

## Возможности адаптации спектра фотолюминесценции шеелитов $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ к спектру эмиссии ламп накаливания: соединения $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

© В.В. Баковец,<sup>1</sup> Е.С. Золотова,<sup>1</sup> О.В. Антонова,<sup>1</sup> И.В. Корольков,<sup>1,2</sup> И.В. Юшина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: becambe@niic.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2015 г.)

Методами рентгенофазового анализа, фотолюминесцентной, комбинированного рассеяния и диффузного отражения спектроскопий исследованы особенности фотолюминесценции соединений со структурой шеелита  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , связанные с изменением дальнего и ближнего порядков кристаллической решетки, при изменении концентрации активатора красной области фотолюминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в интервале 1–4 mol.%, в котором сохраняется фотолюминесценция матрицы в области 484–557 nm. Введение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к перестройке структуры решетки, так что до 10% этих ионов стимулируют образование центросимметричной локализации при замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , находящихся в нецентросимметричной локализации. Установлено, что спектральная энергетическая светимость более эффективного люминофора  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  может быть приближена к этому параметру для лампы накаливания при концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  1–2 mol.%.

### Введение

Развитие работ в направлении использования фотолюминофоров в качестве конечных преобразователей спектра излучения осветительных люминесцентных и светоизлучающих диодных (LED) энергосберегающих ламп тормозится отсутствием составов, имеющих спектр излучения, аналогичный спектрам ламп накаливания. Естественным энергетически выгодным выбором возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) таких ламп является ультрафиолетовая и синяя полосы излучения ртутного разряда 253 nm и LED 350–450 nm диод на базе GaN соответственно. Для достижения комфортного человеческому глазу спектра излучения осветительных

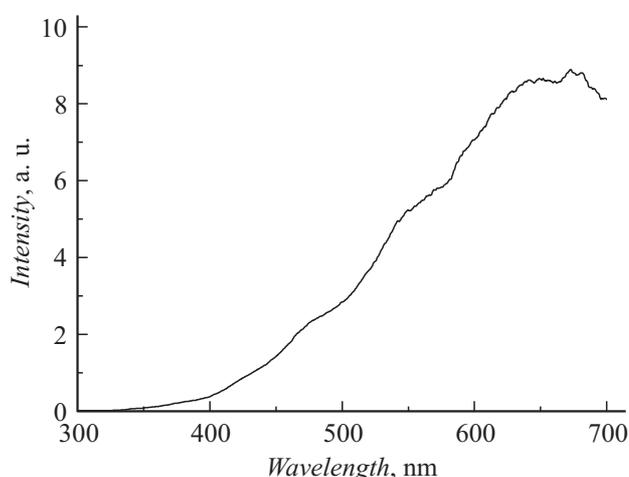


Рис. 1. Спектр типичной промышленной лампы накаливания.  $T = 2800 \text{ K}$ .

устройств, эталоном которого является спектр ламп накаливания, разрабатываются смеси люминофоров с полосами излучения в различных областях спектра: красной, зеленой и синей [1,2]. Вместе с тем большинство неорганических люминофоров, а именно они являются надежными и долговременными излучателями, характеризуется довольно узкими полосами излучения, так что в конечном счете такие излучатели имеют дискретный спектр люминесценции, в отличие от сплошного спектра излучения ламп накаливания (рис. 1). С этой точки зрения люминофоры с широкими полосами ФЛ являются перспективными базовыми материалами, дополнение спектров которых до спектров, близких к лампам накаливания, позволит решить рассматриваемую проблему. Наиболее приемлемыми и относительно исследованными среди таких люминофоров являются соединения  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  [3–5], излучающие в синезеленой области. В отмеченных работах проведены исследования механизма люминесценции и найдены некоторые корреляции дефектности решетки и интенсивности ФЛ. Кроме того, были проведены исследования ФЛ и катодолюминесцентных свойств молибдатов и вольфраматов, легированных активаторами люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , и другими редкоземельными элементами (РЗЭ) без компенсации заряда и с компенсацией его ионами  $\text{Na}^+$  [6,7]. Однако в основном эти исследования имели цель повысить интенсивность основных полос эмиссии активатора: в области 610 nm ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и 550 nm ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . То есть вольфраматы и молибдаты рассматривались ранее с точки зрения потенциальных матриц для активаторов ФЛ. При этом сопутствующая люминесценция матриц подавлялась при использовании

большой концентрации активатора. В связи с этим представляет интерес исследование возможностей соединений  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ , легированных активаторами ФЛ красной области излучения, для получения люминофоров со спектром излучения, близким к спектру излучения ламп накаливания. В качестве активатора красной области излучения перспективным является ион  $\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, целью настоящей работы является изучение особенностей ФЛ люминофоров со структурой шеелита  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  в связи с особенностями кристаллической решетки этих соединений, их реальной структуры и механизмов возбуждения ФЛ. В работе основное внимание будет уделено изучению ФЛ при возбуждении на  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ , для которого имеет место наибольшая интенсивность излучения полосы  $615 \text{ nm}$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . В заключительной части работы будет проведен сравнительный анализ спектров излучения изучаемых люминофоров и лампы накаливания.

## 1. Методика экспериментов

Исследуемые соединения синтезировали методом твердофазных реакций из исходных реагентов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Ев-О-1, ТУ № 48-4-194-42). Навески номинальных составов по 15 г тщательно гомогенизировали, помещали в фарфоровые тигли и отжигали в интервале температур  $600\text{--}1050^\circ\text{C}$  в течение  $20\text{--}40 \text{ h}$ , периодически перетирая. Получены однофазные образцы составов  $\text{Ca}(\text{W/Mo})\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.985}\text{Eu}_{0.01}(\text{W/Mo})\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}(\text{W/Mo})\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.04}(\text{W/Mo})\text{O}_4$ . Однофазность образцов контролировали методом РФА. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр, диапазон  $5\text{--}90^\circ 2\theta$ , шаг  $0.03^\circ 2\theta$ , накопление  $5 \text{ s}$ ). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100 \mu\text{m}$ ). Индицирование дифрактограмм проводили по данным картотеки PDF [8]. С помощью программы PowderCell 2.4 [9] проводили уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ). В качестве моделей использовали структуры  $\text{CaWO}_4$  [10] и  $\text{CaMoO}_4$  [11]. Уточнение проводили в диапазоне углов  $60\text{--}89^\circ 2\theta$ , профиль пиков описывали функцией псевдо-Фойгта. На всех дифрактограммах присутствуют непроиндицированные пики. Однако их интенсивность не превышает  $0.5\%$  от интенсивности максимальной линии основной фазы.

