

УДК 546.776

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА КРАСНОГО СВЕЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$

© 2019 г. Н. М. Кожевникова¹, *, С. Ю. Батуева¹¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

Методами рентгенографического и дифференциального термического анализа изучено фазообразование в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$. Синтезирован тройной молибдат $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$, кристаллизующийся в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$). Установлено образование непрерывного твердого раствора на разрезе $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ с ромбической сингонией (пр. гр. $Pnma$). Методом твердофазного синтеза получен люминесцентный материал на основе тройного молибдата $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, легированного ионами европия. Измерены спектры фотолюминесценции (возбуждения и излучения) полученного материала.

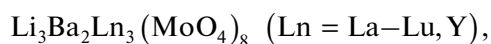
Ключевые слова: триангуляция, система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, твердофазный синтез, $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, люминесценция

DOI: 10.1134/S0002337X19010068

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, выполненные в последние три десятилетия в области химии и кристаллохимии тройных молибдатов и вольфраматов, выявили ряд перспективных материалов, которые нашли применение в квантовой электронике, нелинейной оптике, акустооптике, в качестве твердых электролитов [1–5].

Реализация структур с большим объемом пустот и наличие не заселенных катионами центров зависят от природы катионов, их сочетания, размещения по структурным позициям, от заселенности этих позиций [1–7]. Близость размеров Li^+ и многих других двух- и трехзарядных катионов, а также способность Li^+ занимать малые структурные пустоты позволяют ему выполнять важную стабилизирующую роль в формировании сложных соединений [3]. В работе [1] выявлено воспроизведение структуры исходного двойного молибдата $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_3$ по схеме:



хотя состав получаемых соединений существенно изменяется. Объяснением подобных проявлений иона Li^+ может служить малый заряд ионов Li^+ , что позволяет за счет их распределения в структуре устранять дисбалансы в зарядах катионов и

размерах их координационных полиэдров, а также заполнять имеющиеся вакансии, что и приводит к существенному стабилизационному эффекту.

Цель настоящей работы – изучить фазообразование в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ в интервале температур 400–800°C, определить условия синтеза тройного молибдата $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$, область гомогенности, кристаллографические характеристики, термическую стабильность, изучить спектрально-люминесцентные свойства люминофора $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом Li_2MoO_4 , ZnMoO_4 , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Li_2CO_3 , ZnO , Sc_2O_3 и MoO_3 . Исследование взаимодействия в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ выполняли в два этапа. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$. На втором этапе изучали выявленные квазибинарные разрезы,

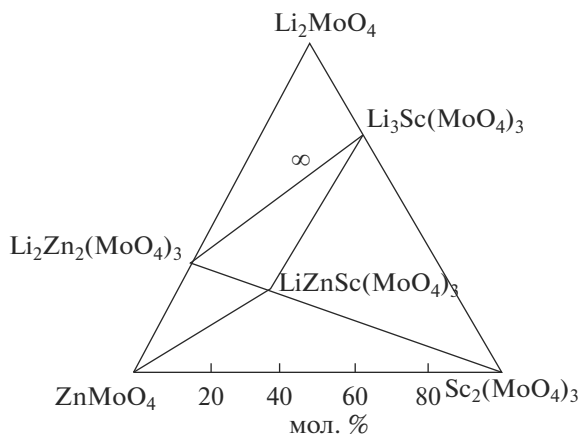


Рис. 1. Фазовые отношения в системе Li_2MoO_4 – ZnMoO_4 – $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 650°C .

что позволило провести триангуляцию системы (рис. 1).

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе ZnMoO_4 – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$, где установлено образование тройного молибдата $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ при 680 – 700°C . На разрезе $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ зафиксировано образование непрерывного твердого раствора. Образцы отжигали при 400 , 500 , 550 , 600 , 650°C с многократными промежуточными перетираниями через каждые 20–30 ч. Время термообработки при каждой температуре составляло 100–120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах.

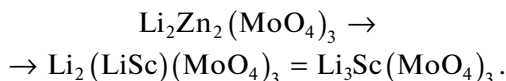
Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор; $2\theta = 10^\circ$ – 60° , пошаговый режим с шагом 0.02°). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программы “Рентген”. Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (Венгрия), скорость подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, навеска 0.3–0.4 г.

Для введения различных концентраций активатора оксид скандия эквимольно заменялся на оксид европия в $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$. Таким способом были получены образцы люминофора с концентрациями 1–6 мол. % Eu_2O_3 .

