

09

Возможности адаптации спектра фотолюминесценции шеелитов Ca к спектру эмиссии ламп накаливания: твердые растворы $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4] : \text{Eu}^{3+}$

© В.В. Баковец,¹ Е.С. Золотова,¹ О.В. Антонова,¹ И.В. Корольков,^{1,2} И.В. Юшина¹

¹ Институт неорганической химии СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: became@niic.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2015 г. В окончательной редакции 16 марта 2016 г.)

Исследованы особенности фотолюминесценции твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4] : \text{Eu}^{3+}$ со структурой шеелита, связанные с изменением дальнего и ближнего порядков кристаллической решетки, изученных методами рентгенофазового анализа, фотолюминесцентной, комбинационного рассеяния и диффузного отражения спектроскопий, при изменении состава раствора $n = 0.0 - 1.0$ с интервалом 0.2 при концентрации активатора красной области фотолюминесценции Eu^{3+} 2 mol.%. Рассмотрен механизм изменения фотолюминесценции твердых растворов при изменении его состава. Аномалии изменения параметров кристаллической решетки, ближнего порядка ее и спектров люминесценции возникают при изменении составов раствора со стороны чистых соединений $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$. При этом centrosymmetric локализация части ионов Eu^{3+} увеличивается со стороны молибдата и уменьшается со стороны вольфрамата. Установлено, что спектральная энергетическая светимость твердого раствора $[0.4\text{CaWO}_4 - 0.6\text{CaMoO}_4] : \text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) наиболее близка к величине этого параметра для лампы накаливания.

Введение

Современное развитие осветительных устройств в основном опирается на энергетически экономичные люминесцирующие вещества. Однако в сравнении с излучателями на основе ламп накаливания фотолюминесцентные (ФЛ) вещества не обеспечивают комфортного восприятия света. Это связано в основном с относительно узколинейчатым спектром излучения эффективных неорганических люминофоров.

В предыдущей части работы [1] было показано, что сочетание широкополосных ФЛ свойств матриц CaWO_4 и CaMoO_4 , активированных ионами Eu^{3+} позволяет приблизить спектр люминофора к спектру лампы накаливания. Вместе с тем спектры ФЛ этих соединений заметно различны, что можно использовать для разработки зрительно комфортных люминофоров. Различие спектров рассматриваемых шеелитов связано с разницей параметров кристаллической решетки, более высокой дефектностью вольфрамата и сдвигом его спектра возбуждения ФЛ в голубую область. В связи с этим возникает необходимость исследования твердых растворов на основе этих соединений, сохраняющих структуру шеелита.

Целью настоящей работы является исследование возможностей адаптации ФЛ твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]$ со структурой шеелита, активированных ионами Eu^{3+} к световым характеристикам ламп накаливания. Исследования проводили на легированных твердых растворах с концентрацией активатора Eu^{3+} 2 mol.%, так как для более высоких concentra-

ций Eu^{3+} интенсивность ФЛ индивидуальных веществ $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ близка к насыщению [1].

1. Методика экспериментов

Исследуемые соединения синтезировали методом твердофазных реакций из исходных компонентов CaCO_3 , MoO_3 , WO_3 (ч.д.а.), Eu_2O_3 (Ев-О-1, ТУ № 48-4-194-42). Подробности синтеза исходных соединений и их физико-химические характеристики описаны в работе [1]. Из полученных соединений получали твердые растворы отжигом по режиму: 600–750°C в течение 100 h, 850°C — 20 h, 870°C — 4 h. Однофазность порошковых образцов контролировали рентгенофазовым анализом (РФА) с дифрактометром Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5–90°2 θ , шаг 0.03°2 θ , накопление 5 s).

Спектры ФЛ изучали при комнатной температуре с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN, длина волны возбуждения 280 nm.

Спектры диффузного отражения $R_d = F(\lambda)$ исследованных порошковых образцов регистрировали стандартным методом с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в диапазоне длин волн λ от 240 до 800 nm. В качестве эталона использовался сульфат бария (BaSO_4). Экстраполируя прямолинейный участок края поглощения до пересечения с осью длин волн, были определены оценочные значения ширины запрещенной зоны E_g .

