

## Спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$

В. Г. Яковлев<sup>1,a</sup>, В. В. Михайлин<sup>1</sup>, А. Ю. Романенко<sup>1</sup>, О. М. Басович<sup>2</sup>, Е. Г. Хайкина<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН. Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6.  
E-mail: <sup>a</sup>vadim1437@mail.ru

Статья поступила 21.04.2010, подписана в печать 27.04.2010

Исследованы люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) при лазерном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$  нм). Установлено, что состав, содержащий 50 ат.%  $\text{Eu}^{3+}$ , является самым ярким из представленной серии люминофором и имеет наиболее высокий квантовый выход.

*Ключевые слова:* люминесценция, спектроскопия, сложноокисные соединения молибдена, рентгенография.  
УДК: 535.37:546.57.654.661.776. PACS: 78.55.Nx.

### Введение

Тройные молибдаты состава  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуют обширную изоструктурную серию соединений, область существования которых с увеличением ионного радиуса  $M^+$  смещается в сторону крупных редкоземельных элементов и включает в случае калия фазы с Nd–Lu, Y, таллия — Ce–Eu, рубидия — La–Eu [1]. Соединения получены по керамической технологии, определены их термические и кристаллографические характеристики [2–5]. Особенности строения данной группы молибдатов установлены по порошковым данным методом Ритвельда (моноклинная сингония, пр. гр.  $C/2c$ ,  $Z = 4$ ) [6]. Показано, что характерной особенностью структуры  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  являются ажурные слои, образованные восьмивершинниками  $\text{LnO}_8$  и присоединенными к ним через общие вершины тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ . Связь между соседними слоями осуществляется посредством десятивершинников  $\text{MO}_{10}$  и октаэдров  $\text{LiO}_6$ . Рассматриваемые фазы принадлежат к структурному типу  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  [7], в котором наряду с двойными молибдатами  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  кристаллизуются также тройные молибдаты  $\text{LiMBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, Rb, Tl}$ ) [8],  $\text{CuKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Ho}$ ) [9, 10] и  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$  ( $\text{Ln} = \text{La–Lu, Y}$ ) [11]. Последние представляют интерес как возможные активные материалы для оптических квантовых генераторов [12].

Внедрение в кристаллическую решетку подобного рода тройных молибдатов различных люминесцентных активаторов позволяет получать люминофоры в рамках одного структурного типа [13, 14]. Кроме того, в таких тройных молибдатах с различными редкоземельными элементами можно путем комбинации состава осуществлять сдвиг или преобразование спектра люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ), что имеет важное значение при использовании люминофоров в устройствах информатики [15].

Наличие синтезированной нами большой изоструктурной серии соединений  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  дает возможность получать твердые растворы с изовалентным замещением катиона матрицы ионом активатора во всем концентрационном интервале и тем самым опреде-

лять их оптимальное соотношение с целью повышения эффективности излучателя. Изучение люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$  показало, что максимум интенсивности свечения наблюдается при концентрации неодима 5 ат.%. При этом максимальная интенсивность люминесценции  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4\text{–Nd}^{3+}$  в 2.5 раза превышала интенсивность свечения иттрий-алюминиевого граната [4].

В настоящей работе исследованы люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ .

### 1. Экспериментальная часть

Тройные молибдаты  $\text{LiRbLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu}$ ), как и концентрационные серии  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ , готовили из  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{LiRbMoO}_4$ , тщательно гомогенизированные смеси которых, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях, прокаливали в течение 60 ч при температурах 500–550 °С. Исходные  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  синтезировали многоступенчатым отжигом смесей оксидов РЗЭ (содержание основного вещества не менее 99.95%) и  $\text{MoO}_3$  («х. ч.») при 500–800 °С в течение 80 ч,  $\text{LiRbMoO}_4$  получали из предварительно синтезированных молибдатов лития и рубидия при 550–600 °С в течение 40–50 ч, молибдаты щелочных металлов — из соответствующих карбонатов и  $\text{MoO}_3$  (все «х. ч.») при 500–600 °С в течение 30 ч. Во всех случаях через каждые 8–10 ч отжига образцы перетирались.

Фазовый состав продуктов твердофазного взаимодействия контролировали рентгенографически (высоко-разрешающая камера-монокроматор G670,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение).

Для получения спектров люминесценции и возбуждения исследуемых образцов использовались кварцевые призмные 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. Кроме того, исследование спектра люминесценции образца  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  с  $x=1$  осуществлялось на установке отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ с использованием спектрографа LOT-Oriel MS-257. В качестве возбуждающего излучения применялось лазерное возбуждение ( $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$  нм) и возбуждение ксеноновой лампой (150 Вт) в УФ области. Использовались фильтр БС-8 и дифракционная решетка с разрешением 2400 штр/мм. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Концентрационная зависимость и зависимость времени жизни электрона в возбужденном состоянии от концентрации европия получены на спектрометре СДЛ-1, имеющем 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). Измерения осуществлялись при комнатной температуре.