Спектрально-люминесцентные характеристики образцов оценивали по спектрам возбуждения фотолюминесценции и спектрам фотолюминесценции на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь). Погрешность измерения составляла ± 2 нм. Исследуемые порошкообразные образцы

помещали между оптически прозрачными (кварцевыми) стеклами. Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности, а стационарная фотолюминесценция (ФЛ) регистрировалась под углом 45° . Спектры возбуждения регистрировали в максимуме ФЛ (616 нм). Для возбуждения фотолюминесценции использовали фиолетовое и синее излучение, так как синтезированные соединения используются в качестве красных люминофоров в светодиодной технике.

В системе Li_2MoO_4 – ZnMoO_4 – $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ квазибинарными являются разрезы: $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$, ZnMoO_4 – $\text{Li}_3\text{ZnSc}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$. Разрез $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ характеризуется неограниченной растворимостью исходных компонентов (рис. 1). Согласно [4], исходные компоненты разреза являются изоструктурными соединениями, поэтому следовало ожидать образования твердого раствора. Данные ДТА и РФА свидетельствуют о неограниченной растворимости этих двойных молибдатов. На рис. 2 приведена t – x -диаграмма разреза $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ и показано изменение объема и параметров элементарной ячейки по разрезу от состава. Взаимосвязь структур может быть объяснена протеканием гетеровалентного замещения



Исследование разреза $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ методами ДТА и РФА показало, что при соотношении исходных компонентов 1 : 1 образуется новое соединение $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$, которое как однофазный продукт получено при 650 – 680°C в течение 100–150 ч. Плавится $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ incongruently при 940°C , не претерпевая полиморфных превращений.

По данным рентгенографического анализа, тройной молибдат $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$), изоструктурен $\text{LiMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ [1], структура которого решена методом тяжелого атома. Анализ кислородного окружения в структуре $\text{LiMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ показал, что три кристаллографически независимых атома молибдена находятся в тетраэдрической координации со средним расстоянием $\text{Mo}-\text{O}$ 1.756–1.779 Å. Атом Li помещается в искаженную тригональную бипирамиду со средним расстоянием $\text{Li}-\text{O}$ 2.083 Å. В двух октаэдрических катионных позициях M(1) и M(2) статистически размещаются атомы In и Mg, степень заселенности позиций составила 0.47 для атомов In и 0.53 для атомов Mg. Слегка искаженные октаэдры M(1)

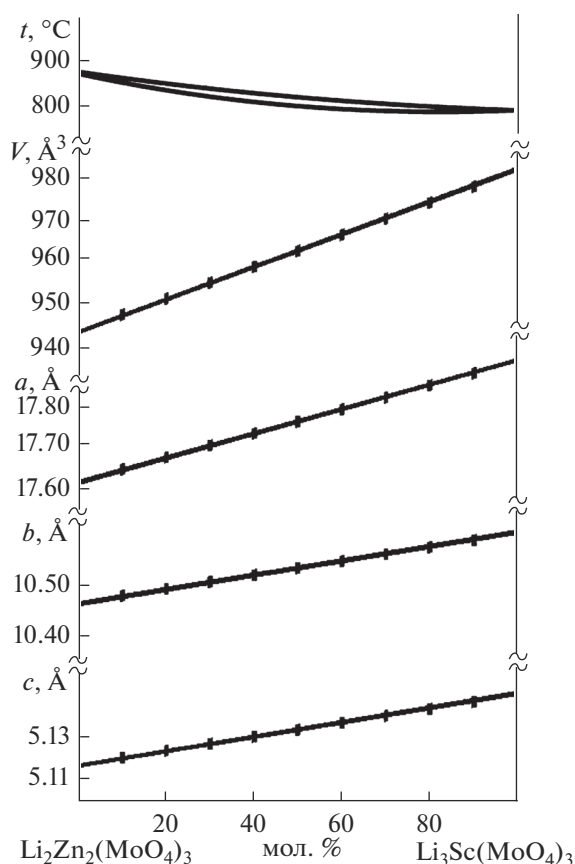


Рис. 2. t - x -диаграмма разреза $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$.

и M(2) образуют два слоя, они связаны центром симметрии, формируя группировку $[\text{In}(\text{Mg})_2\text{O}_{10}]$. Объединение слоев в каркас осуществляется через кислородные вершины всех трех сортов Мо-тетраэдров таким образом, что в трехмерном каркасе образуются каналы, в большем из которых располагаются атомы Li. Параметры элементарной ячейки $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$: $a = 6.962(1)$, $b = 8.515(3)$, $c = 9.736(2)$ Å, $\alpha = 96.66(1)^\circ$, $\beta = 106.88(3)^\circ$, $\gamma = 101.89(2)^\circ$, $V/Z = 264.8$ Å³. Результаты индирования рентгенограммы $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ приведены в табл. 1.

