

УДК 535.372.2:546.77

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ С КОМБИНАЦИЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. С. Г. Доржиева¹*, Д. О. Софич², Б. Г. Базаров¹, Р. Ю. Шендрик², Ж. Г. Базарова¹

¹Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО Российской академии наук,
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: bsesegma@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Синтезированы новые молибдаты $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln =$ лантаниды $Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$), содержащие пары редкоземельных элементов в соотношении 1 : 1. Установлены однофазность и структурность синтезированных соединений. Определены кристаллографические характеристики и термическая стабильность фаз. В образцах, содержащих ионы диспрозия, интенсивность излучения Dy^{3+} низкая из-за концентрационного тушения. Для образца с парой РЗЭ $Eu-Dy$ наблюдалась интенсивная доминирующая люминесценция в красной области спектра. В дополнение к обычному инфракрасному излучению иттербия соединение с $Eu-Yb$ показывает излучение в ультрафиолетовой области. Измерены кинетические характеристики затухания люминесценции в максимумах полос. Для образца с парой РЗЭ $Eu-Yb$ наблюдалась передача энергии от ионов европия к иттербию. Показана интенсивная люминесценция, возбуждаемая как в полосах внутриконтинуальных переходов, так и в области полос с переносом заряда в комплексах кислород–молибден.

Ключевые слова: молибдаты, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21010048

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки люминесцентных ламп без ртути требуются новые люминофоры, пригодные для измерения интенсивности излучения в области вакуумного ультрафиолета. Предполагаемый способ повышения эффективности люминофоров заключается в использовании эффекта каскадной эмиссии фотонов (эффект квантового расщепления), при котором редкоземельный ион, возбужденный одним фотоном с высокой энергией, испускает несколько фотонов с меньшей энергией. Существуют различные перспективные пары редкоземельных элементов (РЗЭ), где квантовое расщепление реализуется вследствие взаимодействия ионов и процессов кросс-релаксации [1–8]. Квантовая эффективность люминофоров, где реализуется данный механизм, зачастую превышает 100%. Так, в работе [1] показано, что квантовая эффективность тонких пленок перовскита, допированного ионами Yb^{3+} , составляет 190%. Каркасные структуры боратов, вольфраматов и молибдатов, содержащие трехвалентные ионы и

ионы РЗЭ, могут быть перспективными матрицами для люминофоров [4–16]. Внедрение в структуру пары РЗЭ, предположительно, приведет к получению соединений, в которых реализуется каскадная эмиссия фотонов вследствие взаимодействия ионов РЗЭ. В работе [17] получены данные по фазообразованию в системах молибдатов цезия, лантаноидов и циркония и установлено формирование фазы $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$).

В настоящей работе представлены результаты оптических исследований молибдатов, содержащих пары РЗЭ в соотношении 1 : 1, $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$), а также их кристаллографические и термические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза молибдатов использовали Cs_2MoO_4 (“ч.”), MoO_3 (“х. ч.”), Ln_2O_3 — основного вещества не менее 99.9% и ZrO_2 , полученный прокаливанием $ZrOCl_2$.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6.5}$ ($Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$)

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Cs_2Eu_{0.5}Yb_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$	13.2536(6)	11.9521(3)	1818.2(1)
$Cs_2Gd_{0.5}Dy_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$	13.2744(3)	11.9498(7)	1823.5(1)
$Cs_2Eu_{0.5}Dy_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$	13.2879(7)	11.9456(9)	1826.6(1)

$\cdot 8H_2O$ “ч.”. Молибдаты $Ln_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ получены методом твердофазных реакций ступенчатым отжигом в температурном интервале 350–750°C в течение 100 ч. Отжиг стехиометрических количеств соответствующих реагентов проводили с гомогенизацией смеси через каждые 50°C. Температурный интервал синтеза сложных молибдатов $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6.5}$ ($Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$) 350–600°C, время синтеза 100 ч.

