

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2831>

Поступила в редакцию 28.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.22

Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов

©2020 Б. Г. Базаров^{a,b}, Р. Ю. Шендрик^{c,d}, Ю. Л. Тушинова^{a,b}, Д. О. Софич^c, Ж. Г. Базарова^a

^aБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

^bБурятский государственный университет им. Д. Банзарова,
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

^cИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
ул. Фаворского, 1а, Иркутск 664033, Российская Федерация

^dИркутский государственный университет,
бульвар Гагарина, 20, Иркутск 664003, Российская Федерация

Аннотация

К настоящему времени всесторонне изучены двойные молибдаты одно- и четырёхвалентных элементов, достаточно полно исследованы системы с молибдатами одно- и трёхвалентных элементов. Некоторые материалы на основе двойных молибдатов, например, содержащие лантаниды, являются перспективными для лазерной техники и электроники. Между тем, сведения о свойствах, особенно оптических, у молибдатов, содержащих редкоземельные элементы и цирконий, ограничены. Целью данной работы являлось исследование люминесцентных свойств самоактивированных тербийсодержащих циркономолибдатов составов $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3) и $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1), кристаллизующихся в двух разных структурных типах.

Порошковые образцы исследуемых молибдатов синтезированы керамической технологией. В работе использованы методы измерения спектров поглощения, возбуждения и люминесценции с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950. Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой ДКСШ-250 мощностью 250 Вт через монохроматор МДР-2 и регистрировалась с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решеткой 600 штрихов/мм. В работе исследованы оптические свойства новых циркономолибдатов, содержащих ионы Tb^{3+} . В них обнаружена яркая люминесценция в зелёной области спектра, обусловленная переходами внутри 4f-оболочки редкоземельного иона Tb^{3+} , возбуждающегося как в полосах, связанных с 4f-4f переходами, так и в полосе с переносом заряда. Идентифицированы наблюдаемые спектральные линии и полосы люминесценции и возбуждения.

Показано, что положение широкой полосы возбуждения, связанное с переходами «с переносом заряда» от O^{2-} в группах MoO_4^{2-} через связи Mo–O к люминесцентным центрам (Tb^{3+}), не зависит от структуры матрицы. Структура и интенсивность наблюдаемых спектральных линий, свидетельствующие о низкой симметрии кристаллического окружения Tb^{3+} , коррелируют с данными структурного анализа. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании перспективных люминофоров в зелёной области спектра при ультрафиолетовом возбуждении.

Ключевые слова: твёрдофазный синтез, люминесценция, тербийсодержащий циркономолибдат

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-08-799а).

Для цитирования: Базаров Б. Г., Шендрик Р. Ю., Тушинова Ю. Л., Софич Д. О., Базарова Ж. Г. Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов. *Конденсированные среды и межфазные границы* = *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 197–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2831>

✉ Базаров Баир Гармаевич, e-mail: bazbg@rambler.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Лантаноиды люминесцируют в УФ-, видимой и ближней ИК- области, благодаря чему они могут быть использованы в различных областях: лазерной и оптоволоконной технике, медицинской диагностике, а также – для создания сцинтилляторов и люминофоров.

В лантаноидах электроны, находящиеся на $4f$ -оболочке экранированы внешними $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками. В результате этого положение энергетических уровней слабо зависит от окружения, при этом энергетические состояния по-