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) легированных и нелегированных твердых растворов системы $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$

Параметры ячейки, Å	$n = 1.0$	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$						
a	5.2397(4)	5.2362(4)	5.2389(4)	5.2389(4)	5.2305(4)	5.2229(4)
c	11.3769(2)	11.3910(2)	11.4083(2)	11.4203(2)	11.4392(2)	11.4305(2)
$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%)						
a	5.2413(6)	5.2465(5)	5.2462(6)	5.2358(6)	5.2310(5)	5.2221(5)
c	11.3779(2)	11.3965(2)	11.4005(2)	11.4171(2)	11.4359(2)	11.4371(2)

Таблица 2. Параметры спектров ФЛ легированных и нелегированных твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$

Параметр	CaMoO_4	$0.8\text{CaMo}-0.2\text{CaW}$, *	$0.6\text{CaMo}-0.4\text{CaW}$	$0.4\text{CaMo}-0.6\text{CaW}$	$0.2\text{CaMo}-0.8\text{CaW}$	CaWO_4
$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$						
I_b , a.u.	194	272	199	185	169	33
ν , cm^{-1}	493	500	492	493	492	484
I_g , a.u.	144	137	164	141	130	25
ν , cm^{-1}	557	584	556	557	557	544
I_b/I_g	1.3	2.0	1.2	1.3	1.3	1.3
$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%)						
I_b , a.u.	56	137	80	69	73	10
ν , cm^{-1}	485	495	487	485	486	484
I_g , a.u.	55	111	73	67	63	4
ν , cm^{-1}	550	558	553	550	550	538
I_b/I_g	1.0	1.2	1.1	1.0	1.2	2.5

Примечание. * $\text{CaMo} = \text{CaMoO}_4$ и $\text{CaW} = \text{CaWO}_4$.

Ближний порядок кристаллической решетки изучали с помощью RS (спектроскопия комбинационного рассеяния) на спектрометре Spex Triplemate на длине волны 488 nm Ar лазера.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

2.1. Система растворов

$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$

Установлено, что в данной системе образуется непрерывный ряд твердых растворов от вольфрамата до молибдата. Параметр a тетрагональной элементарной ячейки проявляет тенденцию уменьшения, а параметр c — увеличения, хотя и немонотонно (табл. 1). Объем элементарной ячейки изменяется немонотонно. Это явление характерно для данной системы [2] при отжиге до 850°C. Только после отжига выше 1050–1100°C удается получить монотонное изменение параметров ячейки [3]. Однако при этих температурах имеет место высокое давление прекурсоров WO_3 и MoO_3 , что ставит под вопрос идентификацию состава твердых растворов

по этим компонентам. Идентификация чистых соединений показала соответствие параметрам, представленным в базе данных для CaWO_4 (ICSD № 157428) и для CaMoO_4 (ICSD № 60552) [4].

На рис. 1 представлены спектры ФЛ твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$. Возбуждение на $\lambda_{ex} = 280$ nm выбрано для последующего сравнения со спектрами ФЛ образцов, легированных Eu^{3+} , для которых эта длина волны возбуждения является достаточно эффективной.

Как следует из рисунка, твердые растворы с концентрацией вольфрамата $n = 0.2-0.4$ обладают повышенной интенсивностью ФЛ относительно чистого CaMoO_4 . В табл. 2 представлены результаты изменения интенсивности I_b (blue — голубой) и I_g (green — зеленой) составляющих спектров ФЛ твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$ при $n = 0.0-1.0$. Интенсивности I_b , I_g и площади S_b , S_g голубой и зеленой полос резко возрастают при $n = 0.2$, причем увеличение этих параметров голубой полосы существенно больше. При дальнейшем увеличении содержания вольфрамата отношения уменьшаются, а интенсивность голубой полосы и ее площадь становятся меньше, чем для молибдата.

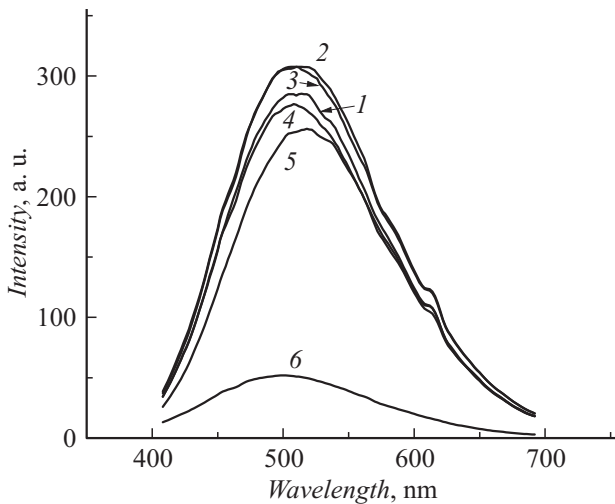


Рис. 1. Спектры ФЛ соединений и их твердых растворов ($\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$): CaMoO_4 — 1, $0.2\text{CaWO}_4-0.8\text{CaMoO}_4$ — 2, $0.4\text{CaWO}_4-0.6\text{CaMoO}_4$ — 3, $0.6\text{CaWO}_4-0.4\text{CaMoO}_4$ — 4, $0.8\text{CaWO}_4-0.2\text{CaMoO}_4$ — 5, CaWO_4 — 6.