Атомно-эмиссионным спектральным анализом на спектрометре „Thermo Scientific“ iCAP-6500 было установлено, что суммарное содержание примесей металлов (26 элементов) в синтезированных соединениях  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  не превышало

$1.5 \cdot 10^{-1} \text{ wt.}\%$ , наибольшее содержание отдельного элемента не превышает величины  $9 \cdot 10^{-3} \text{ wt.}\%$ .

Спектры ФЛ изучали при комнатной температуре с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN, длина волны возбуждения  $280 \text{ nm}$ . Длина волны выбрана из исследованной области  $240\text{--}300 \text{ nm}$  как наиболее эффективная, без искажения спектров при всех исследованных составах образцов. Спектры возбуждения ФЛ образцов были получены при длине волны эмиссии  $500 \text{ nm}$  для матриц  $\text{Ca}(\text{W/Mo})\text{O}_4$  и  $615 \text{ nm}$  для ионов активатора  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры диффузного отражения  $R_d = F(\lambda)$  исследованных порошковых образцов измеряли стандартным методом с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в диапазоне длин волн  $\lambda$  от  $240$  до  $800 \text{ nm}$ . Точность калибровки оси длин волн  $\pm 0.3 \text{ nm}$  для УФ- и видимого диапазона, воспроизводимость измерений значений длин волн  $\pm 0.1 \text{ nm}$ . Погрешности измерения, связанные с рассеянием света, составляют  $0.01\%$ . Сам метод измерения состоит в сравнении спектрального распределения коэффициента отражения исследуемого образца со спектральным распределением коэффициента отражения эталона. В качестве эталона использовался сульфат бария ( $\text{BaSO}_4$ ). Экстраполируя прямолинейный участок края поглощения до пересечения с осью длин волн, были определены оценочные значения ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

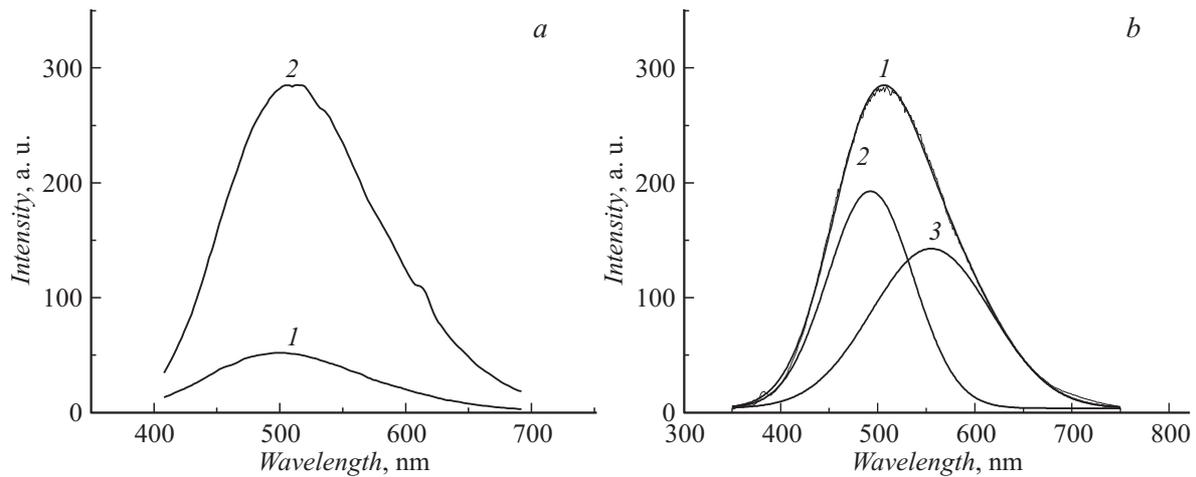
Ближний порядок кристаллической решетки изучали с помощью КР спектроскопии (RS) (на спектрометре Spex Triplemate на длине волны  $488 \text{ nm}$  Ar лазера).

## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

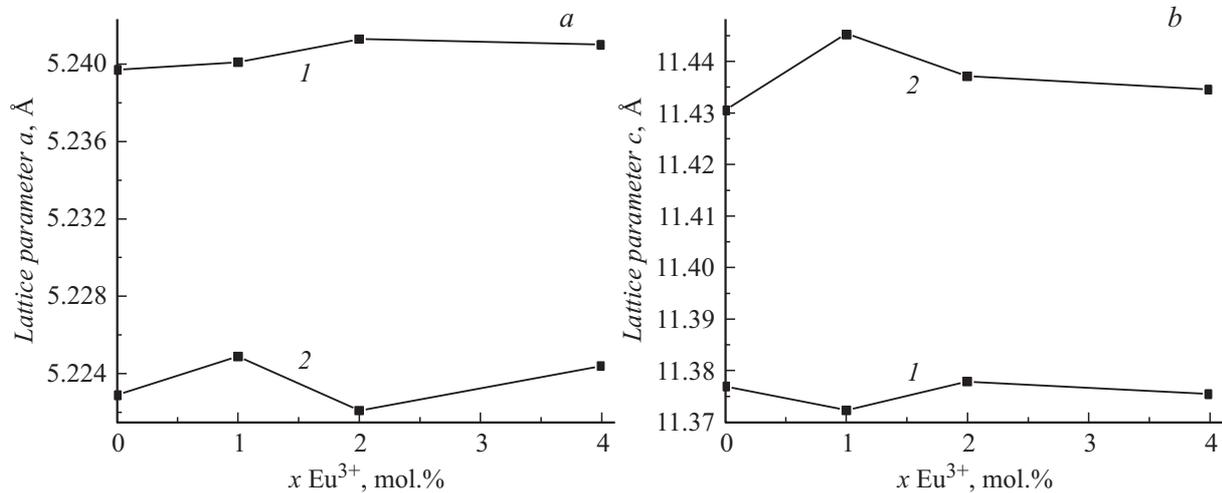
### 2.1. Соединения $\text{CaWO}_4$ и $\text{CaMoO}_4$