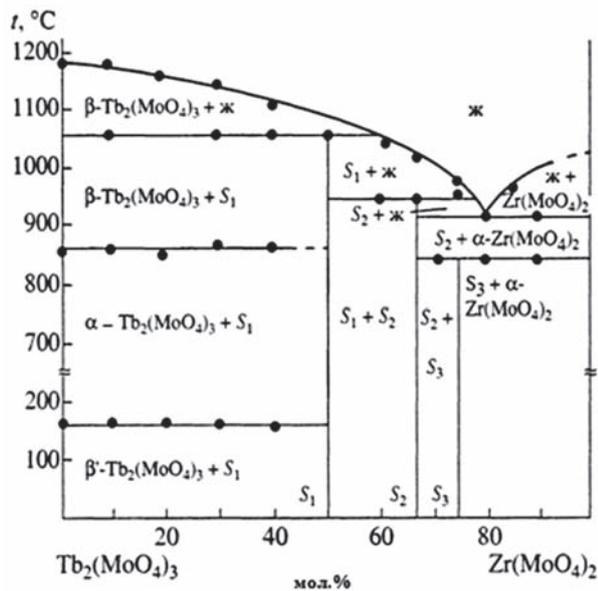


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$

дуровней, за счёт штарковского расщепления, полностью определяются ближайшим окружением редкоземельных ионов (РЗИ).

Исследования, направленные на поиск новых материалов для матриц, активированных РЗИ, являются актуальными. Изучению люминесцентных свойств двойных молибдатов циркония и лантаноидов посвящены работы российских и зарубежных учёных [1–6], в то же время люминесцентные свойства циркономолибдатов с Tb^{3+} состава $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ изучены не были.

Нами в результате исследования системы $Tb_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ впервые было установлено образование трёх новых молибдатов составов: $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3), $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$ (1:2) и $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1) (рис. 1) [7].

Структуры двух первых молибдатов 1:3 (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) и 1:2 (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) были решены на монокристаллах (рис. 2а, б) [8–10].

Структура молибдата 1:1 уточнена на примере изоструктурного $Er_2Zr(MoO_4)_5$ с использованием метода «Ритвельда и минимизации производной разности» (рис. 3) [11].

Целью данной работы являлось исследование люминесцентных свойств самоактивированных тербийсодержащих циркономолибдатов составов 1:3 и 1:1, кристаллизующихся в двух разных структурных типах.

2. Экспериментальная часть

Измерены спектры поглощения, возбуждения и свечения Tb^{3+} в двух тербийсодержащих матрицах $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (пр. гр. $Cmc2_1$, $Z = 4$) и

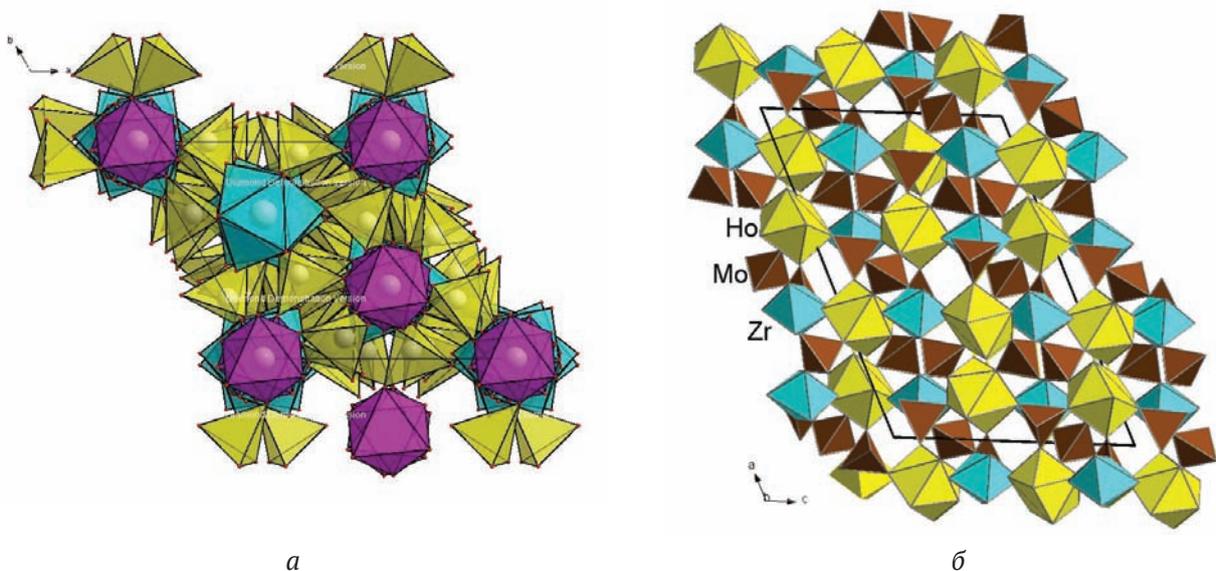


Рис. 2. Фрагмент структуры $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) ($Ln = Nd$) (а); фрагмент структуры $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) (б)

