

УДК 535.373.3

КИНЕТИКА СВЕЧЕНИЯ ИОНОВ Eu^{3+} В ВОЛЬФРАМАТАХ $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ И МОЛИБДАТАХ $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$

© 2023 г. С. В. Зайцев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: szaitsev@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.09.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 26.10.2022 г.

Исследована кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} для электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~613 нм) в вольфраматах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ и молибдатах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$. Наблюдаемая близость времен свечения при $x \geq 0.2$ и их существенная разница при малых $x < 0.1$ связывается с отличием электронной структуры двух соединений.

DOI: 10.31857/S0367676522700387, EDN: AENFWN

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды на основе молибдатов редкоземельных элементов в настоящее время широко используются в качестве лазерных материалов, пьезоэлектрических и других датчиков, а также светодиодных источников света. При разработке и изготовлении светодиодов представляется важным управляемое изменение спектральных и иных характеристик материалов. Как показано в работах [1–3], при изменении структурного состояния материала, каждой модификации полиморфных соединений молибдатов или боратов соответствует определенный спектр фотолюминесценции (ФЛ) оптически активных центров. В этой связи представляется целесообразным исследование взаимной связи между структурой и спектрально-кинетическими характеристиками фотолюминесценции твердых растворов молибдатов лютетия и европия $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ в широком диапазоне концентраций Lu^{3+} и Eu^{3+} . Также представляет интерес исследование родственных им соединений вольфраматов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$, которые демонстрируют высокий квантовый выход ФЛ [4]. В работах [5, 6] были проведены детальные исследования структуры, ФЛ и инфракрасных (ИК) спектров поглощения твердых растворов молибдатов состава $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ и вольфраматов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ в широком диапазоне концентраций Eu ($0 \leq x \leq 1$). Было установлено соответствие между структурной модификацией и спектральными характеристиками люминесценции и ИК-поглощения в этих соединениях.

В то же время имеется ограниченное число работ, посвященных изучению кинетики свечения ионов Eu^{3+} в молибдатах и вольфраматах [4, 7, 8]. Для сравнения отметим, что в работе [9] было исследовано влияние морфологии и структуры на люминесцентные свойства наночастиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (5 ат. %), полученных методом низкотемпературного термолиза. Было установлено существенное влияние геометрических параметров, таких как форма и размер наночастиц, на абсолютную спектральную интенсивность и время свечения электронного перехода ионов Eu^{3+} в красной области спектра.

В настоящей работе исследована кинетика свечения ионов Eu^{3+} в вольфраматах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ и молибдатах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ в широком диапазоне концентраций европия ($0 \leq x \leq 1$). Найдено, что зависимости времен свечения τ от x в вольфраматах и молибдатах близки при $x \geq 0.2$ и заметное расхождение $\tau(x)$ начинается только при $x \leq 0.1$. Наблюдаемая разница $\tau(x)$ связывается с особенностями электронной структуры этих соединений и ее разницей при $x \sim 0$.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза образцов вольфраматов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ и молибдатов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ ионы Lu^{3+} и Eu^{3+} вводили в реакцию в виде водных растворов нитратных солей, полученных растворением исходных оксидов редких земель в азотной кислоте. Стехиометрические количества паравольфрамата или парамолибдата аммония и

нитратов редких земель смешивали в воде и реакционную массу доводили до кипения. Далее в реакционную массу при добавляли водный аммиак. На конечном этапе полученный продукт тщательно перетирали в агатовой ступке, переносили в корундовый тигель и подвергали высокотемпературному отжигу при 970°C в течение 2 ч. Детально синтез образцов молибдатов лютеция и европия описан в работе [5], а вольфраматов — в работе [6].