Рентгеновская дифрактометрия синтезированных соединений показала, что они имеют решетку шеелита, относящуюся к пространственной группе  $I4_1/a$ , с ПЭЯ  $a = 5.2397(4) \text{ \AA}$  и  $c = 11.3769(2) \text{ \AA}$  для  $\text{CaWO}_4$  (ICSD № 157428) и  $a = 5.2229(4) \text{ \AA}$  и  $c = 11.4305(2) \text{ \AA}$  для  $\text{CaMoO}_4$  (ICSD № 60552) и не содержат примесных фаз.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ образцов  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ , характеризующиеся широкими полосами эмиссии в области  $400\text{--}700 \text{ nm}$ . Спектры образцов можно разложить на два гауссиана с квадратом коэффициента регрессии не ниже  $0.99$ . Спектр ФЛ  $\text{CaWO}_4$  имеет максимумы голубой полосы на длине волны  $484 \text{ nm}$  (интенсивность  $I_b = 33 \text{ a.u.}$ ) и зеленой на длине волны  $544 \text{ nm}$  ( $I_g = 25 \text{ a.u.}$ ) с отношением  $I_b/I_g = 1.32$ , и спектр  $\text{CaMoO}_4$  имеет полосы на длинах волн  $493 \text{ nm}$  ( $I_b = 194 \text{ a.u.}$ ) и  $557 \text{ nm}$  ( $I_g = 144 \text{ a.u.}$ ) с отношением  $I_b/I_g = 1.34$ . Интенсивность полос люминесценции  $\text{CaMoO}_4$  выше в  $\sim 5.5$  раза. При этом наблюдается сдвиг максимума суммарного спектра возбуждения  $\text{CaWO}_4$  в голубую сторону по сравнению с  $\text{CaMoO}_4$ . Голубой



**Рис. 2.** Спектры ФЛ образцов  $\text{CaWO}_4$  — 1 и  $\text{CaMoO}_4$  — 2 (а), разложение спектра образца  $\text{CaMoO}_4$  — 1 на голубую — 2 и зеленую — 3 полосы (б).  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ .



**Рис. 3.** Изменение параметров решетки  $a$  — (а) и  $c$  — (б) с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в вольфрамите — 1 и молибдате — 2.

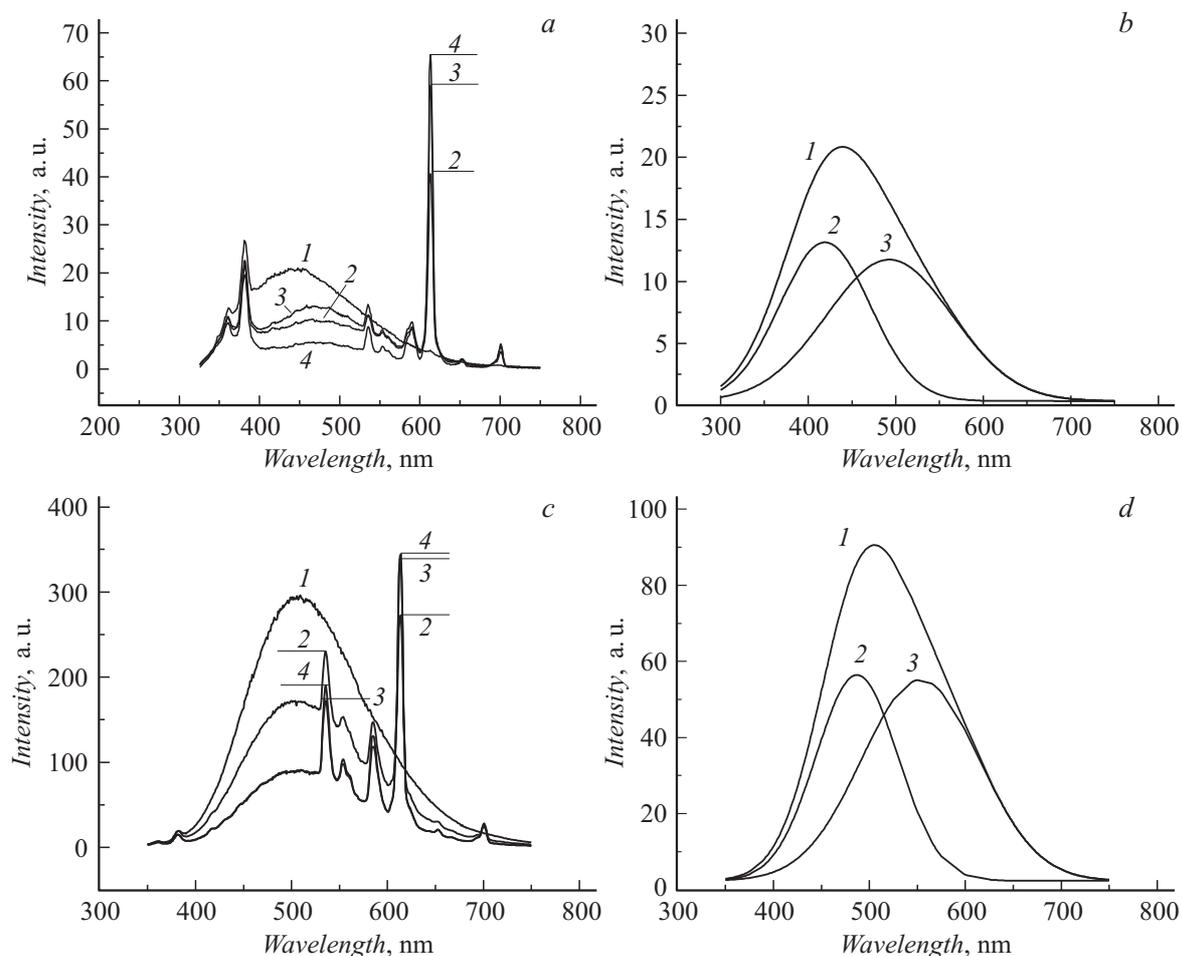
сдвиг максимума является следствием большего радиуса иона  $\text{W}^{6+}$  и большей экранировки атома W, что обеспечивает меньшие ковалентность и поляризованность связи W—O в тетраэдре [12].

