

Спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

В. Г. Яковлев¹, В. В. Михайлин^{1,a}, А. Ю. Романенко^{1,b}, О. М. Басович², Е. Г. Хайкина²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Байкальский институт природопользования СО РАН. Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6.

E-mail: ^amikh@opts.phys.msu.ru, ^balxrom@mail.ru

Статья поступила 15.05.2009, подписана в печать 10.06.2009.

Исследованы люминесцентные свойства $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) при лазерном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм). Показано, что при замещении La^{3+} на Eu^{3+} симметрия центров свечения остается неизменной. По данным рентгенофазового анализа (РФА), все образцы обладают шеелитоподобной структурой, и характер изменения объемов их элементарных ячеек указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов. Установлено, что с ростом концентрации европия в $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ интенсивность люминесценции возрастает и максимальна при $x = 0.9$.

Ключевые слова: люминесценция, спектроскопия, сложнооксидные соединения молибдена, рентгенография.
УДК: 535.37:546.57.654.661.776. PACS: 78.55.Hx.

Введение

Люминесцентные свойства молибдатов и вольфраматов редкоземельных элементов привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания на их основе высокоэффективных ярких люминофоров [1]. Как известно, спектральные характеристики соединений определяются химическим составом и типом кристаллической структуры. Так, для шеелитовых тетрагональных двойных молибдатов состава $MR(\text{MoO}_4)_2$, активированных европием, спектральное распределение интенсивностей люминесценции обусловлено в основном переходами Eu^{3+} [2] при 613 и 616 нм, что представляет интерес для получения люминофоров с высокой цветопередачей [3]. Кроме того, возможность варьирования катионного состава кристаллической решетки таких соединений позволяет создавать люминофоры со свечением в широкой области длин волн [4].

В настоящей работе изучены спектры люминесценции шеелитоподобных твердых растворов $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) при лазерном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм). Центрами свечения во всех фазах служили ионы Eu^{3+} , обладающие интенсивной красной люминесценцией.

1. Экспериментальная часть

$\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) получали из смесей предварительно синтезированных средних молибдатов серебра и лантаноидов отжигом образцов при температурах 500–750 °C в течение 100 ч, концентрационные составы $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) — прокаливанием соответствующих двойных молибдатов, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях (750 °C, 50 ч).

Молибдат серебра синтезировали нагреванием смеси AgNO_3 и MoO_3 (все х.ч.) состава 2:1 при 300–450 °C (50 ч), $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ — многостадийным 80-часовым отжигом стехиометрических количеств Ln_2O_3 (содержа-

жение основного вещества не менее 99.95%) и MoO_3 при 500–800 °C. Во всех случаях для лучшей гомогенизации через каждые 8–10 ч термической обработки препараты перетирали.

Фазовый состав продуктов твердофазного взаимодействия контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, вторичный монохроматор, шаг сканирования 0.01–0.02 °, экспозиция 10–20 с в каждой точке). Первичную обработку рентгенограмм проводили с помощью программы PROFAN из пакета программ CSD. Метрики элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов.

Спектры люминесценции исследуемых кристаллов регистрировали с помощью монохроматора СДЛ-1, имеющего набор сменных дифракционных решеток. Люминесцентное излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-136. В качестве источника возбуждающего излучения использовался азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм). Перед входной щелью монохроматора размещались сменные отсекающие фильтры, которые необходимы для исключения высших порядков дифракции. Входная и выходная щели монохроматора и напряжение на ФЭУ подбирались таким образом, чтобы можно было записать весь спектр люминесценции образца в области 520–720 нм и добиться его наилучшего разрешения. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для измерения спектров возбуждения люминесценции и концентрационной зависимости использовались кварцевые призменные монохроматоры VSU-1 с рабочей областью 200–2000 нм и ЗМР-3 (рабочая область 200–2500 нм). Сканирование производилось первичным монохроматором VSU-1, а длина волны, на которой изучался спектр возбуждения люминесценции образца, фиксировалась вторичным монохроматором ЗМР-3. Фотоприемниками излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 и ФЭУ-106. В качестве источника излучения

применялась ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСЛ-1000, которая дает интенсивный непрерывный спектр свечения от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Интегральную интенсивность люминесценции измеряли для всех структур при одинаковых условиях эксперимента: фиксировалось одно значение ширины щели, значение напряжение на ФЭУ. Сигнал люминесценции записывался с центром в полосе 616 нм, являющейся наиболее яркой из всех измеренных.