Рентгенодифракционные исследования образцов полученных вольфраматов проводились с использованием дифрактометра Bruker Phaser-2. Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP. Оптические свойства образцов исследовались при комнатной температуре $T \sim 300$ К. Для нерезонансного возбуждения использовался эксимерный лазер ультрафиолетовый (УФ) лазер с длиной волны $\lambda_L = 308$ нм (длительность импульса ~ 10 нс, частота импульсов 15 Гц, энергия в импульсе ~ 2 мДж). Лазерное излучение фокусировалось на засыпанный в кварцевую кювету порошок в пятно диаметром ~ 100 мкм, плотность лазерного возбуждения на поверхности образца P_{exc} варьировалась с помощью калиброванных градиентных фильтров в широком диапазоне вплоть до $P_{\text{max}} \sim 10$ МВт/см² в пересчете на одиночный импульс длительностью ~ 10 нс. Спектры ФЛ записывались на спектрометре МУМ-2, оснащенном охлаждаемым CCD и фотоумножителем ФЭУ-79 с регистрирующим временным интегратором BOXCAR Stanford SR 250, что позволяло получать как интегрированные по времени спектры ФЛ, так и записывать импульсы свечения с разрешением ~ 20 мкс.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные образцы вольфраматов и молибдатов лютеция и европия представляют собой микрокристаллы. Морфология образцов молибдатов лютеция зависит от содержания европия. С увеличением содержания европия в образцах молибдатов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ от $x = 0.01$ до $x = 0.4$ происходит увеличение количества округлых частиц при размере частиц 3–5 мкм [5]. Дальнейшее увеличение количества европия приводит к увеличению размера частиц до 10–20 мкм, при этом возрастает количество ограненных частиц, достигая максимума при 80 ат. %. Частицы вольфраматов также $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ имеют округлую формы. Их размер составляет 1–3 мкм и практически не зависит от содержания Eu x и структурной модификации образца [6]. Отсутствие огранки у микрокристаллов вольфраматов, возможно, связано с их частичным оплавлением

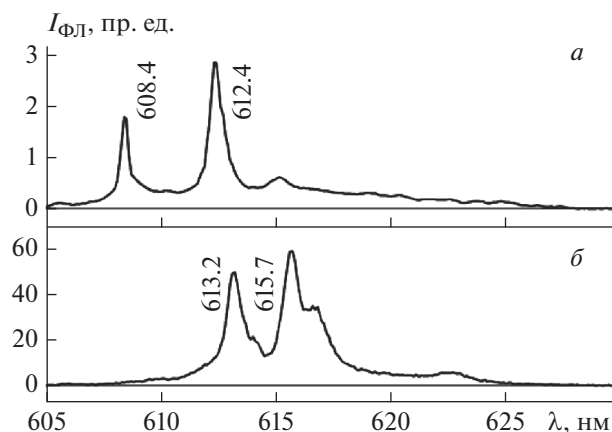


Рис. 1. Спектры люминесценции вольфраматов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ при $x = 0.01$ (а) и $x = 0.8$ (б). Температура $T \approx 300$ К.

при отжиге. В вольфраматах с ростом концентрации Eu происходит последовательная смена двух типов кристаллических фаз: в интервале $0 \leq x \leq 0.4$ твердый раствор вольфраматов является однофазным с орторомбической структурой $Pbcn$. В интервале значений $0.4 \leq x \leq 0.8$ наряду с орторомбической появляется моноклинная фаза $C2/c$, а при $x > 0.8$ твердый раствор является также однофазным с моноклинной структурой $C2/c$. Образцы составов $x \sim 0.5$ – 0.8 являются смесью двух фаз с орторомбической и моноклинной структурой, причем доля последней возрастает с увеличением x . В молибдатах увеличение концентрации европия также приводит к последовательному изменению структурного состояния и спектральных характеристик. При $0 \leq x < 0.2$ образцы имеют моноклинную структуру, при $0.2 \leq x < 0.4$ реализуется орторомбическая структура $Pbcn$, и при $0.8 < x \leq 1$ образцы имеют орторомбическую структуру $Pba2$. В диапазоне $0.4 \leq x \leq 0.8$ образцы содержат обе орторомбические фазы $Pbcn$ и $Pba2$, а спектры ФЛ и ИК-поглощения являются суперпозицией спектров этих двух фаз. Также образцы вольфраматов и молибдатов с $x = 0.1$ – 0.8 гигроскопичны.