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS ($CuK\alpha$ -излучение, вторичный монохроматор, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC, максимальный угол $2\theta = 100^\circ$, шаг сканирования $0.01^\circ-0.02^\circ$).

Параметры элементарных ячеек полученных соединений определяли по кристаллографическим данным изоструктурных соединений [17]. Вычисление выполняли по линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов с помощью пакета программ TOPAS 4.2 и использованием экспериментальных данных, собранных в интер-

вале углов $2\theta 8^\circ-100^\circ$, полученных при температуре 300 К. Пиковые положения были определены программой EVA (Bruker).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Величина навески составляла 17–20 мг, скорость подъема температуры 10 К/мин.

Спектры свечения, возбуждения и оптической плотности поликристаллических образцов сложных молибдатов получали на оптических спектрометрах LS55 и Lambda950 фирмы Perkin-Elmer соответственно. Во время съемки спектров свечения и возбуждения порошок находился в кварцевой колбе, которая была помещена в заливной кварцевый криостат. Для измерения спектров поглощения образец в кварцевой ампуле помещался в центр интегрирующей сферы для спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950. Спектры возбуждения, люминесценции и оптического поглощения измерены в диапазоне от 200 до 2500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что полученные керамические образцы однофазны и образуют изоструктурный ряд соединений. С помощью программного комплекса Topaz 4.2 определены параметры и объем элементарной ячейки в тригональной сингонии (табл. 1).

Исследование термического поведения молибдатов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проведенное в режиме нагрева и охлаждения, показало, что для всех соединений характерно наличие одного эндотермического эффекта, соответствующего плавлению образцов (рис. 1). Температуры плавления $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6.5}$, где $Ln = Eu-Yb, Gd-Dy, Eu-Dy$, равны 559, 559 и 557°C соответственно.

Измерены спектры возбуждения и люминесценции образца $Cs_2Gd_{0.5}Dy_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$ в диапазонах 200–500 и 420–700 нм соответственно (рис. 2а). Показана низкая интенсивность излучения Dy^{3+} из-за концентрационного тушения.

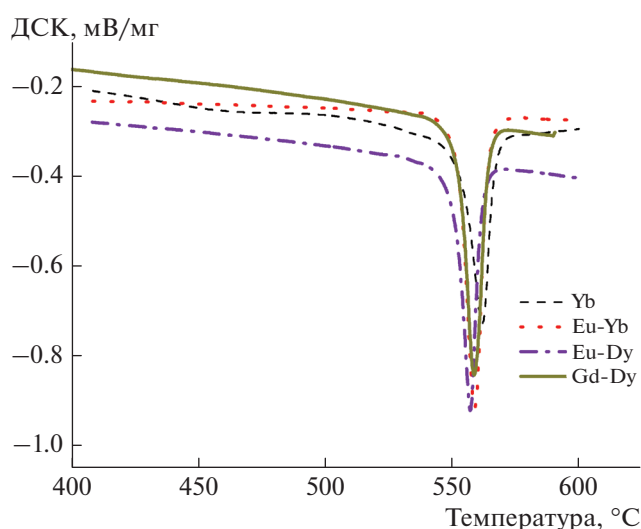


Рис. 1. ДСК-кривые нагрева образцов $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6.5}$, $Ln = Yb, Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$.

