вызывает затруднение. Следует отметить, что данная полоса частот сдвига практически точно совпадает с положением термина  ${}^4I_{13/2}$  в  $\text{Er}^{3+}$  и вызывает люминесценцию  ${}^4I_{13/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Таким образом, в  $\text{Er}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$  возбуждаемое монохроматическое излучение с  $\lambda = 976 \text{ nm}$  преобразуется и усиливается в спектральном диапазоне от  $1500$  до  $1600 \text{ nm}$  с максимумом при  $1540 \text{ nm}$ . Этот процесс (хотя и менее выраженный характерен для всех исследованных соединений).

#### 4. Заключение

В настоящей работе сделана попытка обратить внимание на появление первых представителей нового класса слоистых соединений  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ , ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) и продемонстрированы некоторые их оптические свойства. Ясно, что необычность строения этих соединений (наличие двумерных слоев из тетрациклов  $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$  и „тяжелых“ катионов) предопределяет весь спектр их

свойств. Одним из важнейших моментов, определяющих направленность в области синтеза новых соединений и их дальнейшее практическое применение, а также интерпретацию свойств, следует считать развитие аппарата теоретико-группового описания и экспериментального изучения механизмов колебательных процессов в подобных системах.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН и ЦКП „Спектроскопия и анализ органических соединений“ ИОС УрО РАН за помощь и техническую поддержку при проведении оптических исследований.

#### Список литературы

- [1] Т.Т. Басиев. ФТТ **47**, 1354 (2005).
- [2] Т.Т. Басиев, В.В. Осико. Успехи химии **75**, 939 (2006).
- [3] A. Durif. Solid State Sci. **7**, 760 (2005).
- [4] M. Handke, M. Sitarz, W. Mozgawa. J. Mol. Struct. **450**, 229 (1998).
- [5] M. Sitarz, M. Handke, H.H. Otto. Vibrational Spectroscopy **29**, 45 (2002).
- [6] А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, Л. (1968). 347 с.
- [7] I. Tordjman, C. Martin, A. Durif. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **90**, 293 (1967).
- [8] C. Cavero-Gherssi, A. Durif. J. Appl. Cryst. **8**, 562 (1975).
- [9] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. Acta Cryst. C **39**, 811 (1983).
- [10] M.T. Averbuch-Pouchot. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **33**, 15 (1996).
- [11] В.Г. Зубков, А.П. Тютюник, И.Ф. Бергер и др. ЖНХ **48**, 2074 (2003).
- [12] B.V. Slobodin, L.L. Surat, V.G. Zubkov et al. Phys. Rev. B **72**, 155 205 (2005).
- [13] C. Tavoit-Gueho, P. Leone, P. Palvadeau, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **143**, 145 (1999).
- [14] H. Yamane, R. Tanimura, T. Yamada et al. J. Solid State Chem. **179**, 289 (2006).
- [15] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos Natl. Lab. Report LAUR № 86-748 (2004). 223 p.
- [16] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [17] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, I. Galuskina. J. Mol. Struct. **55**, 357 (2000).
- [18] H.P. Ma, S.Q. Xu, Z.H. Jtang. J. Chin. Ceram. Soc. **32**, 1433 (2004).
- [19] J. Choisnet, A. Deschanvres, P. Tarte. Spectrochim. Acta. **31A**, 1023 (1975).