## 2.2. Соединения $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

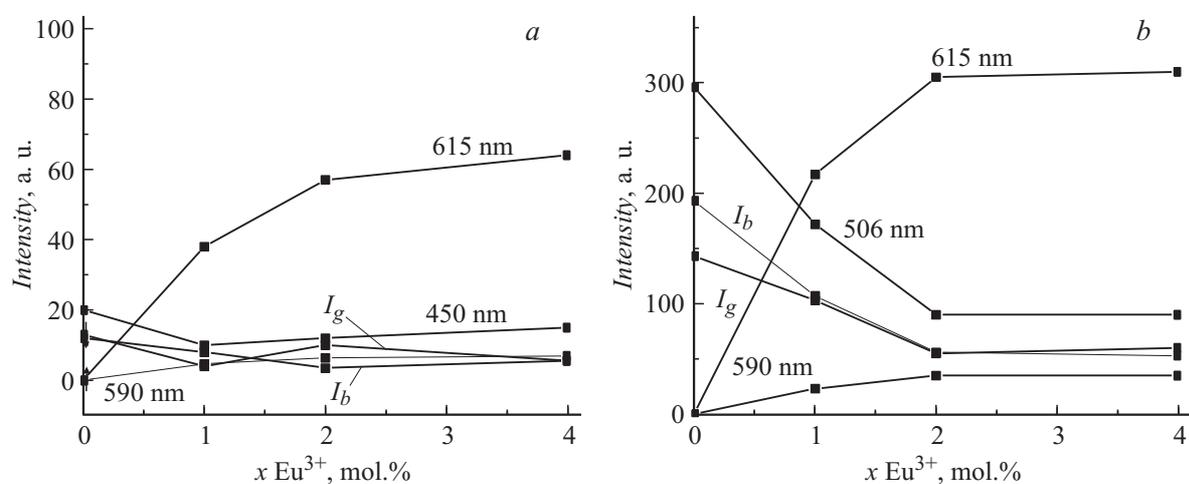
Представленные на рис. 2 спектры ФЛ  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  показывают, что для приближения к спектру ламп накаливания (рис. 1) необходимо добавить активатор красной области эмиссии. Наиболее эффективным таким активатором являются ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . В настоящей работе были выбраны следующие концентрации активатора  $\text{Eu}^{3+}$ : 1, 2 и 4 mol.%, что соответствовало составам люминофоров  $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{MO}_4$ ,  $\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{MO}_4$  и  $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.04}\text{MO}_4$  соответственно, где  $M = \text{W}, \text{Mo}$ . Введение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  вызывает изменение параметров решетки молибдата и вольфрамата (рис. 3). Точность

измерения параметров:  $a$  — 0.0005 Å и  $c$  — 0.0002 Å. Как видно, введение активатора  $\text{Eu}^{3+}$  вызывает искажение решетки, а ПЭЯ изменяются немонотонно. На рис. 4 представлены спектры ФЛ образцов. Интенсивности ФЛ вольфраматы ниже, чем молибдаты, что, возможно, связано с повышенным содержанием дефектов в решетке  $\text{CaWO}_4$  [4], наличие которых приводит к тушению люминесценции [12]. Из представленных спектров видно увеличение интенсивности характеристичных полос ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с увеличением их концентрации и уменьшение интенсивности ФЛ матрицы. Внутриконтинуальные переходы ионов  $\text{Eu}^{3+} 4f^6$  при фотовозбуждении меньше по энергии по сравнению с переносом заряда в группах  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  и  $(\text{WO}_4)^{2-}$ , что определяет эффективную передачу энергии с тетраэдров  $(\text{MO}_4)$  на уровни  $^5D_0$  и  $^5D_1$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [13].

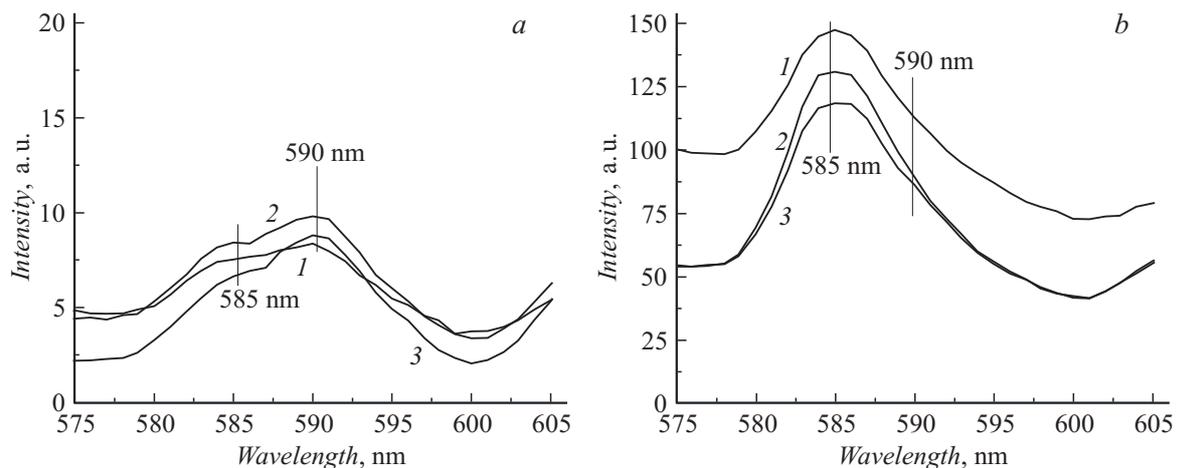
Широкие полосы спектров ФЛ матриц можно разложить с квадратом коэффициента регрессии 0.99 на