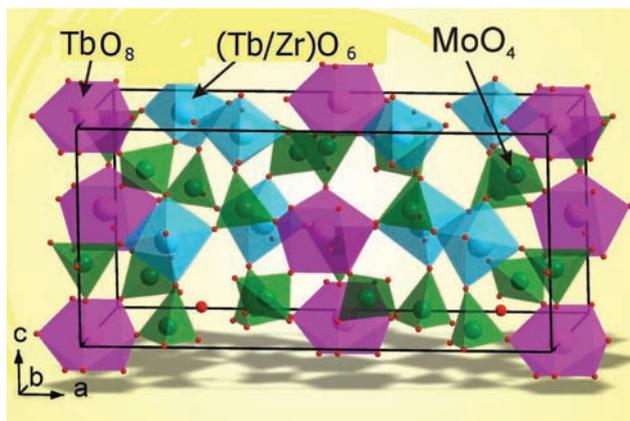


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ (пр.гр. $\text{Cmc}2_1$, $Z = 2$)

$\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (пр.гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Молибдаты получены керамической технологией [7].

Для изучения оптических свойств исследуемых образцов регистрировались спектры поглощения, свечения и возбуждения в интегрирующей сфере при различных температурах.

Спектры поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, оснащенного интегрирующей сферой. При съёмке спектров поглощения исследуемый образец насыпался в ампулу из кварцевого стекла марки КУ-1 и помещался внутрь интегрирующей сферы, поглощение пустой пробирки вычиталось из спектра поглощения.

Люминесценция возбуждалась в спектральном интервале 200–500 нм ксеноновой лампы

ДКСШ-250 мощностью 250 Вт через монохроматор МДР-2 с нарезной решеткой 1200 штрихов/мм. Свечение регистрировалось с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решеткой 600 штрихов/мм. Спектральный размер щелей монохроматора варьировался от 1.2 нм до 0.3 нм. Измерения при температуре 77 К проводились в откачанном криостате. Спектры возбуждения корректировались на спектр возбуждения люмогена.

3. Результаты и обсуждение

В спектрах возбуждения исследуемых образцов наблюдаются два типа полос – узкие, соответствующие переходам внутри 4f-оболочки РЗИ, и широкие полосы, связанные с полосами переноса заряда в комплексах MoO_4^{2-} на РЗЭ.

В $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ при возбуждении в УФ области наблюдается интенсивная люминесценция в зеленой области спектра (рис. 4).

Спектр свечения при возбуждении в полосе с энергией 26500 см^{-1} ($\lambda = 377 \text{ нм}$), измеренный при температуре 77 К, представлен на рис. 4 (кривая 1). Наблюдаемые в спектре полосы связаны с электронными переходами внутри 4f оболочки с 5D_4 терма на 7F_J ($J = 1-6$) термы. В спектре свечения наибольшую интенсивность имеет полоса с максимумом в области 18500 см^{-1} ($\lambda = 540 \text{ нм}$), которая связана с магнитно-дипольным переходом $^5D_4 - ^7F_5$. Интенсивность этого перехода слабо изменяется в зависимости от величины кристаллического поля. Наблюдаемая