2. Результаты и их обсуждение

В работах [5, 6] порошковые AgLn(MoO₄)₂ (Ln = La-Lu, Y) проиндцированы в предположении изоструктурности минералу шеелиту CaWO₄ (тетрагональная сингония, пространственная группа $I\bar{4}_1/a$). Позже были выращены пригодные для рентгеноструктурных исследований монокристаллы AgSm(MoO₄)₂ и AgYb(MoO₄)₂, установлено строение этих фаз и показано, что оно близко шеелиту и также характеризуется статистическим распределением катионов Ag⁺ и Ln³⁺, но истинная пространственная группа $I\bar{4}$ [7]. На основании данных работы [7] в работе [8] методом Ритвельда в пространственной группе $I\bar{4}$ уточнена кристаллическая структура остальных членов ряда AgLn(MoO₄)₂. При этом полученные метрики элементарных ячеек двойных молибдатов Ag-Ln удовлетворительно согласовывались с опубликованными в работах [5, 6]. Кристаллографические характеристики синтезированных нами AgLa(MoO₄)₂ и AgEu(MoO₄)₂ близки к приводимым в [5, 6, 8].

По данным РФА, в системе AgLa(MoO₄)₂–AgEu(MoO₄)₂ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Зависимость объемов элементарных ячеек AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ от концентрации активатора (Eu³⁺) представлена на рис. 1.

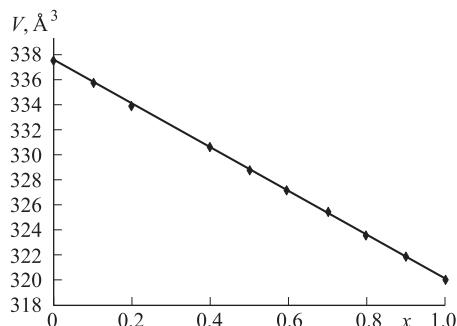


Рис. 1. Зависимость объемов элементарных ячеек твердых растворов AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ от содержания активатора Eu³⁺

2.1. Спектры люминесценции молибдатов AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂

Спектры люминесценции AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1.0) при возбуждении азотным лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм), измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 2.

Центральными свечениями во всех фазах служили ионы Eu³⁺, обладающие интенсивной красной люминесценцией. Во всех спектрах явно выделяются три полосы,

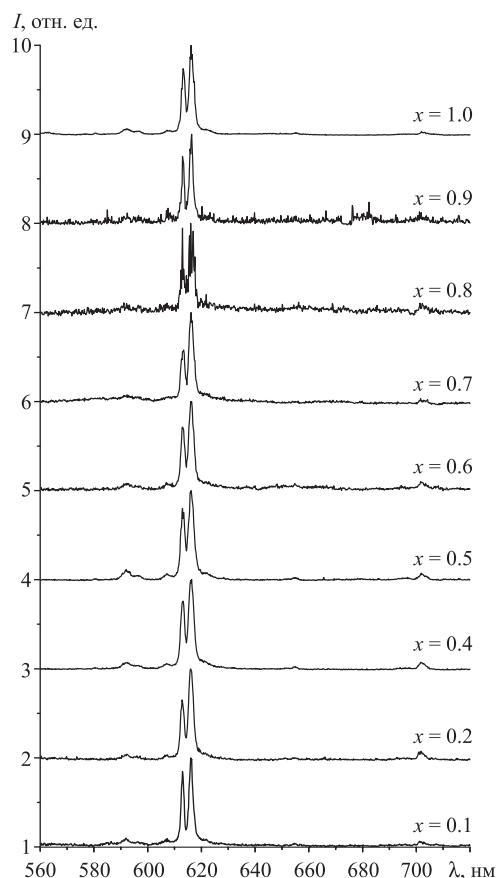


Рис. 2. Спектры люминесценции молибдатов AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ для различных значений x ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм)

характерные для переходов в 4f-конфигурации иона Eu³⁺ с возбужденного метастабильного состояния 5D_0 на компоненты мультиплетов 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$): 588–600 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 604–630 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 699–706 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Еще две полосы: 579–581 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) и 652–657 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) проявляются слабо. В полосах свечения Eu³⁺ тонкая структура также слабо проявляется. Наибольшей интенсивностью сопровождается электродипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом при ~ 616 нм. Свечение, связанное с сильно запрещенным правилами отбора переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, имеет низкую интенсивность, что указывает на высокую симметрию окружения ионов европия Eu³⁺ в этих образцах.