Для образцов люминофора $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, полученного на основе тройного молибдата $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$, легированного ионами Eu^{3+} , были измерены спектры возбуждения ФЛ и спектры ФЛ (рис. 3).

Спектры возбуждения люминесценции $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (рис. 3а) состоят из интенсивной широкой коротковолновой полосы, природу которой авторы работ [8–12] объясняют переходами с переносом заряда от иона O^{2-} к иону Eu^{3+} ($\text{O}2p \rightarrow \text{Eu}5d$). Кроме того, в спектрах возбуждения в области 350–500 нм наблюдается ряд

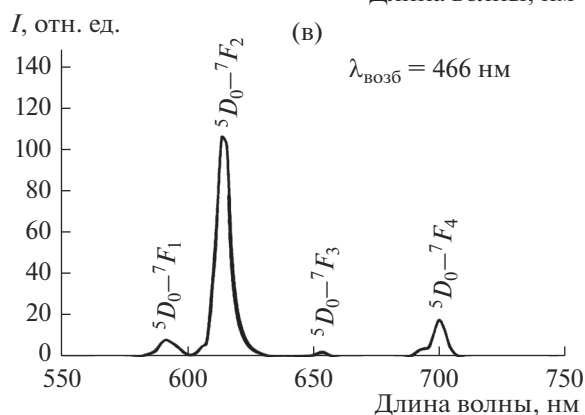
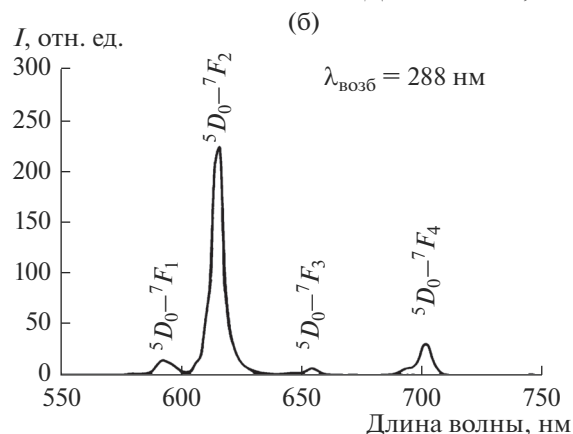
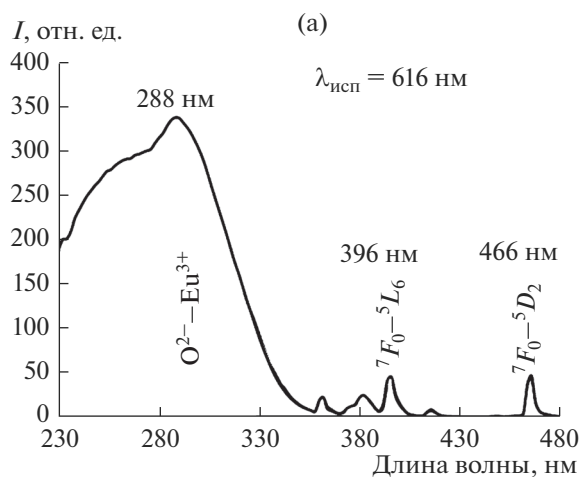


Рис. 3. Спектр возбуждения (а) и спектры ФЛ (б, в) ионов Eu^{3+} в люминофоре $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$.

узких полос слабой интенсивности, относящихся к внутриконтинуальным $4f-4f$ -переходам иона европия ${}^7F_0-{}^5D_4$, ${}^7F_0-{}^5G_2$, ${}^7F_0-{}^5L_6$, ${}^7F_0-{}^5D_3$ и ${}^7F_0-{}^5D_2$ на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм соответственно [13, 14]. Спектры люминесценции $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении фиолетовым и синим излучением с длиной волны возбуждения 288 и 466 нм соответственно имеют вид, характерный для иона Eu^{3+} (рис. 3б, 3в). В

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограммы $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$