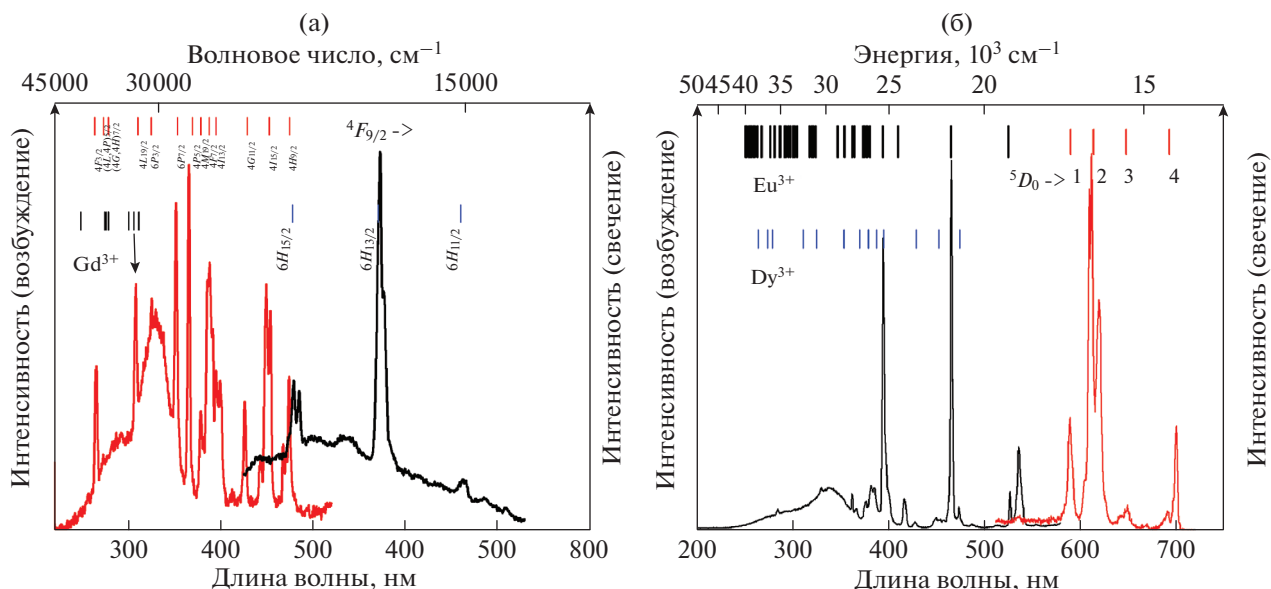


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$, Ln = Gd-Dy (а), Eu-Dy (б).