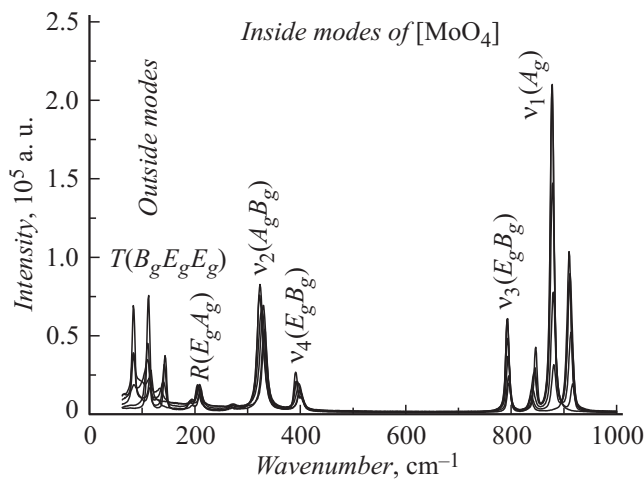


Рис. 2. RS-спектры твердых растворов системы $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$.

Интенсивность полос спектра ФЛ CaMoO_4 выше в ~ 6 раз. При этом отмечен сдвиг максимума спектра возбуждения CaWO_4 в голубую область по сравнению с CaMoO_4 . Голубой сдвиг максимума является следствием большего радиуса иона W^{6+} и большей экранировки иона W^{6+} , что обеспечивает меньшие ковалентность и поляризованность связи $\text{W}-\text{O}$ в тетраэдре [5]. Отмечено появление пика малой интенсивности 611 nm для твердых растворов на основе CaMoO_4 , что, вероятно, связано с наличием в решетке разупорядочения дальнего, среднего и ближнего порядков [6].

Полученные аномальные изменения спектров ФЛ твердых растворов при содержании $0.2(\text{CaWO}_4)$ коррелируют с максимумом параметра c элементарной ячейки (табл. 1), что связано с особенностями изменения

дальнего порядка решетки. Для более детального понимания эффекта необходимо рассмотреть закономерности изменения ближнего порядка решетки по ряду твердых растворов, используя метод RS.

На рис. 2 представлены обзорные RS-спектры твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$. Наблюдаемые области характеристичных RS-полос данной системы [7,8] претерпевают изменения по интенсивности и положению индивидуальных пиков в зависимости от состава раствора. Для анализа изменений ближнего порядка твердых растворов в данной системе рассмотрим три области RS-спектра, имеющих наибольшую разницу рамановских сдвигов для CaWO_4 и CaMoO_4 : полносимметричное колебание тетраэдров $[\text{WO}_4]$ и $[\text{MoO}_4]$ типа A_g , полосы 912 и 878 cm^{-1} соответственно; решеточные колебания типа $T(B_g)$, полосы 83 и 112 cm^{-1} соответственно; внутренние колебания тетраэдров $[\text{WO}_4]$ и $[\text{MoO}_4]$ типа $\nu_3 B_g$, полосы 837 и 846 cm^{-1} . Все указанные полосы зарегистрированы также и для механической смеси индивидуальных образцов CaWO_4 и CaMoO_4 . Полученные в настоящей работе твердые растворы характеризуются плавным изменением частот во всех указанных областях RS-спектров, однако не всегда монотонно. В области концентраций CaWO_4 $n = 0.0-0.4$ наблюдается искажение базовой линии RS-спектров в области решеточных колебаний $T(B_g)$. Наблюдается минимум сдвига при резком падении интенсивности внешней моды $T(B_g)$ решеточных колебаний: полоса 112 cm^{-1} для составов $(0.2-0.4)(\text{CaWO}_4)$. Внутренняя мода $\nu_2(A_g B_g)$ $323-333 \text{ cm}^{-1}$ становится аномально интенсивнее для состава раствора $0.2(\text{CaWO}_4)$ по сравнению с чистым CaMoO_4 и растворами других составов. Для других мод этого нет. Здесь A_g — симметричные колебания относительно оси симметрии высшего порядка, B_g — антисимметричные колебания относительно оси высшего порядка, R — крутильные колебания и $\nu_2(A_g B_g)$ — изгибающие колебания комплексов $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, g — четные моды, симметричные относительно центра инверсии. Отношения интенсивностей I_{878}/I_{912} полносимметричных колебаний тетраэдров $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ соответственно практически сохраняют величины, пропорциональные отношению количества $\text{CaMoO}_4/\text{CaWO}_4$ в растворе. Причем I_{878} монотонно уменьшается с увеличением n , а I_{912} возрастает. Вместе с тем отношения интенсивностей I_{112}/I_{83} решеточных колебаний $\text{Ca}-\text{MoO}_4$ и $\text{Ca}-\text{WO}_4$ имеют сложный характер и связано это, вероятно, с тем, что RS-сдвиг 112 cm^{-1} проявляется и в спектре CaWO_4 со смещением к 115 cm^{-1} , чего не наблюдается для полосы 83 cm^{-1} в спектре CaMoO_4 . Имеется всплеск отношения интенсивности полос RS внутренних полносимметричных колебаний $[\text{MoO}_4]$ к внешним решеточным колебаниям $\text{Ca}-\text{MoO}_4$ I_{878}/I_{112} для состава раствора $0.2(\text{CaWO}_4)$ до величины 4.6. Максимум отношения $I_{912}/I_{83} = 2.8$ для тетраэдра $[\text{WO}_4]$ достигается для состава раствора $0.4(\text{CaWO}_4)$. Так как тетраэдрические группы $[\text{MoO}_4]$ более стабильны, чем $[\text{WO}_4]$ [6], то полносимметричные