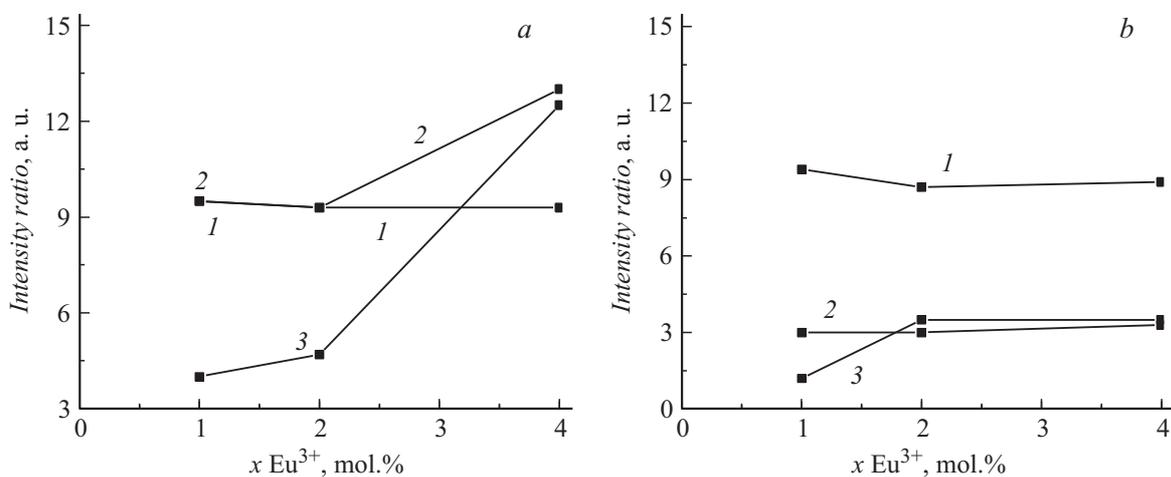
**Рис. 4.** Спектры ФЛ  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (a, b) и  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (c, d). Номера кривых (a, c) 1–4 соответствуют концентрациям 0, 1, 2, 4 mol%. Разложение широких спектров матрицы 1 на голубую 2 и зеленую 3 составляющие:  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (2 mol.%) — (b) и  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (2 mol.%) — (d). Все спектры нормированы по интенсивности.  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ .



**Рис. 5.** Зависимости интенсивностей  $\lambda_{\text{max}}$  характеристических полос ФЛ ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ):  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  — (a),  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  — (b) от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Рис. 6.** Полосы спектра ФЛ в области 580–600 nm CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> — (a) и CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> — (b): концентрация Eu<sup>3+</sup> 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4 mol.%.



**Рис. 7.** Изменение отношений характеристических полос спектров ФЛ систем CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> — (a): I<sub>615</sub>/I<sub>590</sub> — 1, I<sub>615</sub>/I<sub>535</sub> — 2, I<sub>615</sub>/I<sub>450</sub> — 3; CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> — (b): I<sub>615</sub>/I<sub>590</sub> — 1, I<sub>615</sub>/I<sub>535</sub> — 2, I<sub>615</sub>/I<sub>506</sub> — 3 с изменением концентрации активатора Eu<sup>3+</sup>.

две гауссовы полосы *b* (синюю) и *g* (зеленую), причем с увеличением концентрации Eu<sup>3+</sup> от 0 до 4 mol.% для CaWO<sub>4</sub>:Eu отношение амплитуд  $I_b/I_g$  падает при 1 mol.% с 1.12 до 0.49, растет при 2 mol.% до 2.74, а при 4 mol.% Eu<sup>3+</sup> спектр представлен монопиком. Для CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> отношение  $I_b/I_g$  медленно падает с 1.35 (0 mol.%) до 0.75 (1 mol.%), 0.74 (2 mol.%) и 0.65 (4 mol.%).

На рис. 5 представлены зависимости изменения амплитуд характеристических полос спектров ФЛ ионов Eu<sup>3+</sup> — 535, 554, 590, 615 и 700 nm, а также матриц 506 и 450 nm. Для понимания особенностей механизма ФЛ систем CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> и CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> необходимо воспользоваться анализом характеристических полос ионов Eu<sup>3+</sup> 590 и 615 nm для вольфрамата и молибдата. Известно [14,15], что полоса 590 nm соответствует излучательному магнитно-дипольному переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ионов Eu<sup>3+</sup>, локализованных в центросимметричной позиции кристаллической решетки. Полоса

спектра ФЛ в области 615 nm соответствует излучательному электро-дипольному переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ионов Eu<sup>3+</sup>, локализованных в нецентросимметричной позиции. Соотношение интенсивностей  $I_{615}/I_{590}$  указанных полос пропорционально отношению числа ионов Eu<sup>3+</sup> в нецентросимметричной позиции к числу ионов в центросимметричной позиции, так называемое асимметрическое отношение (АО) [16,17]. С другой стороны, так как ионы Eu<sup>3+</sup> замещают Ca<sup>2+</sup> т.е. имеет место гетеровалентное замещение, анализ величин АО может дать представление о структурных особенностях размещения ионов Eu<sup>3+</sup> в рассматриваемых системах.

В рассматриваемых образцах полоса 590 nm (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) частично накладывается на полосу 585 nm (переход  $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ ) [18] (рис. 6). Эти спектры разлагаются с квадратом коэффициента регрессии 0.99 на две полосы 585 и 590 nm. Их интенсивности характеризуются тем, что  $I_{585} < I_{590}$  для CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> и  $I_{585} > I_{590}$

для  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . Полученные интенсивности полос 590 nm были использованы для нахождения АО.