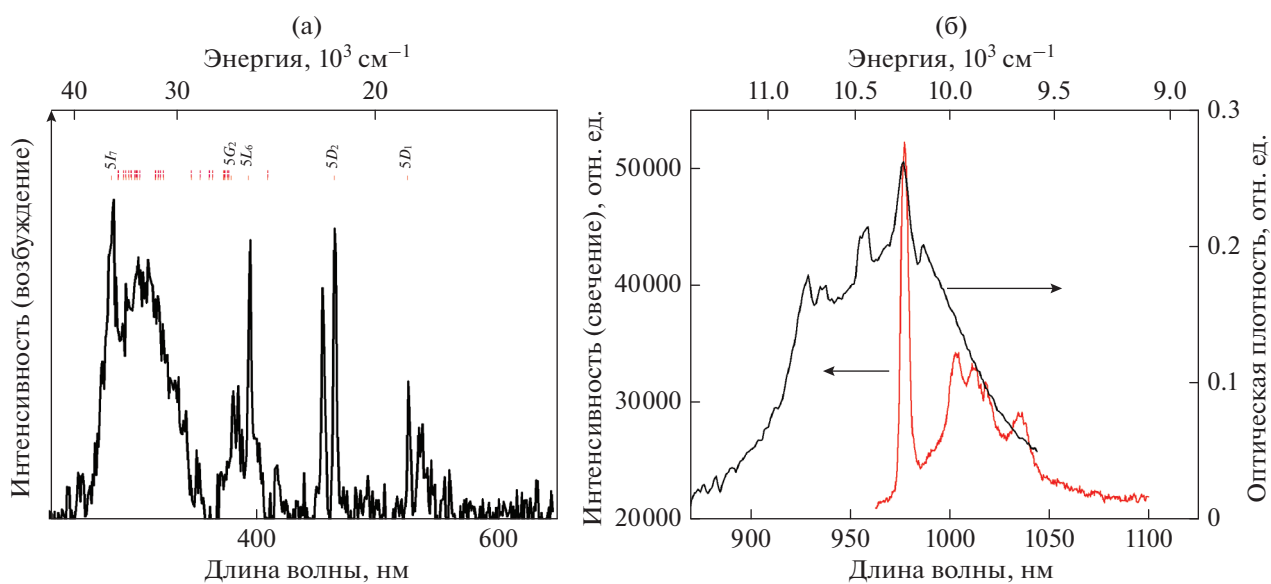


Рис. 3. Спектры возбуждения (а), спектры люминисценции и оптическая плотность (б) $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$.

Для образца $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ спектры возбуждения (200–500 нм) типичны для иона Eu^{3+} и характеризуются интенсивными полосами при 395 и 465 нм (рис. 2б). Наблюдается доминирующая интенсивная люминесценция в красной области спектра, связанная с $f-f$ -переходами иона Eu^{3+} , с максимальной полосой при ~617 нм.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения, люминесценции и оптическая плотность $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$. В спектре возбужде-

ния Yb^{3+} наблюдаются полосы, связанные с переходами $4f-4f$ в ионах европия, а также широкая полоса при 350 нм, обусловленная переходами внутри комплексов кислород–молибден (рис. 3а). Люминесценция Yb^{3+} в соединении наблюдалась при возбуждении в полосу с переносом заряда. Таким образом, наблюдается передача энергии ионов европия к иттербию и комплексов кислород–молибден на ионы иттербия. Наблюдается интенсивная люминесценция (рис. 3б), связанная с переходами внутри $4f$ -оболочки ионов ит-