На рис. 1а представлен спектр ФЛ для вольфрамата $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ при малой концентрации европия $x = 0.01$, который имеет орторомбическую структуру $Pbcn$ [6]. В спектре ФЛ этого соединения наибольшую интенсивность имеют две полосы с $\lambda_{\text{max}} = 608.4$ и 612.4 нм. Отметим, что практически такие же полосы ($\lambda_{\text{max}} = 608.3$ и 612.4 нм) наблюдались для молибдата $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ с орторомбической структурой $Pbcn$ [5]. При $x = 0.5$ в соединении $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ наряду с орторомбической структурой $Pbcn$ образуется моноклинная фаза $C2/c$. В орторомбической фазе оп-

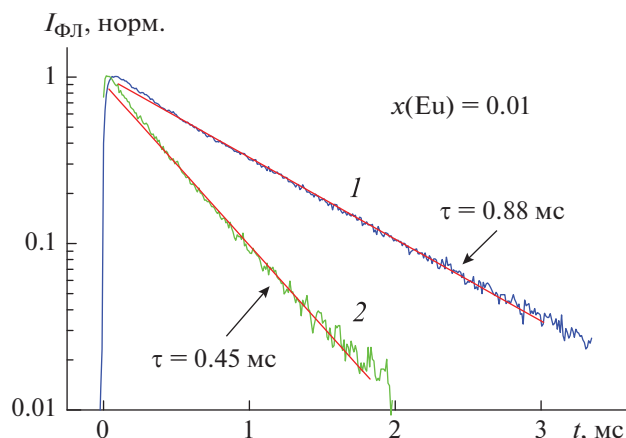


Рис. 2. Кривые свечения линии электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} (~ 613 нм) для вольфрамата (кривая 1) и молибдата (кривая 2) с содержанием Eu $x = 0.01$ после импульсного фотовозбуждения ($\lambda_L = 308$ нм, $P_{\text{exc}} \sim 10$ МВт/см 2). Красные линии – примеры моно-экспоненциальной подгонки.

тически активный ион Eu^{3+} окружен шестью анионами кислорода, тогда как в моноклинной структуре ион Eu^{3+} окружен восемью анионами кислорода [10]. Изменение локального окружения вокруг иона Eu^{3+} приводит к существенным изменениям ФЛ: в спектре этого образца имеются линии с $\lambda_{\text{max}} = 613.2$ и 615.7 нм (рис. 1б), характерные для моноклинной фазы. Наряду с этими полосами наблюдаются также слабые линии, соответствующие орторомбической фазе. При увеличении концентрации Eu количество моноклинной фазы возрастает, и при $0.8 < x \leq 1$ твердый раствор имеет моноклинную структуру $C2/c$. В спектрах ФЛ этих образцов наблюдаются только линии, соответствующие моноклинной фазе.

Для изучения кинетики свечения регистрировались импульсы свечения ФЛ в широком спектральном окне $\lambda = 613 \pm 5$ нм, что соответствует линиям тонкой структуры электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} . Важно отметить, что независимо от конкретной спектральной линии ФЛ, попадающей в детектор, суммарный детектируемый сигнал затухает с единым временем распада возбужденного состояния 5D_0 иона Eu^{3+} . На рис. 2 приведены импульсы свечения для обоих соединений с малым содержанием Eu $x = 0.01$ при фотовозбуждении импульсным эксимерным лазером ($P_{\text{exc}} \sim 10$ МВт/см 2 , $\lambda_L = 308$ нм) в полосу переноса заряда от $(\text{WO}_4)^{2-}$ к Eu^{3+} [5, 6]. Видно, что в логарифмическом масштабе импульсы свечения практически линейные, что позволяет определить время свечения τ простой экспоненциальной подгонкой, как показано красными линиями