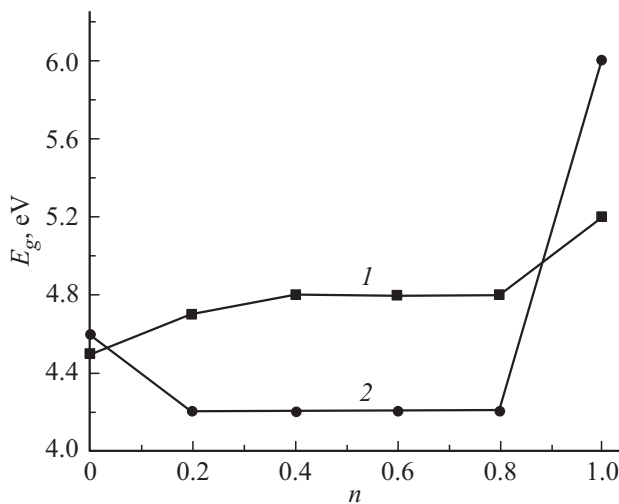


Рис. 3. Величины E_g для твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$ — 1 и $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) — 2.

колебания тетраэдра $[\text{MoO}_4]$, вероятно, слабо меняются в растворе по частоте и интенсивности. Отношение I_{878}/I_{112} для CaMoO_4 изменяется значительно сильнее, чем аналогичное I_{912}/I_{83} для CaWO_4 , следовательно, основная реакция решетки на замену ионов Mo^{3+} ионами W^{3+} в области состава раствора $(0.2-0.4)\text{CaWO}_4$ проявляется в изменении решеточных колебаний связи $\text{Ca}-\text{MoO}_4$ $\nu_1 B_g$ (минимум $T(B_g)$), а также крутильных и изгибающих колебаний $\text{O}-\text{W}/\text{Mo}-\text{O}$ (повышение интенсивности внутренней моды $\nu_2(A_g, B_g)$ сдвиг $323-333\text{ cm}^{-1}$).

На рис. 3 представлены значения оптической запрещенной зоны E_g для легированных и нелегированных твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$. Величины E_g определены по краю фундаментального поглощения спектров диффузного отражения образцов. Отмечается слабое монотонное уменьшение величины E_g с уменьшением содержания CaWO_4 . Разница значений для индивидуальных соединений CaWO_4 и CaMoO_4 , аналогична результатам работы [5].

По результатам анализа спектров ФЛ и RS-растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]$ можно сделать следующие заключения. Спектр ФЛ является типичным многофотонным и многоуровневым процессом. Замещение ионов Mo^{3+} ионами W^{3+} при концентрациях $n = (0.2-0.4)$ CaWO_4 вызывает резкое увеличение голубой составляющей ФЛ по интенсивности. С дальнейшим ростом концентрации n вольфрамата голубая составляющая остается доминирующей с максимумом, имеющим голубой сдвиг, а отношение интенсивностей I_b/I_g полос снова приближается к 1. Данный эффект коррелирует с резким нарушением дальнего порядка (всплеск параметра c элементарной ячейки), локальной деформацией решетки по связи $\text{Ca}-\text{MoO}_4$ (translation, решеточная мода $T(B_g)$) и аномальным возрастанием крутильных

и изгибающих колебаний (моды $\nu_2(A_g, B_g)$) комплексов $\text{O}-\text{W}/\text{Mo}-\text{O}$. Это коррелирует с отмеченным ранее эффектом изменения соотношения интенсивности голубой и зеленой полос спектров ФЛ в зависимости от концентрации собственных точечных дефектов [5]. При этом вклад нарушения ближнего порядка внутри тетраэдров $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ в изменение отношения интенсивностей I_b/I_g ФЛ растворов является менее значимым. Резкое падение интенсивности ФЛ при переходе к CaWO_4 сопряжено со значительным смещением спектра возбуждения в голубую область относительно использованной линии возбуждения $\lambda_{ex} = 280\text{ nm}$. Следовательно, перенос заряда внутри групп $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{WO}_4)^{2-}$ малоэффективен по сравнению с переносом заряда с участием дефектного центра $[(\text{MO}_3) \cdot \text{V}_\text{O}^z]$, где $M = \text{Mo}, \text{W}$ [9]. При этом дополнительно наблюдается слабая красная ФЛ [6]. Следовательно, энергия излучения перекачивается из зеленой полосы в голубую полосу в основном за счет нарушения ближнего порядка в области комплексов $\text{Ca}-\text{MoO}_4$.