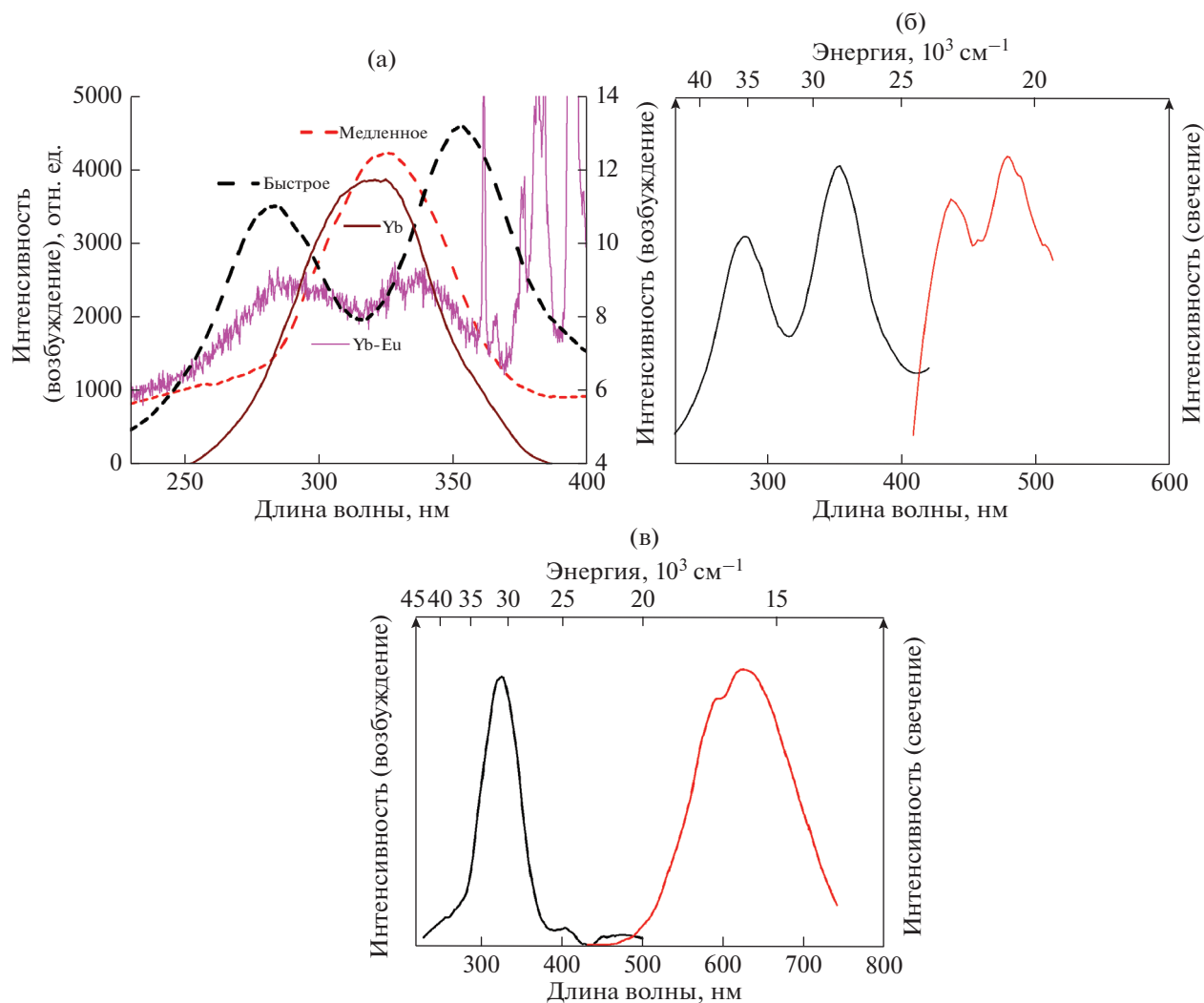


Рис. 4. Спектры возбуждения $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (а) и спектры возбуждения и люминесценции $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$: быстрое (б), медленное свечение (в).

тербия. Инфракрасное излучение, измеренное при комнатной температуре, находится в диапазоне 950–1050 нм. Интенсивные полосы люминесценции ионов иттербия и оптической плотности коррелируют между собой.

Структура широких полос, обусловленных переходами с переносом заряда в области 250–370 нм, различается в образцах $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ и $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$. В спектрах возбуждения $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($f-f$ -переход Yb^{3+}) наблюдается только одна полоса, приводящая к медленному собственному свечению, и отсутствует полоса быстрого синего свечения (рис. 4а).

При температуре 77 К подробно изучены спектры возбуждения и люминесценции образца с Eu-Yb. В спектрах наблюдались два типа полос собственной люминесценции, возбуждаемой в поло-

се с переносом заряда: быстрое свечение с полосой 440 нм (рис. 4б) и медленное в области 570–670 нм (рис. 4в).

Кинетические характеристики затухания фотолюминесценции в максимумах полос при возбуждении с $\lambda_{\text{возб}} = 280$ и 325 нм приведены на рис. 5. Люминесценция (быстрое свечение при $\lambda_{\text{св}} = 440$ нм) в образце с иттербием-европием затухает в диапазоне времен до 500 нс. Время затухания медленного свечения ($\lambda_{\text{св}} = 625$ нм), возбуждаемого при 325 нм, составляет ~13 мс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые молибдаты, содержащие пары РЗЭ в соотношении 1 : 1, $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ (Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy), образующие структурный ряд. Определены размеры триго-