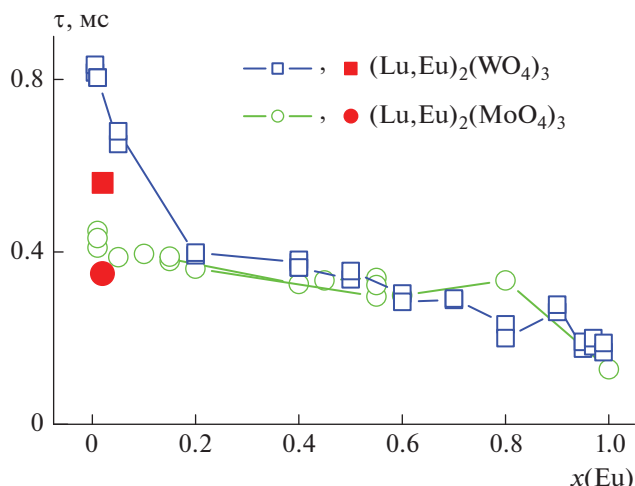


Рис. 3. Зависимости времен свечения $\tau(x)$ от содержания европия x в вольфрамате $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ (открытые квадраты) и молибдате $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ (открытые кружки), полученные экспоненциальной подгонкой. Сплошные красные символы при $x \sim 0.02$ – данные из работы [4]: квадрат – вольфрамат и кружок – молибдат.

на рис. 2: $\tau = 0.82 \pm 0.02$ мс в вольфрамате и $\tau = 0.45 \pm 0.01$ мс в молибдате. Изменение плотности лазерного возбуждения P_{exc} на два порядка ~ 0.1 – 10 МВт/см 2 изменяет τ незначительно, на 3–5% (разные точки при одинаковой P_{exc} на рис. 3). В целом этот экспериментальный факт свидетельствует о несущественном влиянии эффектов стимулированной люминесценции и/или безызлучательного гашения ФЛ в исследованных образцах и их высоком качестве.

Зависимости полученных времен свечения τ от содержания европия x во всем диапазоне $0 \leq x \leq 0.1$ приведены на рис. 3. Видно, что при $x \geq 0.2$ эти зависимости $\tau(x)$ близки в вольфраматах и молибдатах и заметное расхождение начинается только при малых концентрациях. Существенная разница времен свечения, почти в 2 раза, наблюдается только в узком интервале концентраций $x < 0.1$. Отметим, что близкие времена свечения, отличающиеся в ~ 1.5 раза при малом содержании европия $x = 0.02$, также наблюдались в работе [4]: $\tau = 0.56$ мс в вольфрамате $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ и $\tau = 0.35$ мс в молибдате $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$, синтезированных гидротермальным методом (показаны сплошными красными символами на рис. 3).

Для понимания наблюдаемой разницы времен свечения $\tau(x)$ при $x < 0.2$ заметим, что электронные переходы между состояниями свободных ионов Eu^{3+} , принадлежащих одной, в данном случае $4f^n$ -конфигурации, запрещены по четности [11]. Под действием кристаллического поля этот

запрет частично снимается, поэтому ионы Eu^{3+} чрезвычайно чувствительны к ближайшему окружению [11]. По изменению спектральных характеристик можно судить об изменении их локального окружения даже тогда, когда дальний порядок (определенная структурная модификация) отсутствует. Так, например в вольфрамите оптически активный ион Eu^{3+} в орторомбической фазе ($0 < x \leq 0.5$) окружен шестью анионами кислорода, тогда как в моноклинной фазе ($x \geq 0.5$) — восемью анионами кислорода [10], что приводит к существенной перестройке спектров ФЛ (рис. 1). Несколько иная ситуация реализуется в молибдатах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$: замещение атомов Lu атомами Eu при $x \geq 0.2$ приводит к переходу из моноклинной фазы $P2_1/a$ в орторомбическую фазу $Pbcn$. Надо отметить, что эти фазы родственны, и моноклинная фаза является результатом незначительного искажения более высокосимметричной орторомбической фазы в результате подгруппового фазового перехода. Эти две фазы объединяют в один структурный тип 1 [5], чтобы подчеркнуть их принципиальное отличие от структуры $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ — структурного типа 2, который имеет более плотную структуру (на 12%). В структурном плане отличие является более принципиальным: окружение ионов Eu^{3+} анионами кислорода в типе 1 является шестикратным, октаэдрическим, и семикратным — во втором типе.