Дальнейшее увеличение концентрации CaWO_4 $n > 0.2-0.4$ приводит к повышению концентраций вакансий V_O^z , так как CaWO_4 характеризуется повышенной дефектностью решетки [6] по сравнению с решеткой $\text{Ca}-\text{MoO}_4$, что приводит к тушению ФЛ [5].

2.2. Системы

$[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%)

Выбор концентрации активатора Eu^{3+} 2 mol.% основан на том факте, что для индивидуальных соединений $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ эта концентрация позволяет достичь, с одной стороны, почти максимальную интенсивность ФЛ полосы 615 nm иона Eu^{3+} в матрице CaMoO_4 и, с другой стороны, получить спектральную энергетическую светимость этого люминофора, близкую к соответствующему параметру лампы накаливания [1]. В табл. 1 представлены ПЭЯ твердых растворов $[n(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{WO}_4)-(1-n)(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{MoO}_4)]$, активированных ионами Eu^{3+} . По сравнению с нелегированными растворами для активированных твердых растворов параметр c больше по величине, и параметр a увеличен только со стороны избытка вольфрамата.

На рис. 4, *a* представлены спектры ФЛ соединений и твердых растворов системы $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%), где $n = 0.0-1.0$. Интенсивность полосы 585 nm перехода ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ больше интенсивности полосы 590 nm перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Так как энергия уровня 5D_1 выше энергии 5D_0 , то этот эффект характерен переносу возбуждения с группы MO_4 на уровень 5D_1 иона Eu^{3+} за счет передачи энергии возбужденного тетраэдра $[\text{MoO}_4]$ с захватом энергии фононов [1].

В табл. 3 и на рис. 4, *b* представлены интенсивности характерных полос ФЛ и отношение этих полос к основной полосе 615 nm ФЛ ионов Eu^{3+} для различных n . Полоса ФЛ матрицы шеелита $\lambda_{\max} = 506\text{ nm}$ представляет

Таблица 3. Интенсивности полос ФЛ твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%), отношения интенсивностей полос λ_{615} и λ_i и асимметрическое отношение АО

Состав ФЛ	$\lambda_{\max}, \text{nm}$					λ_{615}/λ_i			АО
	506 465*	537	554	590	615	615/506	615/535	615/554	615/590
	интенсивность					отношения			
CaMoO ₄ :Eu	88	95	27	34	307	3.5	3.2	11.4	9.0
0.2CaWO ₄ :Eu	211	52	18	17	127	0.6	2.4	7.0	7.5
0.4CaWO ₄ :Eu	131	77	23	25	232	1.8	3.0	10.0	9.3
0.6CaWO ₄ :Eu	113	62	19	33	327	2.9	5.3	17.2	9.9
0.8CaWO ₄ :Eu	114	100	30	28	336	2.9	3.4	11.2	12.0
CaWO ₄ :Eu	12	6	2	6	56	4.7*	9.3	28.0	9.3

* Относится к образцу CaWO₄:Eu(2 mol.%).

совокупность двух гауссовых полос голубой и зеленой с квадратом коэффициента регрессии > 0.98 . Интенсивность этих полос уменьшается с ростом n , а их отношение сохраняется практически постоянным в области значений $n = 0.8 - 1.0$. Интенсивность широкой полосы ФЛ шеелитной матрицы увеличивается при формировании раствора $[0.8\text{CaMoO}_4 - 0.2\text{CaWO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) с последующим уменьшением до значения чистого молибдата. Это изменение коррелирует с подобным изменением для растворов без активатора Eu^{3+} . Можно отметить противоположный характер изменения интенсивности полосы ФЛ 615 nm, что согласуется с известным фактом перекачки возбуждения ФЛ 615 nm переносом возбуждения в группах $(\text{MO}_4)^{2-}$ на переход $^5\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} [10]. Отношения площадей полос разложения S_b/S_g практически равно 1, но для $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и для состава раствора с $0.2(\text{CaWO}_4)$ с Eu^{3+} это отношение равно 2.8 и 1.3 соответственно. Таким образом, интенсивности и площади голубой и зеленой полос резко возрастают при $n = 0.2$, причем увеличение этих параметров голубой полосы существенно больше. При дальнейшем увеличении содержания вольфрамата отношение опять уменьшается, а интенсивность синей полосы и ее площадь становятся меньше, чем для молибдата.