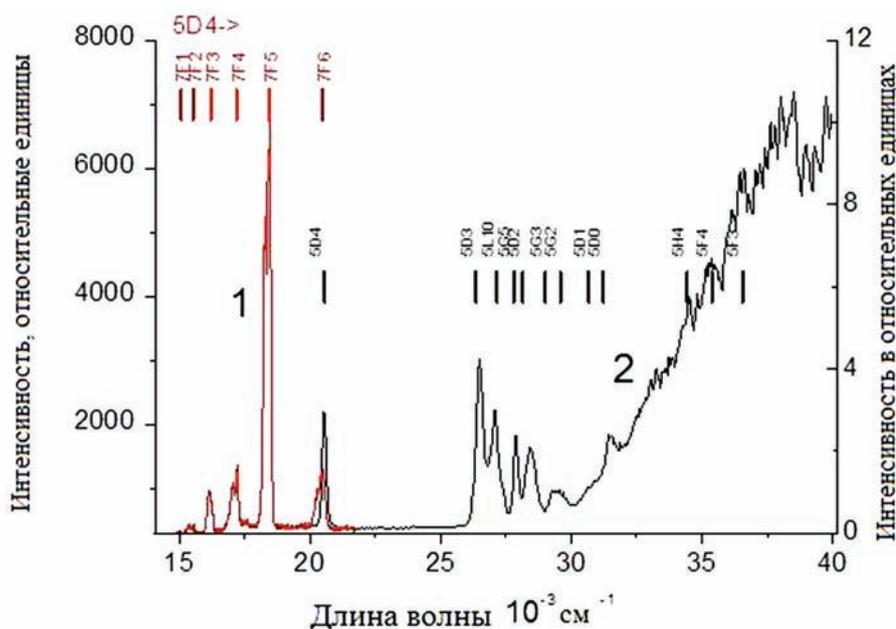


Рис. 4. Спектры свечения (кривая 1) и возбуждения (кривая 2) образца $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$, измеренные при температуре 77 К

полоса расщеплена на три линии с энергиями 18280, 18405, 18460 см^{-1} .

Полоса люминесценции с максимумом 20500 см^{-1} ($\lambda = 488$ нм) связана с электрически-дипольным переходом ${}^5D_4 - {}^7F_6$ в ионе Tb^{3+} , который чувствителен к окружению (но не гиперчувствительный) и зависит от симметрии кристаллического поля. Переходы ${}^5D_4 - {}^7F_1$ в свечении иона Tb^{3+} имеют низкую интенсивность. Интенсивности полос, связанные с $f-f$ переходами, снижаются с уменьшением J следующим образом: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3 > {}^7F_2$. Наличие тонкой структуры в спектрах свечения переходов ${}^5D_4 - {}^7F_j$ в ионах тербия связано с их чувствительностью к окружению лиганда.

Полоса ${}^5D_4 - {}^7F_6$ более интенсивна по сравнению с интенсивностями других полос (кроме ${}^5D_4 - {}^7F_3$), расщеплена на три пика, что может свидетельствовать о пространственном искажении TbO_9 -девятивершинника с понижением симметрии до C_{2v} [12], что коррелирует с данными структуры. Наличие интенсивных линий магнитно-дипольных и электрически-дипольных переходов в спектре указывает также о наличии нескольких разных типов лигандов [13].

Свечение возбуждалось в полосе с энергией 26500 см^{-1} ($\lambda = 377$ нм), соответствующей переходу ${}^4F_0 - {}^5D_3$, спектр возбуждения измерялся для полосы с энергией 18500 см^{-1} ($\lambda = 540$ нм), соответствующей переходу ${}^5D_4 - {}^4F_5$. Вертикальными линиями показаны энергии термов свободного иона Tb^{3+} . В спектре возбуждения (рис. 4, кривая 2) наблюдается ряд тонких полос, свя-

занных с переходами с основного состояния 7F_0 на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием термы $4f^8$ состояния. Полоса в области 37000 см^{-1} ($\lambda = 270$ нм) связана с переходами с переносом заряда в комплексах $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Спектр свечения, возбуждаемого в этой полосе, практически не отличается от спектра при возбуждении в области $4f-4f$ переходов.