**2. Результаты и их обсуждение**

По данным РФА, в системе  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4 - \text{LiRbEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Для изучения люминесцентных свойств использовали образцы составов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  с  $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ .

**2.1. Спектры люминесценции молибдатов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$**

Центрами свечения в исследованных фазах являлись ионы  $\text{Eu}^{3+}$  [15], обладающие интенсивной красной люминесценцией. Во всех спектрах выделяются пять

полос, характерных для переходов в  $4f$ -конфигурации иона  $\text{Eu}^{3+}$  с возбужденного метастабильного состояния  $^5D_0$  на компоненты мультиплетов  $^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ). Так как положение и число штарковских линий, а также взаимное отношение их интенсивностей в полосах свечения европия слабо зависят от концентрации активатора (что подтверждает выводы РФА о существовании твердых растворов), на рис. 1 в качестве примера представлен спектр свечения  $\text{LiRbLaEu}(\text{MoO}_4)_4$ , а в таблице приведены длины волн составляющих спектров  $\text{Eu}^{3+}$  в образце этого состава.

**Длины волн (нм) составляющих спектров  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{LiRbLaEu}(\text{MoO}_4)_4$ \***

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
579.5	591.1	607.9	650.9	691.4
	595.0	612.3	653.3	694.7
		614.4	654.0	700.0
		615.7		701.5
		623.0		702.5
				704.4

\* Ошибка  $\pm 0.1$  нм.

Наибольший интерес при изучении структуры люминесцентных материалов представляет переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  конфигурации  $4f$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Тот факт, что у всех составов твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  в области этого перехода присутствует лишь одна линия свечения, свидетельствует об одной позиции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в элементарной ячейке. Это согласуется с результатами структурных исследований тройных молибдатов семейства  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  [6, 8]. В отличие от них в спектрах люминесценции группы соединений  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8 - \text{Eu}^{3+}$  на данном переходе зафиксированы две полосы, что обусловлено более сложным характером распределения

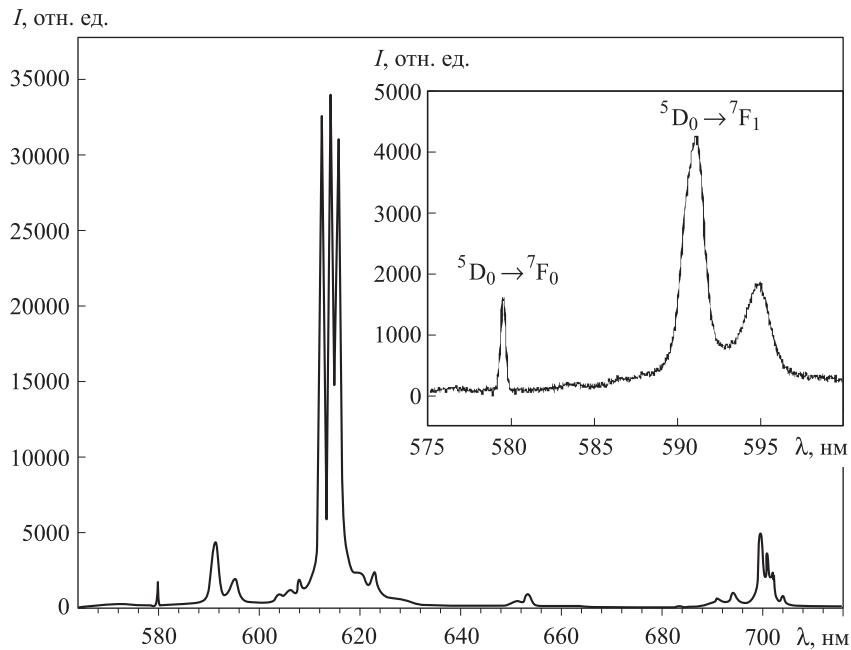


Рис. 1. Спектр люминесценции  $\text{LiRbLaEu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$  нм)

катионов в структурах этих тройных молибдатов:  $\text{Li}(\text{Ba}, \text{Ln})(\text{Ln}, \text{Ba}, \text{Li})_2(\text{MoO}_4)_4$  [12].

## 2.2. Возбуждение люминесценции молибдатов состава $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$

В ходе работы были сняты спектры возбуждения для группы образцов из непрерывного ряда твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.02; 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0$ ). Спектры возбуждения  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  показаны на рис. 2.