Можно отметить, что характеристики RS-спектров CaWO_4 без активатора и с активатором Eu^{3+} (2 mol.%) практически идентичны в пределах 10%. Это указывает на то, что уровень легирования 2 mol.% ионами Eu^{3+} не ведет к заметному изменению решетки CaWO_4 , которая и в отсутствие ионов Eu^{3+} характеризуется высокой разупорядоченностью ближнего порядка [6]. Это дает основание провести анализ изменений RS-характеристических мод образцов твердых растворов относительно мод RS-образца $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Интенсивность решеточной моды 83 cm^{-1} CaWO_4 уменьшается в соответствии с уменьшением его концентрации n . Для решеточной внешней моды 112 cm^{-1} CaMoO_4 изменение интенсивности характеризуется сложной зависимо-

стью с большими перепадами величин. Для активированного образца характерны аномальное уменьшение интенсивности $837 - 846 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_3(B_g)$, появление значимой величины моды 83 cm^{-1} $T(B_g)$ с отношением $I_{912}/I_{83} = 1.3$ для состава $0.2(\text{CaWO}_4)$. Эти факты коррелируют с увеличением интенсивности ФЛ шеелитовой матрицы раствора с $(0.2 - 0.4)(\text{CaWO}_4)$. Особое внимание обращает значительно большее значение интенсивности моды 112 cm^{-1} $T(B_g)$ образцов, активированных ионами Eu^{3+} , в области составов твердого раствора $n = 0.0 - 0.8$. Интенсивности полносимметричных мод $\nu_1(A_g)$ 912 cm^{-1} тетраэдров $[\text{WO}_4]$, активированных и неактивированных образцов монотонно уменьшаются с уменьшением концентрации CaWO_4 и практически близки по величине. При этом интенсивности полносимметричных мод $\nu_1(A_g)$ 878 cm^{-1} тетраэдров $[\text{MoO}_4]$, активированных образцов изменяются со значимым по величине максимумом при $0.6(\text{CaWO}_4)$. Установленные аналоги изменений интенсивностей мод 83 и 912 cm^{-1} дают основание полагать, что введение активатора Eu^{3+} не оказывает существенного воздействия на внутренние полносимметричные колебания тетраэдров $[\text{WO}_4]$, а следовательно, и на подрешетку катионов W^{6+} , а также на внешние решеточные колебания $\text{Ca} - \text{WO}_4$. С другой стороны, сдвиг 112 cm^{-1} $\text{Ca} - \text{MoO}_4$ изменяется немонотонно и довольно значительно при изменении состава твердого раствора в отличие от неактивированных растворов (табл. 2). Следовательно, основные изменения ближнего порядка решетки твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%), вероятно, происходят в подрешетке CaMoO_4 при замещении ионов Ca^{2+} ионами Eu^{3+} .

По спектрам диффузного отражения порошковых образцов твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%), подобных спектрам образцов без активатора Eu^{3+} , найдены значения оптической ширины запрещенной зоны (рис. 3). Отмечается характерное уменьшение величины E_g , с уменьшением в растворе вольфрамата, что

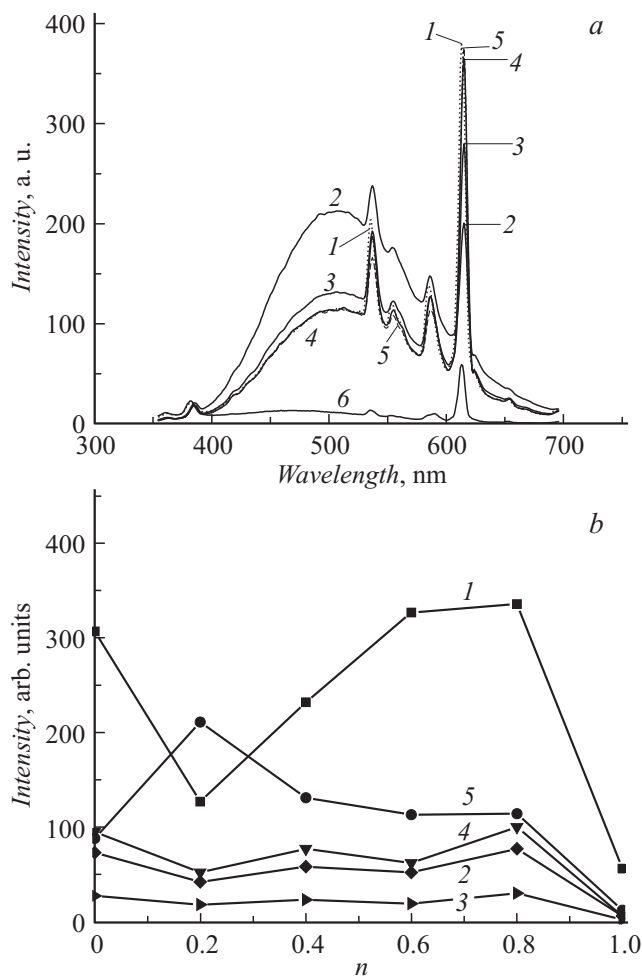


Рис. 4. Спектры люминесценции соединений и их твердых растворов ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$), активированных ионами Eu^{3+} 2 mol.% — *a*: CaMoO_4 — 1, $0.2\text{CaWO}_4-0.8\text{CaMoO}_4$ — 2, $0.4\text{CaWO}_4-0.6\text{CaMoO}_4$ — 3, $0.6\text{CaWO}_4-0.4\text{CaMoO}_4$ — 4, $0.8\text{CaWO}_4-0.2\text{CaMoO}_4$ — 5, CaWO_4 — 6, изменения интенсивности полос ФЛ — *b*: 615 — 1, 586 — 2, 554 — 3, 537 — 4, 506 nm — 5 с изменением состава раствора *n*.