Спектр поглощения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ приведен на рис. 5 [2]; он состоит из широкой полосы поглощения в ультрафиолетовой области и одного узкого пика с низкой интенсивностью, относящегося к $4f-4f$ переходу из основного состояния ионов тербия 7F_6 в нижнее возбужденное состояние 5D_4 . Для переходов Tb^{3+} характерна низкая сила осциллятора, вследствие чего большинство полос внутрицентровых переходов в спектре поглощения не видны относительно других полос поглощения.

На рис. 6 [2] приведены спектры возбуждения и люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. В области 480–680 нм (20800–14700 см^{-1}) наблюдаются интенсивные узкие полосы свечения; это характерно для переходов Tb^{3+} с уровня D_4 на нижние уровни 7F_j ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$). В спектре возбуждения наблюдаются переходы из основного состояния 7F_6 . При возбуждении в $4f-4f$ полосах наибольшая интенсивность люминесценции достигается при длине волны возбуждения 380 нм (переход ${}^7F_6 - {}^5D_3$). В области 300 нм (33300 см^{-1}) наблюдается широкая интенсивная полоса возбуждения. Семь узких линий в спектре свечения относятся к переходам $\text{Tb}^{3+}: {}^5D_4 - {}^7F_6$ (электри-

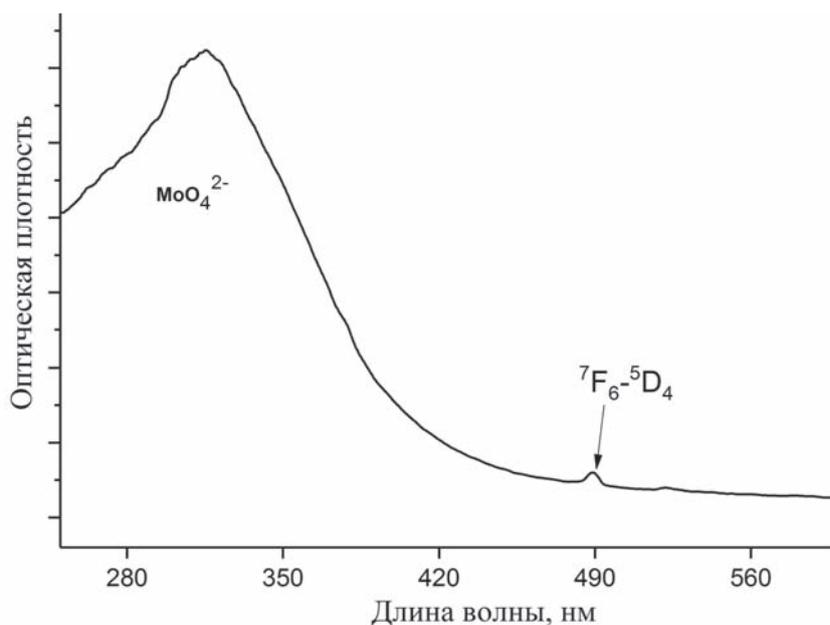


Рис. 5. Спектр поглощения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

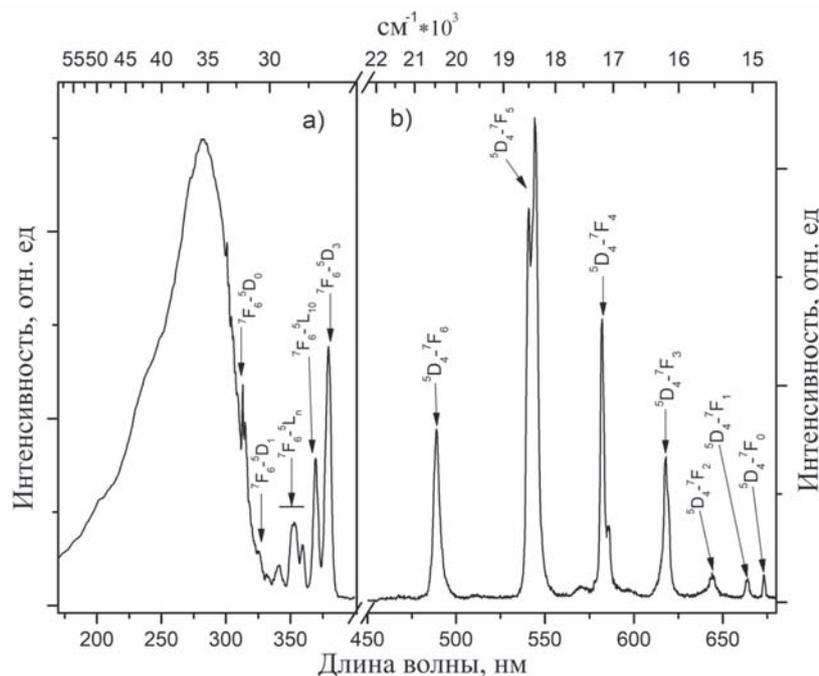


Рис. 6. Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ при температуре жидкого азота

чески-дипольный переход, 488 нм (20500 см^{-1}), $^5D_4-^7F_5$ (магнитно-дипольный переход, 540 нм (18500 см^{-1})), $^5D_4-^7F_4$ (582 нм (17180 см^{-1})), $^5D_4-^7F_3$ (618 нм (16180 см^{-1})), $^5D_4-^7F_2$ (644 нм (15530 см^{-1})), $^5D_4-^7F_1$ (663 нм (15080 см^{-1})) и $^5D_4-^7F_0$ (673 нм (14860 см^{-1})). Наиболее интенсивная линия, достигающая пика при 540 нм (18500 см^{-1}), обеспечивает зеленоватый цвет $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$.