Как видно из рис. 2, положение и число штарковских линий, а также взаимное отношение их интенсивностей в полосах свечения европия существенно не меняются для различных составов. Это означает, что при замещении La³⁺ на Eu³⁺ в молибдатах AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1.0) симметрия центров свечения остается практически неизменной.

2.2. Возбуждение люминесценции молибдатов состава AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂

В работе были получены спектры возбуждения для группы образцов из непрерывного ряда твердых растворов AgLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$,

0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 и 1.0). Спектры возбуждения $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ показаны на рис. 3.

При энергиях возбуждения в области 2.2–3.5 эВ спектры имеют одинаковую форму и типичны для $f-f$ -переходов в ионе Eu^{3+} . При увеличении концентрации Eu наблюдается уширение линий, связанное с увеличением взаимодействия между атомами активатора. Для энергий возбуждения больше 3.5 эВ в спектрах образцов наблюдается подъем, что может быть связано с поглощением основной матрицы молибдатов.

2.3. Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции

На рис. 4 представлена зависимость нормированной на концентрацию Eu интенсивности люминесценции твердых растворов $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1). Измерения проведены с центром в полосе 616 нм.

Состав $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ с $x = 0.9$ является самым ярким люминофором из представленной серии. При $x = 1.0$ интенсивность люминесценции падает в 2 раза по сравнению с $x = 0.9$.

Таким образом, в данной серии образцов концентрационное тушение слабо выражено, а процесс уменьшения интенсивности люминесценции имеет пороговый характер.

2.4. Времена затухания люминесценции

Получена зависимость времени затухания люминесценции европия от концентрации твердого раствора $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$. Как видно из рис. 5, времена жизни возбужденного состояния 5D_0 (Eu^{3+}) лежат в области от 180 до 380 мкс. Начиная с $x = 0.4$ наблюдается уменьшение времени жизни; со значениями концентрации $x = 0.9$ время жизни увеличивается, что коррелирует с особенностью в спектре интегральной зависимости интенсивности люминесценции.

Заключение

В настоящей работе изучены люминесцентные свойства молибдатов $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1.0) с шеелитоподобной структурой. Свечение происходило благодаря оптическим переходам в конфигурации $4f$ иона Eu^{3+} . Наиболее яркое свечение отмечено в полосе электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Показано, что при замещении La^{3+} на Eu^{3+} в исследованных молибдатах симметрия центров свечения остается практически неизменной.

Определена область энергии возбуждения 2.2–3.5 эВ, в пределах которой спектры возбуждения имеют одинаковую форму. Линии этого спектра связаны с $f-f$ -переходами в ионе Eu^{3+} . При энергии возбуждения больше 3.5 эВ наблюдается поглощение основной матрицы молибдатов.

Изучено влияние концентрации активатора на яркость люминесценции в твердых растворах $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1.0). Тушение практически не наблюдается до высоких концентраций активатора. Состав $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ с $x = 0.9$ является самым ярким люминофором из представленной серии.

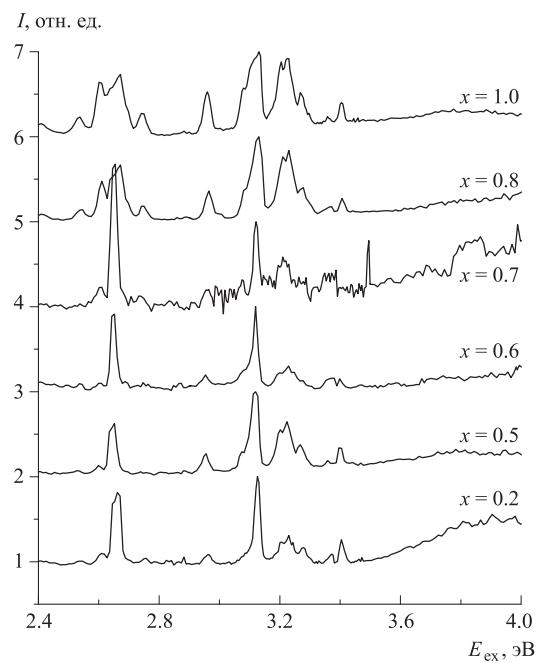


Рис. 3. Спектры возбуждения молибдатов $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ для различных значений x ($\lambda_{\text{lum}} = 616$ нм)

