

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

С.Ю. Батуева

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Н.М. Кожевникова

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, 670047

E-mail: tsyretarova@inbox.ru

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

S.Yu. Batueva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.M. Kozhevnikova

Baikal Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences

Russia, Ulan-Ude, Sakhyanovoy str., 6, 670074

E-mail: tsyretarova@inbox.ru

Abstract. Solid solutions $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) were prepared by the solid-state method synthesis. The properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), photoluminescence (PL) and photoluminescent excitation spectra (PLE). The obtained phases of the variable composition were studied by X-ray phase analysis, differential-thermal analysis, excitation and luminescence spectra were measured.

Введение. Молибдаты одно-, двух- и редкоземельных элементов представляют интерес как источники материалов с различными ионопроводящими, сегнетоэлектрическими, электрофизическими и оптическими характеристиками. [1]. Возможность варьирования катионного состава в рамках одного структурного типа позволяет осуществить направленный синтез фаз переменного состава $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, которые изоструктурны насикону. Такое строение фаз $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ топологически идентично ромбоэдрической структуре корунда; атомы A(R) размещаются на тройных осях, MoO_4 -группы - на двойных. Вакантная часть октаэдрических и тетраэдрических пустот сливается в трехмерную сеть каналов, полости которых заполнены щелочными катионами. Необходимым условием реализации структуры насикона является размер двухи трехзарядных катионов 0,06–0,9 Å, которому удовлетворяют катионы Mg^{2+} и Sc^{3+} , Lu^{3+} а также не очень большой размер дополнительного катиона K^+ , располагающегося в пустотах каркаса [2]. Фазы переменного состава $M_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, Me – Na, K; A – двухзарядный катион, R – Gd, Y, Lu, Sc, легированные ионами Eu^{3+} , являются перспективными материалами для создания красных люминофоров [1–3].

Цель настоящей работы – изучение возможности вхождения катионов Mg, Sc, Lu в структуру фазы переменного состава $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$, которая представляет собой твердый раствор вычитания на основе структуры $KMgSc(MoO_4)_3$, определение условий синтеза и спектрально-люминесцентных свойств фазы переменного состава, легированной ионами Eu^{3+} .

Экспериментальная часть. Молибдаты $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$ были получены замещением части скандия на лутеций в фазе переменного состава $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) методом твердофазного синтеза с использованием K_2CO_3 , MgO, MoO_3 квалификации «х.ч» и

Sc₂O₃, Lu₂O₃ марки «ос.ч.» в интервале температур 450–750 °С в течение 120–250 часов. Для введения различных концентраций ионов активатора оксиды скандия и лютеция эквимолярно заменялись на оксид европия в молибдатах со структурой NASICON. Таким способом были получены образцы кристаллических фаз с концентрациями 1–6 мол. % оксида редкоземельного элемента (Eu₂O₃).

Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (Cu K_α-излучение, графитовый монохроматор)). Параметры кристаллической решетки уточняли с использованием программ «Рентген». Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД–103 фирмы MOM, скорость подъема температуры 10 град/мин, навеска 0,3–0,4 г. Спектрально-люминесцентные характеристики образцов оценены по спектрам возбуждения фотolumинесценции (ФЛ) и спектрам ФЛ измеренных в пяти повторностях на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь). Погрешность измерения составляла ± 2 нм. Спектры возбуждения регистрировали в максимуме ФЛ (616 нм). Все измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. По данным РФА полученные образцы фазы переменного состава KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃ и K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃ являются однофазными и принадлежат к структурному типу насикона (пр.гр. R $\bar{3}c$, Z=6), кристаллизуются в тригональной сингонии (рис.1). Полученные фазы изоструктурны тройному молибдату KMgIn(MoO₄)₃, рентгенограммы KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃ и K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃ индицированы в тригональной сингонии с использованием параметров элементарной ячейки монокристалла KMgIn(MoO₄)₃ [3]. Фазы переменного состава KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃ и K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃ плавятся инконгурэнтно при 1085 °С.

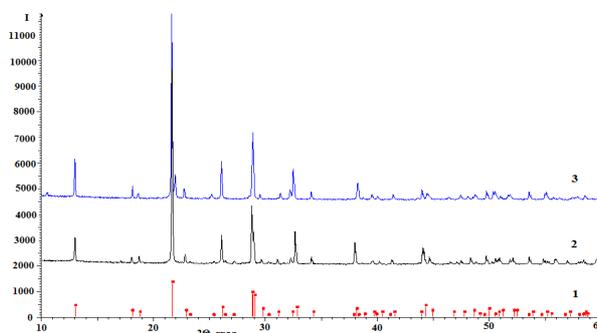


Рис. 1. Рентгенограммы 1 - KMgIn(MoO₄)₃, 2 - KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃, 3 - K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃

В спектрах возбуждения люминесценции для образцов KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃:Eu³⁺ и K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃:Eu³⁺, снятых при λ_{взб} = 616 нм (рис. 2,3 а), наблюдается набор пиков, соответствующих внутриконтинуальным переходам 4f-4f переходам иона европия ⁷F₀–⁵D₄, ⁷F₀–⁵G₂, ⁷F₀–⁵L₆, ⁷F₀–⁵D₃, ⁷F₀–⁵D₂ и ⁷F₀–⁵D₁ на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм, соответственно [4].