соответствует известной разнице этих величин для неактивированных CaWO_4 и CaMoO_4 [6,8,9,11]. Для растворов одного состава в интервале $n = 1.0-0.2$, легированных и нелегированных ионами Eu^{3+} , E_g меньше для первых на одну и ту же величину 0.6. Характерно, что при введении в CaWO_4 молибдата CaMoO_4 параметр E_g уменьшается на величину 0.4 и затем остается постоянным при изменении состава твердого раствора. Квантово-химическими расчетами ранее [9] показано, что уменьшение E_g для CaMoO_4 возможно при нарушении ближнего порядка решетки. Это естественно имеет определенную вероятность и при легировании ионами Eu^{3+} , и при изменении *n*.

По полученным экспериментальным результатам можно отметить следующие важные особенности изменения ФЛ, RS и E_g в твердых растворах $n[\text{CaWO}_4] -$

$-(1-n)[\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%). Интенсивность основной полосы ФЛ матрицы CaMoO_4 сильно возрастает при образовании раствора $0.2(\text{CaWO}_4)$ с последующим уменьшением до состава $n = 1$. При этом проявляется аномальное уменьшение интенсивности внутренних RS-колебаний тетраэдров $[\text{WO}_4]$ и $[\text{MoO}_4]$ типа $\nu_3(B_g)$, $837-846 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_3(B_g)$, а также появляется решеточная мода 83 cm^{-1} $T(B_g)$ значимой величины. При изменении состава раствора отношение интенсивностей голубой и зеленой составляющих спектра ФЛ шеелитной матрицы постоянно, близко к 1 и увеличивается до 2.5 для $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Интенсивность основной полосы ФЛ ионов Eu^{3+} 615 nm изменяется противоположно изменению интенсивности полосы ФЛ матрицы, что согласуется с известным механизмом передачи заряда при возбуждении эмиссии в данной системе с групп $(\text{MO}_4)^{2-}$, где $M = \text{W}, \text{Mo}$, на уровни 5D_j ионов Eu^{3+} [14].

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

Особое внимание привлекают факты, что полоса 615 nm имеет очень малую интенсивность для $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%), а для твердых растворов $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) при уменьшении *n* интенсивность I_{615} увеличивается и приближается к интенсивности полосы 615 nm образцов $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%). Эти особенности коррелируют с тем, что в соответствии с анализом изменений интенсивностей RS-мод 83 и 912 cm^{-1} введение активатора Eu^{3+} не оказывает существенного воздействия на внутренние полносимметричные колебания тетраэдров $[\text{WO}_4]$, а следовательно, и на подрешетку катионов W^{6+} , а также на внешние решеточные колебания $\text{Ca} - (\text{WO}_4)$. Асимметрическое отношение (АО) интенсивностей полос ФЛ I_{615}/I_{590} раствора $[n\text{CaWO}_4-(1-n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) изменяется немонотонно с величиной *n*, что говорит о сложных процессах перераспределения ионов Eu^{3+} в нецентросимметричной и центросимметричной локализациях при замещении в решетке ионов Ca^{2+} . В основном величина АО находится в области 9, но при переходе к растворам от чистого $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) АО падает до 7.5, а при переходе от чистого $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) АО резко возрастает до 12.0. Это указывает на то, что в первом случае концентрация ионов Eu^{3+} в центросимметричной локализации возрастает до 12% (10% для АО = 9 [1]), в случае образования раствора со стороны $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) концентрация в этой локализации падает до 8%.

По комплексу представленных результатов наиболее правдоподобно сделать вывод, что ионы Eu^{3+} преимущественно находятся в локальном окружении групп $(\text{MoO}_4)^{2-}$, так как эффективность переноса заряда возбуждения ФЛ на уровни 5D_j иона Eu^{3+} для этой группы значительно выше, чем для группы $(\text{WO}_4)^{2-}$ (рис. 4) [1]. Интенсивность полосы 615 nm спектра ФЛ