На рис. 7 представлены отношения интенсивностей наиболее сильных полос спектра ФЛ иона  $\text{Eu}^{3+}$  535 и 590 nm и отношения максимумов интенсивностей широких полос ФЛ матриц  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  450 и 506 nm соответственно к интенсивности полосы 615 nm. Зависимости  $I$  являются асимметрическими отношениями. Как видно, АО для вольфрамата и молибдата равны 9 и практически не зависят от концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Это означает, что около 10% всех ионов  $\text{Eu}^{3+}$  локализованы в центросимметричном окружении в обеих матрицах. Такое поведение АО дает основание предполагать, что устойчивое отношение ионов двух локализаций определяется образованием устойчивых структурных единиц  $[(\text{EuO}_8)_{cs} \cdot z(\text{EuO}_8)]_{as}$ , где  $z \approx 9$ , статистически распределенных в кристаллической решетке, при замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в структурных единицах  $(z+1)\text{CaO}_8$  независимо от концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Здесь индексы *cs* и *as* обозначают центросимметричную и нецентросимметричную локализацию ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Естественно принять, что группы  $(\text{EuO}_8)_{cs}$  и  $(\text{EuO}_8)]_{as}$  не являются ближайшими соседями, а разделены тетраэдрами  $[\text{MoO}_4]$  и  $[\text{WO}_4]$ . Именно это окружение и создает условия перестройки центральной группы  $(\text{EuO}_8)]_{as}$  в центросимметричную локализацию  $(\text{EuO}_8)_{cs}$ . Как известно, структурные единицы  $\text{CaO}_8$  представляют псевдокубическое окружение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{O}^{2-}$  [10,11] и, следовательно, не имеют центра инверсии. Характерно, что отношение  $I_{615}/I_{535}$ , где длина волны 535 nm соответствует излучательному переходу  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ , увеличивается с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  до 2 mol.%, а затем остается постоянным для  $\text{CaMoO}_4$  и растет для  $\text{CaWO}_4$ .

Необходимо отметить, что при одинаковых величинах АО для  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $I_{585} < I_{590}$  и  $I_{585} > I_{590}$  соответственно (рис. 6). Это означает, что для  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  интенсивность излучения перехода  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$  выше интенсивности излучения перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Так как энергия уровня  ${}^5D_1$  выше энергии уровня  ${}^5D_0$ , возбуждение ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  за счет передачи энергии возбужденного тетраэдра  $[\text{MoO}_4]$  происходит с захватом энергии фононов. Это реально, так как энергия фононов тетраэдра  $[\text{MoO}_4]$  выше энергии фононов тетраэдра  $[\text{WO}_4]$  ввиду большей ковалентности и поляризуемости связи Mo–O [12].

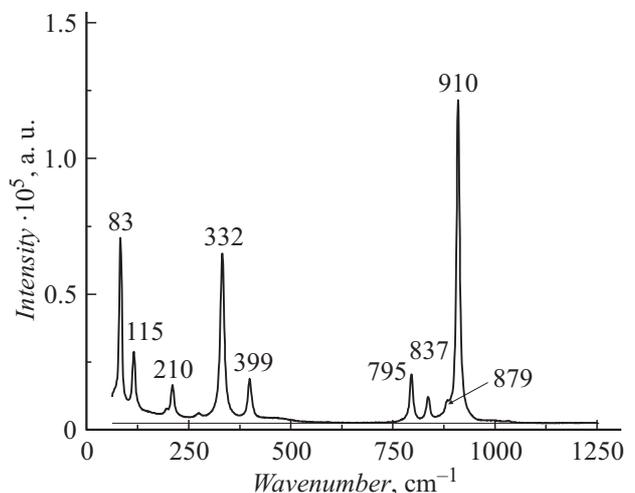
Спектры RS  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (0–4 mol.%) и  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (0–4 mol.%) аналогичны спектрам образцов без  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако для образцов  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (1–2 mol.%) в спектре появляется слабый пик  $879 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 8). Для концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  4 mol.% имеется плечо при разложении пика  $912 \text{ cm}^{-1}$ , чего нет для  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . Отмечаются характеристические отношения самых сильных полос внутренних мод тетраэдра  $[\text{MO}_4]$  [3,4]  $I_{912}$  и  $I_{878}$  вольфрамата и молибдата соответственно к внешним решеточным модам шеелитов  $I_{83}$  и  $I_{112}$  (табл. 1). Как следует из таблицы, для вольфрамата введение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  практически не меняет указанного отношения. Для

**Таблица 1.** Изменение отношений RS полос внутренних мод тетраэдров  $[\text{MO}_4]$  к внешним решеточным модам шеелита

Концентрация $\text{Eu}^{3+}$ , mol.%	0	1	2	4
$\text{CaWO}_4$ , $I_{912}/I_{83}$	1.84	1.74	1.80	1.80
$\text{CaMoO}_4$ , $I_{878}/I_{112}$	2.89	2.90	3.20	1.92

молибдата эти отношения имеют значительно большие величины, слабое возрастание с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  до 2 mol.% и заметное снижение при концентрации 4 mol.%. Для этого образца характерен так же сильный подъем базовой линии, что указывает появление фоновой люминесценции из-за нарушения ближнего порядка решетки.

Из рис. 4 и 5 ясно, что повышение интенсивности ФЛ иона  $\text{Eu}^{3+}$  на полосе 615 nm сопровождается понижением интенсивности ФЛ матрицы (шеелита) в области 440–506 nm. Это явление объясняется тем, что возбуждение внутриконтинуальных переходов  $\text{Eu}^{3+} 4f^6$  предпочтительнее по сравнению с переносом заряда в группе  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ , что обеспечивает эффективную передачу энергии возбуждения с  $(\text{MoO}_4)^{2+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  [13]. Очевидно, аналогичное относится и к вольфрамату. Рис. 4, b, d и 5 демонстрируют надежное разделение широкой полосы спектра ФЛ матриц на две составляющие *b* — голубую и *g* — зеленую. В литературе нет четкой и однозначной привязки голубой и зеленой полос ФЛ к электронным переходам в тех или иных структурных элементах кристаллической решетки. Ясно, что основное УФ возбуждение ФЛ в рассматриваемых соединениях возникает за счет переноса заряда с иона  $\text{O}^{2-}$  на ион  $\text{W}^{6+}$  или  $\text{Mo}^{6+}$  (электрон переходит с орбитали  $\text{O } 2p$  на  $\text{W } 5d$  или  $\text{Mo } 4d$ ) [13,19]. Затем это возбуждение, в связи