Анализ спектров люминесценции для KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO₄)₃:Eu³⁺ и K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO₄)₃:Eu³⁺, снятых при возбуждении с длиной волны λ_{возб} = 396 нм, показал, что люминесценция синтезированных образцов связана с переходами ⁵D₀→⁷F_j (j=1, 2, 3, 4) катиона Eu³⁺ [4,5], причем наибольшей интенсивностью обладает электрический дипольный переход ⁵D₀→⁷F₂, определяющий характерное красное свечение образцов (λ_{max} ~ 616 нм) (рис. 2,3 б). Менее интенсивная полоса при 594 нм относится к магнитному дипольному переходу ⁵D₀→⁷F₁.

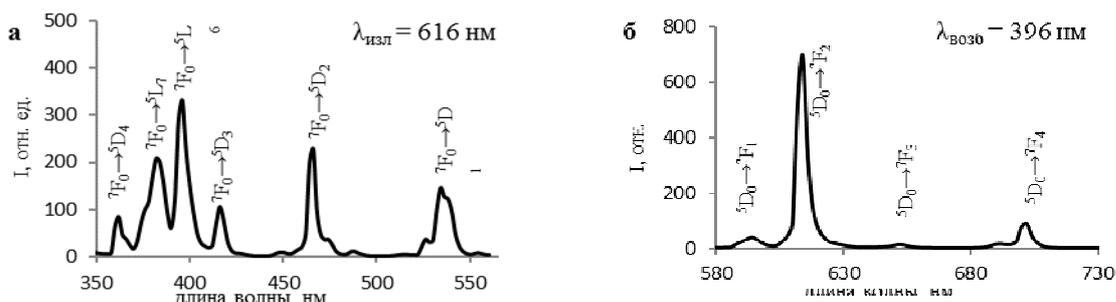


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$

Известно [4], что относительные интенсивности переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ сильно зависят от локального окружения ионов европия. Когда ионы европия занимают centrosymmetric positions магнитный дипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ должен быть относительно интенсивным, в то время как, электрический дипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ запрещен по четности и должен быть слабым. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в образцах проявляют интенсивную люминесценцию перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ при 616 нм, что указывает на то, что ионы европия располагаются в низкосимметричных позициях.

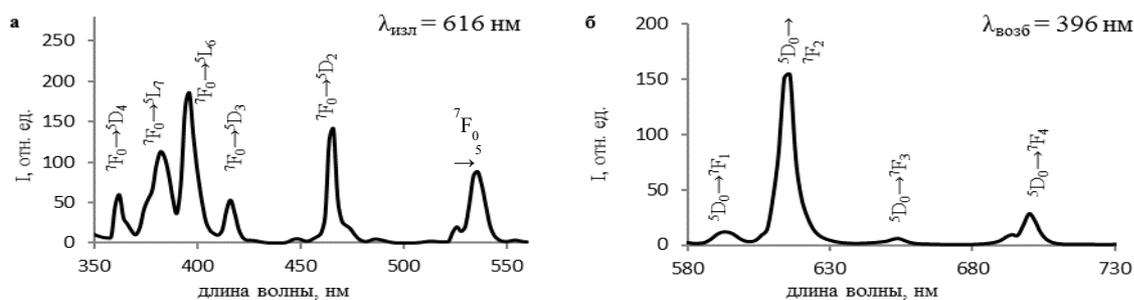


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$

Полученные люминесцентные характеристики $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ указывают на перспективность их использования в качестве узкополосных красных люминофоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раскина М. В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 1. – С. 89–97.
2. Кожевникова Н. М. и др. Тройные молибдаты. - Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2000. – 298 с.
3. Кожевникова Н. М. и др. Фазы переменного состава $K_{1-x}A_{1-x}R_{1-x}(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.2-0.6$); A = Ni, Mg, Co, Mn; R = Yb, Lu, Sc со структурой насикона. // ЖНХ. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 864–868.
4. Y. Jiang, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of octahedral structured $NaGd(MoO_4)_2:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ and tunable photoluminescent properties // Opt. Mater. – 2014. – V. 36. – P. 1865–1870.
5. Цыретарова С. Ю. и др. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидной стеклокерамики, активированной ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Междунар. научной конференции. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 264–267.