При возбуждении излучением в области энергий  $E_{\text{ex}}$  от 2 до 5 эВ свечение люминесценции регистрировалось в полосе  $\sim 2.01$  эВ, соответствующей переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Спектры возбуждения в области  $E_{\text{ex}} = 2 \div 3.5$  эВ состоят из линий  $f-f$ -переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$ . В этом диапазоне положение основных линий спектров всех структур в пределах ошибки эксперимента (0.01 эВ) совпадает. Свечение в данной области происходит благодаря прямому возбуждению центров свечения. Резко различается при этом величина интенсивности полосы при 3.1 эВ.

При  $E_{\text{ex}} > 3.5$  эВ наблюдается широкая полоса с максимумом при 4 эВ, которая связана с передачей электронных возбуждений от основной решетки к европию. Начало подъема в спектре  $\sim 3.5$  эВ уже не связано с внутрицентровым возбуждением европия и с увеличением концентрации европия сдвигается в сторону меньших энергий от 3.6 до 3.45 эВ. Интенсивность полосы возбуждения в области собственного поглощения молибдатов (3.5–5 эВ) изменяется от образца к образцу. Это отображает внутренние процессы, происходящие в матрице кристалла. В этой области возможны также и экситонные переходы (отдельные резкие линии). Свечение в области  $> 3.6$  эВ требует более детального исследования в широком спектральном диапазоне.

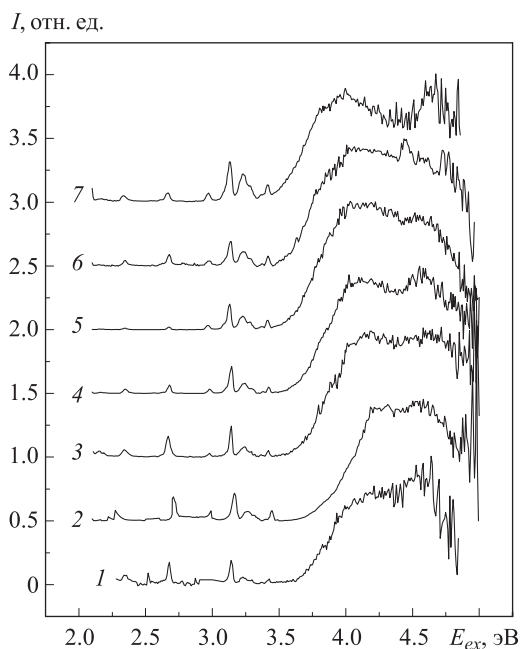


Рис. 2. Спектры возбуждения молибдатов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ :  $x = 0.02$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), 1.5 (6) и 2.0 (7);  $\lambda_{\text{lum}} = 618$  нм

## 2.3. Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$

На рис. 3 представлена зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ . Измерения проведены с центром в полосе 616 нм. Как видно, при малой концентрации активатора (до  $x = 0.05$ ) интегральная интенсивность меняется слабо, затем с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается вплоть до значения  $x = 1$  (50 ат.%). В образцах с  $x = 1.5$  и 2 (75% и 100%  $\text{Eu}^{3+}$ ) интенсивность люминесценции уменьшается в 3 и 6 раз соответственно. Таким образом, состав с  $x = 1$  (50 ат.%  $\text{Eu}^{3+}$ ) является самым ярким из изученной серии люминоформ и имеет наиболее высокий квантовый выход. Время жизни возбужденного состояния при комнатной температуре для него составляет 400 мкс (рис. 4).

Отметим, что концентрационное тушение люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  невелико. Это позволяет при создании красных люминофоров и активных сред лазеров на основе данных материалов изменять концентрацию европия в достаточно широких пределах, сохраняя высокую эффективность люминесценции. Кроме того, изученные фазы обладают высокой цветопередачей. В основном диапазоне светятся три узкие полосы при  $\sim 612, 614$  и 616 нм, представляющие яркий красный монохромный цвет (рис. 1), что удобно при создании экранных люминофоров, обладающих высокой контрастностью цветов. Также эти соединения имеют устойчивую матрицу для получения изоструктурных люминофоров с требуемыми параметрами.

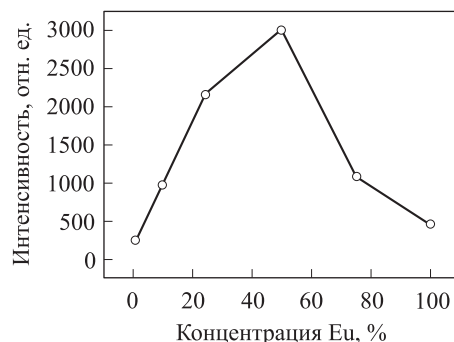


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  при  $\lambda = 616$  нм от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$

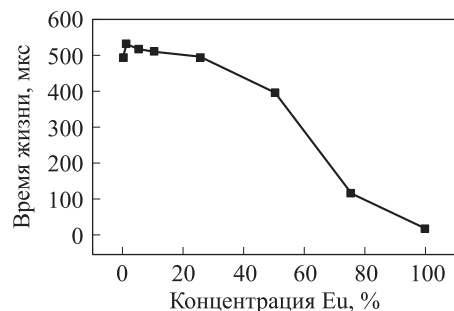


Рис. 4. Зависимость времени жизни возбужденного состояния  ${}^5D_0$  в  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  от концентрации европия

#### 2.4. Времена затухания люминесценции

Получена зависимость времени затухания люминесценции европия от концентрации европия в твердом растворе  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ). Как видно (рис. 4), времена жизни возбужденного состояния  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) лежат в области от 19 до 538 мкс. С увеличением концентрации европия время затухания постепенно уменьшается.