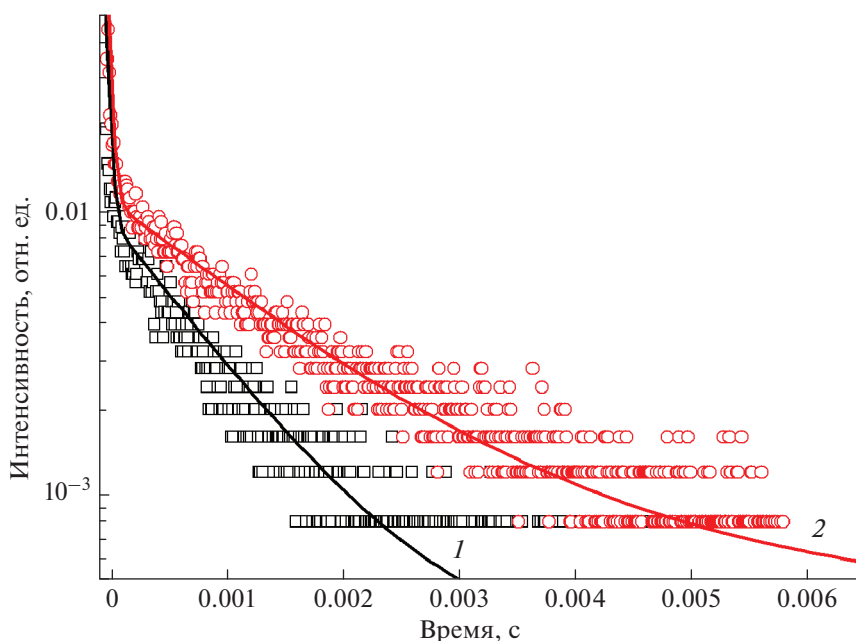


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции: быстрое (1) и медленное (2) свечение.

нальной элементарной ячейки (пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$) и термическая стабильность полученных фаз.

Установлено, что в образцах наблюдается интенсивная люминесценция, возбуждаемая как в полосах внутриконтинуальных переходов, так и в области полосы с переносом заряда в комплексах кислород–молибден. Полученные фазы $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}-\text{Yb}, \text{Eu}-\text{Dy}$), содержащие ионы Eu^{3+} , демонстрируют ярко-красную люминесценцию, возбуждаемую в полосе переноса заряда. В образцах с Dy интенсивность люминесценции Dy^{3+} значительно ниже из-за концентрационного тушения. В Yb-содержащих молибдатах $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ излучение Yb^{3+} возбуждается в зоне переноса заряда, наблюдался перенос возбуждения от ионов Eu^{3+} .

Установлено, что в синтезированных образцах присутствовали два типа широкополосной собственной люминесценции, возбуждаемой в полосе переноса заряда: быстрое синее и медленное красное излучение.

Поликристаллические матрицы на основе молибдатов с каркасными структурами, содержащие пары ионов РЗЭ, между которыми осуществляется эффективный перенос энергии, позволяют предположить перспективность их использования в светодиодах с ультрафиолетовой накачкой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008) и при частичной поддержке грантов РФФИ № 18-08-00799 и 18-03-00557.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН и “Изоотопно-геохимических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroupa D.M., Roh J.Y., Milstein T.J., Creutz S.E., Gamelin D.R. Quantum-Cutting Ytterbium-Doped $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ Perovskite Thin Films with Photoluminescence Quantum Yields over 190% // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 10. P. 2390–2395. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b01528>
2. Maciel G.S., Biswas A., Prasad P.N. Infrared-to-Visible Eu^{3+} Energy Upconversion due to Cooperative Energy Transfer from an Yb^{3+} Ion Pair in a Sol–Gel Process Sedmulti-Component Silica Glass // Opt. Commun. 2000. V. 178. P. 65–69. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00615-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00615-5)
3. Li Shanfeng, Zhang Min, Peng Yang, Zhang Qingyu, Zhao Mingshan. Rate Equation Model Analysis on the Infrared and Upconversion Emission of Er/Yb Co-Doped Borate-Silicate Glass // J. Rare Earths. 2010. V. 28. № 2. P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60087-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60087-9)
4. Jubera V., Garcia A., Chaminade J.P., Guillen F., Sablayrolles Jean, Fouassier C. Yb^{3+} and $\text{Yb}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ Luminescent Properties of the $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ Phase // J. Lumin. 2007. V. 124. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.355>