Измерены времена затухания люминесценции при температурах 297 К и 77 К, соответствующие различным переходам внутри f оболочки при различных длинах волн возбуждения (таблица).

4. Выводы

Подводя итоги проведённых исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих молибдатов циркония двух составов (1:3 и 1:1) и структур ($R\bar{3}c$, $Z = 6$ и $Smc2_1$, $Z = 4$). Идентифицированы наблюдаемые спектральные линии и полосы люминесценции и возбуждения. Особенности структуры матрицы определяют спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} .

2. Сравнение спектров возбуждения тербийсодержащих молибдатов, различающихся строением, показывает, что положение широкой полосы возбуждения, связанное с переходами «с переносом заряда» от O^{2-} в группах MoO_4^{2-} через связи $Mo-O$ к люминесцентным центрам

Таблица. Времена затухания основных переходов Tb^{3+} при 297 и 77 К

| $(^5D_4-^7F_J)$ | Длина волны (нм) | | Время затухания (мкс): | |
|-----------------|------------------|-------------|------------------------|------|
| | Свечение | Возбуждение | 297 К | 77 К |
| 6 | 488 | 270 | 420 | 400 |
| | | 352 | 390 | 360 |
| | | 370 | 430 | 400 |
| | | 380 | 430 | 390 |
| 5 | 540 | 270 | 420 | 400 |
| | | 352 | 460 | 410 |
| | | 370 | 450 | 400 |
| 4 | 582 | 380 | 450 | 420 |
| | | 290 | 420 | 400 |
| | | 352 | 500 | 390 |
| 4 | 582 | 370 | 420 | 370 |
| | | 380 | 420 | 410 |

(Tb^{3+}), не зависит от структуры матрицы и природы РЗЭ.

3. Структура полосы, связанной с электрически-дипольным переходом $^5D_4-^7F_6$ в ионе Tb^{3+} свидетельствует о пространственном искажении TbO_9 с понижением симметрии. Наличие интенсивных линий магнитно-дипольных ($^5D_4-^7F_5$) и электрически-дипольных ($^5D_4-^7F_6$) переходов также свидетельствует о наличии низкой симметрии. Всё это коррелирует с данными структурного анализа.

4. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании перспективных люминофоров в зеленой области спектра при ультрафиолетовом возбуждении.

Благодарности

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН» и ЦКП БНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Софич Д. О., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Гиперчувствительный переход $^5D_0-^7F_2$ трехвалентного европия в двойных молибдатах. *Изв. РАН, Сер. физич.* 2019;83(3): 384–387. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0367676519030220>
- Sofich D., Tushinova Yu. L., Shendrik R., Bazarov B. G., Dorzhieva S. G., Chimitova O. D., Bazarova J. G. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: Eu, Tb). *Opt. Mater.* 2018;81: 71–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.028>
- Софич Д., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Ю.Л. Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах. *ФТТ.* 2019;61(5): 943–945. DOI: <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.05.47598.35F>
- Доржиева С. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Непомнящих А. И., Шендрик Р. Ю., Базарова Ж. Г. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов. *Изв. РАН. Сер. физич.* 2015;79(2): 300–303. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0367676515020076>
- Baur F., Justel Th. New red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$ and the influence of host absorption on its luminescence efficiency. *Aust. J. Chem.* 2015;68(11): 1727–1734. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH15268>
- Qi S., Huang Y., Cheng H., Seo H. J. Luminescence and application of red-emitting phosphors of Eu^{3+} -activated $\text{R}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (R = La, Sm, Gd). *Electron. Mater. Lett.* 2016;12(1): 171–177. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-015-5244-1>
- Базарова Ж. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Доржиева С. Г. Двойные молибдаты редкоземельных элементов и циркония. *Изв. АН. Сер. химич.* 2017;(4): 587–592. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29112631>
- Клевцова Р. Ф., Солодовников С. Ф., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Глинская Л. А., Базарова Ж. Г. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. *ЖСХ.* 2000;41(2): 343–348. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/15321/>
- Базаров Б. Г., Гроссман В. Г., Клевцова Р. Ф., Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Глинская Л. А., Тушинова Ю. Л., Федоров К. Н., Базарова Ж. Г. Кристаллическая структура двойного молибдата $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$. *ЖСХ.* 2009;50(3): 567–571. режим доступа: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/a76/a769f642103101e559f4b38d5805319e.pdf>
- Grossman V. G., Bazarov B. G., Bazarova T. T., Bazarova J. G., Glinskaya L. A., Temuujin J. Phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{MoO}_4 - \text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system and the crystal structure of $\text{Ho}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ and $\text{TlHoZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$. *J. Ceram. Process. Research.* 2017;18(12): 875–881.
- Bazarov B. G., Bazarova J. G., Tushinova Y. L., Solovyov L. A., Dorzhieva S. G., Surenjav E., Temuujin J. A new double molybdate of erbium and zirconium, its crystalline structure and properties. *J. Alloys Compd.* 2017;701: 750–753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.173>
- Bunuel M. A., Lozano L., Chaminade J. P., Moine B., Jacquier B. Optical properties of Tb^{3+} -doped Rb_2KInF_6 elpasolite. *Opt. Mater.* 1999;13(2): 211–223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00085-8)
- Gupta S. K., Ghosh P. S., Yadav A. K., Pathak N., Arya A., Jha S. N., Bhattacharyya D., Kadam R. M. Luminescence properties of $\text{SrZrO}_3/\text{Tb}^{3+}$ perovskite: host-dopant energytransfer dynamics and local structure of Tb^{3+} . *Inorg. Chem.* 2016;55(4): 1728–1740. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02639>

Информация об авторах

Базаров Баур Гармаевич, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Шендрик Роман Юрьевич, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории Физики монокристаллов Института геохимии имени А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: r.shendrik@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6810-8649>.

Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им.

Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: tushinova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>.

Софич Дмитрий Олегович, м. н. с. лаборатории Физики монокристаллов Института геохимии имени А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: sofich-dmitriy@live.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2836-3597>.

Базарова Жибзема Гармаевна, д. х. н., гл. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vsru.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.