#### Заключение

Изучены люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ). Свечение происходит благодаря оптическим переходам в  $4f$ -конфигурации иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее яркое свечение отмечено в полосе электродиопольного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

При замещении  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  симметрия центров свечения остается неизменной, что подтверждает сделанные на основании РФА выводы о существовании в системе  $\text{LiRbLa}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--LiRbEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  непрерывного ряда твердых растворов.

Обнаружение в области перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  лишь одной линии свечения, свидетельствующей об одной позиции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в элементарной ячейке, согласуется с результатами структурных исследований тройных молибдатов семейства  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ .

Определена область энергии возбуждения 2.1–3.5 эВ, в пределах которой спектры возбуждения имеют сходный вид. Линии этого спектра связаны с  $f\text{--}f$ -переходами в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . При  $E_{\text{ex}} > 3.5$  эВ наблюдается поглощение основной матрицы молибдатов.

Изучено влияние концентрации активатора на яркость люминесценции  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ). Состав  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  с  $x = 1$  является самым ярким люминофором из представленной серии и, таким образом, имеет наиболее высокий квантовый выход при лазерном возбуждении.

Получена зависимость времени затухания люминесценции от концентрации твердого раствора

$\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ . Времена затухания люминесценции находятся в диапазоне 19–538 мкс.

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 Министерства образования и науки (ГК 02.740.11.0546).

#### Список литературы

1. Басович О.М., Хайкина Е.Г. // Журн. неорг. химии. 2006. **51**, № 7. С. 1180.
2. Мохосоев М.В., Басович О.М., Хайкина Е.Г. // Докл. АН СССР. 1991. **316**, № 1. С. 137.
3. Басович О.М., Хайкина Е.Г. // Журн. неорг. химии. 1994. **39**, № 9. С. 1419.
4. Басович О.М., Хайкина Е.Г., Васильев Е.В., Фролов А.М. // Журн. неорг. химии. 1995. **40**, № 12. С. 2047.
5. Basovich O.M., Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Tsyrenova G.D. // J. Solid State Chem. 2005. **178**, N 5. P. 1580.
6. Морозов В.А., Лазорьяк Б.И., Смирнов В.А. и др. // Журн. неорг. химии. 2001. **46**, № 6. С. 977.
7. Киселева И.И., Сирота М.И., Озеров Р.И. и др. // Кристаллография. 1979. **24**, № 6. С. 1277.
8. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. структур. химии. 1993. **34**, № 5. С. 152.
9. Szillat H., Müller-Buschbaum Hk. // Z. Naturforsch. 1994. **49**. S. 350.
10. Müller-Buschbaum Hk., Gallinat St. // Z. Naturforsch. 1995. **50**. S. 1794.
11. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. 1992. **33**, № 3. С. 126.
12. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ, 2000.
13. Кожевникова Н.М., Корсун В.П., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Люминесцентное вещество. Авт. свид. 1589751 от 01.05.90.
14. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В., Корсун В.П., Алексеев Ф.П. Люминесцентный материал. Авт. свид. 1634696 от 15.11.90.
15. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М., 1974.

#### Spectral-luminescent properties of the $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ solid solutions

V. G. Yakovlev<sup>1,a</sup>, V. V. Mikhailin<sup>1</sup>, R. A. Romanenko<sup>1</sup>, O. M. Basovich<sup>2</sup>, E. G. Khaikina<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Baikal Institute of Nature Management, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, 6 Sakh'yanova str., Ulan-Ude 670047, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>vadim1437@mail.ru.

Luminescent properties of the  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.002, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) were investigated with laser excitation ( $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$  nm). Established that the solid solution  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  with  $x = 1$  is the brightest phosphor from the current set of.

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

PACS: 78.55.Hx.

Received 21 April 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2010).

#### Сведения об авторах

1. Яковлев Вадим Гаврильевич — стажер; тел.: (495) 939-29-91, e-mail: vadim1437@mail.ru.

2. Михайлин 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 — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.; тел. (495) 939-29-91, e-mail: alxrom@mail.ru.

4. Басович Ольга Михайловна — канд. хим. наук, науч. сотр.; 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.; тел.: (3012) 43-33-62, e-mail: egkha@mail.ru, ekha@binm.bscnet.ru.