№	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$Q_{\text{эксп}}$	$I, \%$	hkl	$Q_{\text{расч}}$	ΔQ
1	8.112	152.03	5	010	151.25	0.78
2	5.824	294.61	5	$1\bar{1}0$	295.85	-1.22
3	4.678	466.92	5	101	465.88	1.04
4	4.539	485.44	5	110	485.68	-0.24
5	4.360	526.05	5	$01\bar{2}$	528.42	-2.37
6	3.983	628.34	5	$02\bar{1}$	627.76	0.58
7	3.918	651.40	10	$\bar{1}\bar{1}2$	653.32	-1.88
8	3.718	723.65	20	012	723.91	-0.26
9	3.625	761.24	50	111	760.80	0.46
10	3.491	820.6	10	021	821.1	-0.59
11	3.407	861.40	41	$\bar{2}01$	862.45	-1.05
12	3.362	884.11	100	$00\bar{2}$	884.72	-0.60
13	3.298	919.65	10	$\bar{2}10$	919.44	0.21
14	3.231	957.92	5	200	958.25	-0.33
15	3.072	1060.05	5	$\bar{2}12$	1062.74	-2.69
16	3.053	1073.81	5	003	1072.65	1.16
17	3.030	1089.27	5	$11\bar{3}$	1085.13	4.14
18	3.010	1103.15	28	$\bar{1}\bar{2}2$	1103.59	-0.44
19	2.882	1203.96	8	$2\bar{1}1$	1206.70	-2.74
20	2.714	1358.72	5	121	1358.01	0.70
21	2.705	1364.37	14	121	1363.05	1.32
				030	1366.44	-2.07
22	2.691	1380.65	5	$20\bar{3}$	1381.32	-0.67
23	2.654	1417.03	5	$\bar{2}22$	1419.34	-2.31
24	2.518	1576.78	20	$21\bar{3}$	1576.00	0.78
25	2.420	1706.98	5	$10\bar{4}$	1709.01	-2.03
26	2.389	1752.28	8	$\bar{2}\bar{2}1$	1754.17	-1.89
27	2.225	2022.78	5	113	2023.56	-0.78
28	2.111	2244.03	5	014	2246.25	-2.22
29	2.038	2480.36	5	$3\bar{1}1$	2478.73	1.63
30	1.964	2595.41	19	310	2596.56	-1.16
31	1.942	2652.93	8	$\bar{2}\bar{3}2$	2650.78	2.15
32	1.899	2770.96	8	$\bar{3}04$	2768.28	2.68
33	1.809	3053.42	9	222	3052.14	1.28
				140	3052.41	1.01
34	1.644	3684.70	10	$1\bar{2}5$	3686.08	-1.37
35	1.632	3756.32	10	1058	3757.15	0.17

них регистрируются полосы, отвечающие переходам с резонансного уровня 5D_0 на уровни основного мультиплета 7F_J иона Eu^{3+} ; наиболее интенсивной является полоса с максимумом при 616 нм, относящаяся к переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, проведена триангуляция системы при 650°C. Установлено образование тройного молибдата $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3$ на разрезе $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, принадлежащего к триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$), который изоструктурен $\text{LiMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{LiMgSc}(\text{MoO}_4)_3$. Определены его кристаллографические характеристики и термическая устойчивость. На основе тройного молибдата, легированного ионами Eu^{3+} (5 мол. %), получен люминофор $\text{LiZnSc}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, обладающий интенсивной люминесценцией при 616 нм, обусловленной переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} . Полученные спектрально-люминесцентные характеристики люминофора указывают на перспективность его использования в качестве узкополосного красного люминофора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 297 с.
2. Хажеева З.И., Мохосоев М.В., Смирнягина Н.Н. и др. Структура тройного молибдата $\text{LiMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ // Докл. Академии наук. 1985. Т. 284. № 1. С. 128–131.
3. Хальбаева К.М., Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г. и др. Новый тройной молибдат $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ // Вестн. Бурятского госуниверситета. Химия и физика. 2009. Вып. 3. С. 106–111.
4. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль лития в их структурообразовании // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 1. С. 60–65.
5. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
6. Майер А.А., Грошенко Н.А., Балакирева Т.П. и др. Двойные молибдаты $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 6. С. 973–975.
7. Лазорак Б.И., Ефремов В.А. Фазы переменного состава $\text{Na}_{2x}\text{M}_2^{\text{II}}\text{Sc}_2(1-x)(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 652–656.
8. Веткина С.Н., Золин В.Ф., Мурзаханова И.И., Кожевникова Н.М. Спектры и строение тройных молибдатов калия, бария и редкоземельных элементов, активированных неодимом или европием // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 829–834.
9. Соколов В.В., Усков Е.М. Яркий красный люминофор с высокой цветопередачей на основе соединения $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 281–284.
10. Tang A., Zhang D.F., Yang L. Photoluminescence Characterization of a Novel Red-Emitting Phosphor $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ for White Light Emitting Diodes // J. Luminescence. 2012. V. 132. P. 1489–1492.
11. Кожевникова Н.М. Сложные оксиды, содержащие одно-, двух-, и трехзарядные катионы и тетраэдрический анион // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 83. Вып. 5. С. 747–752.
12. Кожевникова Н.М., Цыретарова С.Ю. Синтез и изучение фазообразования в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 581–587.
13. Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and Tunable Photoluminescent Properties // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1865–1870.
14. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97.