**Рис. 8.** RS-спектр образца  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (2 mol.%).

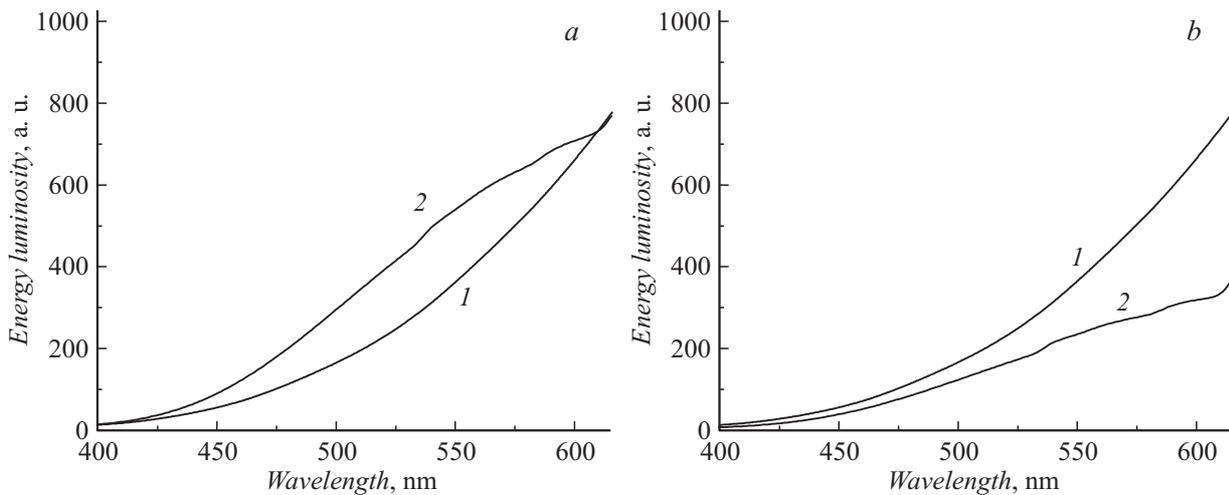


Рис. 9. Спектральные энергетические светимости лампы накаливания (1) и ФЛ (2) для образцов  $\text{CaMoO}_4$  с уровнем легирования  $\text{Eu}^{3+}$ : 1 — (a) и 2 mol.% — (b).

с высокой энергией прямого излучательного перехода матрицы (шеелита) 5–6 eV (табл. 2) частично передается на уровни  $^5D_J$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  с последующими излучательными переходами  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  (535 nm),  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  (554 nm),  $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$  (585 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (591–594 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (615 nm) и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (700 nm) [18]. На основании рис. 5 можно сделать заключение, что при введении  $\text{Eu}^{3+}$  до 1 mol.% в молибдат основная передача возбуждения ФЛ полосы 615 nm сопровождается резким тушением голубой полосы ФЛ матрицы шеелита. При больших концентрациях ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в молибдате и при всех концентрациях этих ионов в вольфрамите передача возбуждения ФЛ полосы 615 nm примерно одинакова с уровнем возбуждения голубой и зеленой полос ФЛ матрицы.

Величины оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  образцов были определены по спектрам диффузного отражения порошков [20] и представлены в табл. 2. Значения для чистых  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$  соответствуют известным данным [3,4,21,22]. Изменение величины  $E_g$  с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  свидетельствует о том, что межзонный переход электрона осуществляется с изменением импульса, является непрямым и происходит с участием энергии фононов. Эти эффекты коррелирует с изменением ПЭЯ решетки и RS решеточных мод при введении активатора  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таблица 2. Величины оптической ширины запрещенной зоны

$\text{Eu}^{3+}$ , mol.%	0	1	2	4
Соединение	$E_g$			
$\text{CaMoO}_4$	4.5	5.1	4.6	4.7
$\text{CaWO}_4$	5.2	5.6	6.0	4.9

### 2.3. Кристаллохимия катионного замещения $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$

Полученные результаты по изменению спектров ФЛ шеелитовых матриц  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ , легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , не согласуются с известными заключениями о кристаллохимических особенностях замещения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Например, в работе [13] указывается на то, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  при замещении занимают нецентросимметричную локализацию. Однако тогда должна отсутствовать ФЛ полоса 590 nm [18]. Из представленных выше результатов следует, что АО как значимая характеристика спектра ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  достигает величин 9 для  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ . Таким образом, около 10% ионов  $\text{Eu}^{3+}$  занимают центросимметричную локализацию.

Еще более непонятен механизм замещения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [23], согласно которому компенсация заряда описывается как  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + V''_{\text{Ca}}$ , где  $V''_{\text{Ca}}$  — вакансия иона кальция. В этом случае с точки зрения кристаллохимии нет очевидных возможностей локализации тонов  $\text{Eu}^{3+}$  в центросимметричном состоянии. Участником образования нецентросимметричного окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  может быть вакансия кислорода  $V''_{\text{O}}$ , возможность существования которых в  $\text{CaMoO}_4$  была показана модельными квантово-химическими расчетами [24].

### 2.4. Сравнение светимости лампы накаливания и исследованных люминофоров

Сравнение спектров лампы накаливания (рис. 1) и исследуемых люминофоров (рис. 4) не дает представления о разнице энергетической светимости объектов. Для синтезированных люминофоров подобное сравнение проведем для молибдатов  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , так как интенсивность их ФЛ значительно выше, чем для вольфрамовых.