Таким образом, в узком интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.1$, в котором наблюдается существенная разница времен свечения $\tau(x)$ (~2 раза), ион Eu^{3+} окружен шестью анионами кислорода, как в вольфраматах, так и в молибдатах. Одинаковая октаэдрическая симметрия окружения иона Eu^{3+} анионами кислорода в обоих соединениях может приводить к разнице $\tau(x)$ только в случае отличия других параметров кристаллического поля. В отсутствии взаимодействия редкоземельных ионов между собой (при их малой концентраций $x \sim 0$) время жизни 5D_0 -уровня в высококачественных образцах определяется вероятностью излучательных переходов и зависит от взаимодействия редкоземельного иона с соседями в кристаллической решетке [11]. В первом приближении можно считать, что общая энергия связи иона с решеткой складывается из его электростатической энергии в модели жестких шаров и эффектов несферического распределения зарядов. Было найдено, что рост электростатической силы связи $\text{Eu}-\text{O}$ приводит к разгоранию люминесценции Eu^{3+} [11]. Молибдатные анионные группы MoO_4^{2-} отличаются от групп WO_4^{2-} большей поляризуемостью, так как молибден имеет большее сродство к электрону, чем вольфрам. Как следствие, при прочих

равных условиях электростатическая сила связи $\text{Eu}-\text{O}$ в молибдатах меньше. Кроме того, в молибдатах большую роль играют решеточные процессы, которые также в значительной степени определяют интенсивность и время свечения τ [11]. Более определенные количественные сравнения требуют проведения модельных расчетов, аналогичных расчетам в работе [12] для органических лигандов, содержащих ионы Eu^{3+} . Также для более полного понимания требуются дополнительные сравнительные исследования в легированных европием вольфраматах и молибдатах с разным количеством анионных групп (например CaMoO_4 , $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и т.п.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика свечения ионов Eu^{3+} в вольфраматах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ и молибдатах $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$ в широком диапазоне концентраций европия ($0 \leq x \leq 1$). При $x \geq 0.2$ эти зависимости времен свечения $\tau(x)$ в вольфраматах и молибдатах близки и заметное расхождение $\tau(x)$ наблюдается только при $x \leq 0.1$. Наблюдаемая существенная разница при малых $x \leq 0.1$ связывается с более сильной поляризуемостью анионных групп MoO_4^{2-} в молибдатах по сравнению с анионными группами WO_4^{2-} в вольфраматах. Близость времен свечения при $x \geq 0.2$ возникает в условиях растущего взаимодействия редкоземельных ионов между собой, что ослабляет их индивидуальное взаимодействие с кристаллической решеткой, существенное при малой концентрации $x \sim 0$. Для более определенных количественных сравнений требуются модельные расчеты и сравнительные исследования в вольфраматах и молибдатах с разным количеством анионных групп.

Автор благодарит А.П. Киселева и В.В. Кедрова за предоставленные образцы.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Y.H., Lin J., Wang S.B., Zhang H.J. // Opt. Mater. 2002. V. 20. P. 13.
2. Dmitriev V., Sinitsyn V., Dilanyan R. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. P. 307.
3. Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Klassen N.V. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55. P. 1128.
4. You Zhou, Bing Yan // Cryst. Engin. Comm. 2013. V. 15. P. 5694.
5. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 4. С. 747; Shmurak S.Z., Kedrov V.V., Kiselev A.P. et al. // Phys. Sol. State. 2019. V. 61. No. 4. P. 632.

6. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 11. С. 2142; Shmurak S.Z., Kedrov V.V., Kiselev A.P. et al. // Phys. Sol. State. 2019. V. 61. No. 11. P. 2117.
7. Wang B., Li X., Zeng Q. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 100. P. 97.
8. Tang R., Chen H., Yin W. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 7347.
9. Зайцев С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. №. 7. С. 1054; Zaitsev S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 876.
10. Burcham L.J., Wachs I.E. // Spectrochim. Acta A. 1998. V. 54. P. 1355.
11. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. С. 150.
12. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1542.

Luminescence kinetics of Eu^{3+} ions in tungstates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ and molybdates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$

S. V. Zaitsev*

Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

**e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

The luminescence kinetics of the electron transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~613 nm) of Eu^{3+} ions has been studied in tungstates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ and molybdates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{MoO}_4)_3$. Luminescence decay times are very close in both compounds at $x \geq 0.2$, while a significant difference is observed at $x < 0.1$. Observed behavior is attributed to the difference in electronic structure of compounds.