5. *Strek W., Deren P.J., Bednarkiewicz A., Kalisky Y., Boulanger P.* Efficient up-conversion in KYb Eu(WO₄)₂ Crystal // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 300–301. P. 180–183. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00719-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00719-7)
6. *Zhang Q.Y., Yang C.H.* Cooperative quantum cutting in one-dimensional (Yb_xGd_{1-x})Al₃(BO₃)₄:Tb³⁺ Nanorods // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. 021107. <https://doi.org/10.1063/1.2430942>
7. *Boutinaud P., Bettinelli M., Diaz F.* Intervalence Charge Transfer in Pr³⁺- and Tb³⁺-Doped Double Tungstate Crystals KRE(WO₄)₂ (RE = Y, Gd, Yb, Lu) // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. № 12. P. 1659–1663. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.025>
8. *Cavalli E., Angiuli F., Boutinaud P., Mahiou R.* Optical Spectroscopy and Excited State Dynamics of CaMoO₄:Pr³⁺ // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 185. P. 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.004>
9. *Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Y.L., Solovyov L.A., Dorzhieva S.G., Enkhtuul S., Temuujin J.* A New Double Molybdate of Erbium and Zirconium, Its Crystalline Structure and Properties // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 701. P. 750–753. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.173>
10. *Софич Д.О., Доржиева С.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Шендрик Р.Ю.* Гиперчувствительный переход ⁵D₀–⁷F₂ трехвалентного европия в двойных молибдатах // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 3. С. 384–387. <https://doi.org/10.1134/S0367676519030220>
11. *Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamentsev K.E., Bazarova J.G.* Preparation, Dielectric and Thermal Characteristics of a New Series Cs–R–Ti–Molybdates (R = Al, Fe, Ga, Sc, In) // *Solid State Commun.* 2015. V. 217. P. 25–27. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.05.015>
12. *Sarapulova A.E., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova J., Grossman V., Bush A.A., Antonyshyn I., Schmidt M., Bell A.M.T., Knapp M., Ehrengerg H., Eckert J., Mikhailova D.* Possible Piezoelectric Materials CsMZr_{0.5}(MoO₄)₃ (M = Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga, In) and CsCrTi_{0.5}(MoO₄)₃: Structure and Physical Properties // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. P. 1763–1773. <https://doi.org/10.1021/jp4077245>
13. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю., Гадиров Р.М.* Люминесцентные свойства твердых растворов K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.5), легированных ионами Eu³⁺ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 5. С. 482–487. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18050081>
14. *Bazarova J.G., Logvinova A.V., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Dorzhieva S.G., Temuujin J.* Synthesis of New Triple Molybdates K₅RZr(MoO₄)₆ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc) in the K₂MoO₄–R₂(MoO₄)₃–Zr(MoO₄)₂ Systems, Their Structure and Electrical Properties // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 741. P. 834–839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.208>
15. *Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Доржиева С.Г., Базарова Ц.Т.* Синтез, структура и свойства тройных молибдатов K₅RZr(MoO₄)₆ в системах K₂MoO₄–R₂(MoO₄)₃–Zr(MoO₄)₂ (R = трехвалентные элементы) // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2019. Т. 9. № 2. С. 202–211. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-202-211>
16. *Софич Д., Доржиева С.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Шендрик Р.Ю.* Люминесценция ионов Pr³⁺ и Nd³⁺ в двойных молибдатах // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. Вып. 5. С. 943–945. <https://doi.org/10.21883/00000000000>
17. *Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.* Фазовые соотношения в системах Cs₂MoO₄–Ln₂(MoO₄)₃–Zr(MoO₄)₂ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) // *Вестн. Бурятского госуниверситета.* 2013. Вып. 3: Химия, физика. С. 65–69.