Для данного конкретного случая сравнение светимости двух объектов с использованием цветового треугольника XYZ [25] создает значительную смысловую неопределенность расчетов координат цвета. Это возникает из-за того, что в рассматриваемом случае невозможно сравнивать светимость лампы накаливания и люминофоров для длин волн более 615 nm, так как данные люминофоры практически не имеют ФЛ в области 615–700 nm и расширение спектра в красную область требует введения дополнительных люминофоров или соответствующих активаторов люминесценции. В связи с этим сравнение проведем с использованием понятия спектральной энергетической светимости объекта [25]. Для этого целесообразно рассмотреть изменения интегралов по длине волны всех спектров излучения, нормированных по интенсивности на длине волны 615 nm (максимум основной полосы ФЛ иона  $\text{Eu}^{3+}$ ). Интегральные кривые представлены на рис. 9. Как видно, спектральная энергетическая светимость для образцов с концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$  1 mol.% выше, а при концентрации > 2 mol.% ниже, чем для лампы накаливания. Следовательно, наилучшая адаптация энергетической светимости исследованных люминофоров на основе  $\text{CaMoO}_4$  к светимости лампы накаливания находится в области концентраций активатора  $\text{Eu}^{3+}$  1–2 mol.%.

### 3. Заключение

Фотолюминесценция молибдатов и вольфраматов кальция со структурой шеелита — это многоуровневый, многоэлектронный процесс, который характеризуется влиянием фонованого спектра, формируемого реальной структурой кристаллической решетки: вакансиями катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и анионов  $\text{O}^{2-}$ . Введение активатора красной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в эти соединения на уровне концентраций 1–4 mol.% вызывает незначительные искажения ПЭЯ, но при этом изменяется ближний порядок кристаллической матрицы  $\text{CaMoO}_4$  и существенно меньше — матрицы  $\text{CaWO}_4$ . Увеличение концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к перекачке энергии возбуждения ФЛ матрицы с переходов заряда в тетраэдрах  $[\text{MoO}_4]$  и  $[\text{WO}_4]$  на более энергетически выгодные переходы  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . ФЛ  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  характеризуется набором широких и узких мод излучения в интервале 400–615 nm, соотношение которых регулируется концентрацией активатора  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее близкая адаптация образцов  $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  по спектральным энергетическим светимостям к лампам накаливания имеет место в области концентраций 1–2 mol.%  $\text{Eu}^{3+}$ . С кристаллохимической точки зрения характерно наличие частичной центросимметричной локализации активатора  $\text{Eu}^{3+}$  в решетках  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ , причем для обеих матриц число этих позиций близко к величине 1/9. Это дает основание предположить образование устойчивых структурных единиц  $[(\text{EuO}_8)]_{cs} \cdot 9[(\text{EuO}_8)]_{as}$ .

Авторы признательны С.И. Кожемяченко за съемку RS спектров образцов.

### Список литературы

- [1] Dabre K.V., Dhoble S.J. // J. Lum. 2014. Vol. 150. P. 55.
- [2] Thangaraju D., Durairajan A., Balaji D., Babu S.M., Hayakawa Y. // J. Lum. 2013. Vol. 134. P. 244.
- [3] Longo V.M., de Figueiredo F.M., Campos A.B., Espinosa J.W.M., Hernandez A.C., Taft C.A., Sambrano J.R., Varela J.A., Longo E. // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. P. 8920.
- [4] Campos A.B., Simões A.Z., Longo E., Varela J.A. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 051923.
- [5] Neera J.S., Kijima N., Cheetham A.K. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 387. P. 2.
- [6] Nazarov M., Noh D.Y. // J. Rare Earths 2010. Vol. 28 P. 1.
- [7] Li X., Yang Z., Guan L., Guo J., Wang Y., Guo Q. // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 478. P. 684.
- [8] Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA].
- [9] Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301.
- [10] Kim J.S., Choi J., Jeong B.M., Kang H.-J. // J. Korean Ceramic Society. 2006. Vol. 43. P. 10.
- [11] Hazen R.M., Finger L.W., Mariathasan J.W.E. // J. Phys. Chem. Sol. 1985. Vol. 46. P. 253.
- [12] Блистанов А.А., Заднепровский Б.И., Иванов М.А., Кочурин В.В., Петраков В.С., Якимова И.О. // Кристаллография. 2005. Вып. 50. С. 319.
- [13] Zhang Z.-J., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T. // Mater. Sci. Engineer. B. 2007. Vol. 145. P. 34.
- [14] Blasse G. // Rev. Chim. Mineral. 1973. Vol. 10. P. 39.
- [15] Chiu C.-H., Wang M.-F., Lee C.-S., Chen T.-M. // J. Sol. Stat. Chem. 2007. Vol. 180. P. 619.
- [16] Yoo H.S., Im W.B., Kim S.W., Kwon B.H., Jeon D.Y. // J. Lumin. 130, 153 (2010).
- [17] Krsmanovic R.M., Antic Z., Nikolic M.G., Mitric M., Dramicanin M.D. // Ceram. Int. 2011. Vol. 37. P. 525.
- [18] Kodaira C.A., Brio H.F., Malta O.L., Serra O.A. // J. Lum. 2003. Vol. 101. P. 11.
- [19] Emen F.M., Altinkaya R. // J. Lum. 2013. Vol. 134. P. 618.
- [20] Kortum G., Braun W., Herzog G. // Angew. Chem. 1963. Vol. 75. N 14. P. 653.
- [21] Ryu J.H., Bang S.Y., Kim W.S., Park G.S., Kim R.M., Yoon J.-W., Shim K.B., Koshizaki N. // J. Appl. Comp. 2007. Vol. 441. P. 146.
- [22] Longo V.M., Cavalcante L.S., Paris E.C., Sczancoski J.C., Pizani J.C., Li M.S., Andres J., Longo E., Varela J.A. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 5207.
- [23] Kang F.-W., Hu Y.H., Chen L., Wang X.J., Wu H.Y., Mu Z.F. // J. Lum. 2013. Vol. 135. P. 113.
- [24] Liu T., Chen J., Yan F. // J. Lum. 2009. Vol. 129. P. 101.
- [25] Гуревич М.М. Фотометрия. Теория, методы и приборы. 2 изд. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 227 с.