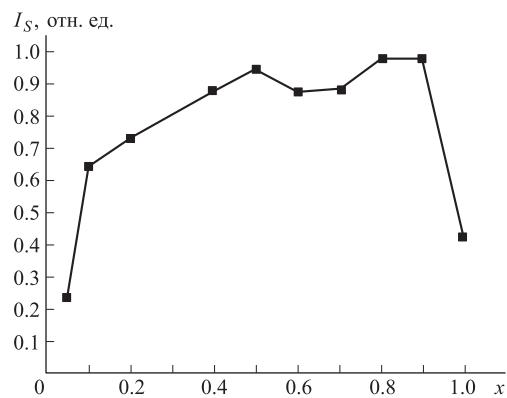


Рис. 4. Зависимость нормированной на концентрацию Eu интегральной интенсивности люминесценции $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ при 616 нм от концентрации Eu^{3+}

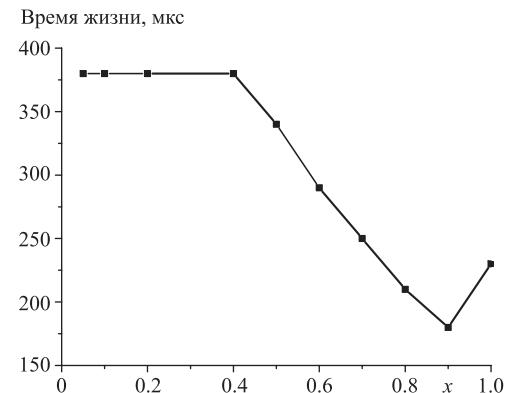


Рис. 5. Зависимость времени жизни возбужденного состояния 5D_0 в $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ от концентрации Eu^{3+}

Получена зависимость времени затухания от концентрации твердого раствора $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$.

Корреляция в спектрах зависимости интенсивности свечения и времени его затухания в точке $x = 0.9$ предполагает наличие процесса, связанного с началом образования катионной подрешетки европия.

Авторы выражают благодарность Д. А. Спасскому за помощь в проведении экспериментальных исследований, а также В. А. Смирнову за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-02-01388-а).

Список литературы

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М., 1975.
2. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М., 1974.
3. Заушицын А.В., Михайллин В.В., Романенко А.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2005. **41**, № 7. С. 871.
4. Васильев А.Н., Михайллин В.В. Введение в спектроскопию твердого тела. М., 1987.
5. Голуб А.М., Перепелица А.П., Слободянник Н.С., Попель П.П. // Журн. неорган. химии. 1976. **21**, № 4. С. 1142.
6. Перепелица А.П., Артеменко М.В., Ищенко В.Н. // Журн. неорган. химии. 1983. **28**, № 8. С. 1981.
7. Rath M., Müller-Buschbaum Hk. // J. Alloys and Compounds. 1993. **198**. Р. 193.
8. Taira N., Hinatsu Y. // J. Mater. Chem. 2002. **12**. Р. 148.

Spectral-luminescent properties of the $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ solid solutions

V. G. Yakovlev¹, V. V. Mikhailin^{1,a}, R. A. Romanenko^{1,b}, O. M. Basovich², E. G. Khaikina²

¹Department of Optics and Spectroscopy, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 Sakhyanova str., Ulan-Ude 670047, Russia.

E-mail: ^amikh@opts.phys.msu.ru, ^balxrom@mail.ru.

Luminescent properties of the $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) under laser excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ nm) were investigated. We show that luminescence centers does not change when La^{3+} is replaced by Eu^{3+} . In accordance with the X-ray diffraction data the studied compounds have scheelite-like structure and character of their unit cells volume changes indicates the continuous series of solid solutions exist. It is found the luminescence intensity in $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ increases with increasing Eu concentration and reaches its maxima at $x_{\text{max}} = 0.9$.

Keywords: luminescence, spectroscopy, complex molybdenum oxides, X-ray diffraction.

PACS: 78.55.Hx.

Received 15 May 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2009).

Сведения об авторах

1. Яковлев Вадим Гаврильевич — стажер; тел.: (495) 939-29-91, e-mail: vadim1437@mail.ru.
2. Михайллин Виталий Васильевич — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-29-91, e-mail: mikh@opts.phys.msu.ru.
3. Романенко Александр Юрьевич — к.ф.-м.н., науч. сотр.; тел.: (495) 939-29-91, e-mail: alxrom@mail.ru.
4. Басович Ольга Михайловна — канд. хим. наук, науч. сотр. Байкальского института природопользования СО РАН; тел.: (3012) 43-33-62, e-mail: obasovich@binm.bscnet.ru, ekha@binm.bscnet.ru.
5. Хайкина Елена Григорьевна — докт. хим. наук, ст. науч. сотр. Байкальского института природопользования СО РАН; тел.: (3012) 43-33-62, e-mail: egkha@mail.ru, ekha@binm.bscnet.ru.