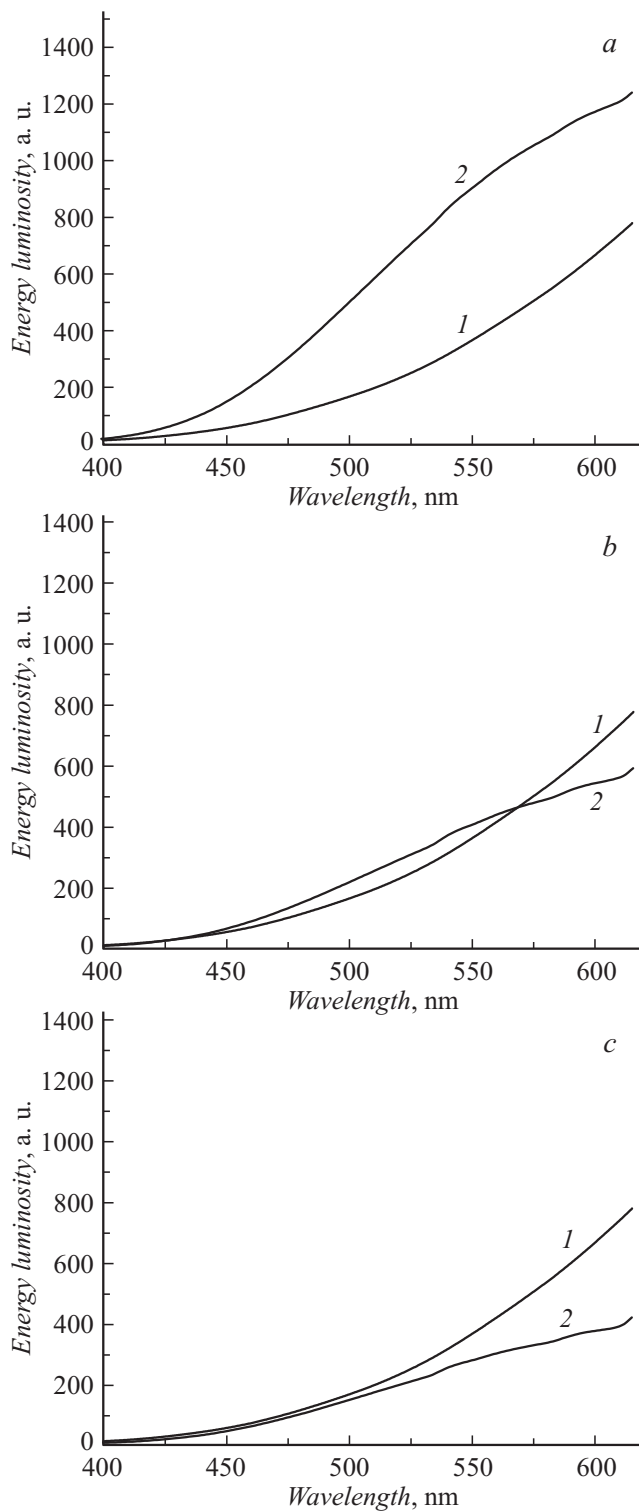


Рис. 5. Спектральные энергетические светимости лампы накаливания 1 и ФЛ для растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}$ (2 mol.%) 2: $n = 0.2$ — а, 0.4 — б, 0 — с.

иона Eu^{3+} существенно меньше в окружении тетраэдров $[\text{WO}_4]$, чем в окружении тетраэдров $[\text{MoO}_4]$ из-за сдвига максимума спектра возбуждения в голубую сторону

от $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$. Вероятно, что и при любом числе тетраэдров $[\text{WO}_4]$ из допустимых 8 вокруг иона Eu^{3+} интенсивность полосы 615 nm должна приближаться к величине, соответствующей CaWO_4 (спектр б), при увеличении концентрации последнего в растворе. Однако в реальности это не так и, следовательно, ионы Eu^{3+} предпочтительно располагаются в окружении тетраэдров $[\text{MoO}_4]$. Тогда повышение интенсивности полосы 615 nm при увеличении содержания CaWO_4 означает повышение концентрации активатора Eu^{3+} в „молибденовой“ подрешетке за счет перехода части этих ионов из „вольфрамовой“ подрешетки, т. е. тривиальное явление увеличения интенсивности ФЛ при повышении концентрации активатора в эффективной матрице CaMoO_4 . Наличие centrosymmetric localization ионов Eu^{3+} не поддается логичному объяснению для решетки типа шеелита при замещении ионов Ca^{2+} . Представляется, что возможное объяснение можно дать [1] на основе образования структурных комплексов $[(\text{EuO}_8)_{cs} \bullet z(\text{EuO}_8)]_{as}$. Переход к твердым растворам со стороны вольфрамата приводит к уменьшению концентрации ионов Eu^{3+} в centrosymmetric localization, а со стороны молибдата к ее увеличению. В области $n = 0.4 - 0.6$. АО больше этой величины для активированных ионами Eu^{3+} соединений $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [1].

2.4. Сравнение спектральной светимости лампы накаливания и исследованных люминофоров растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%)

Сравнение спектров лампы накаливания и исследуемых люминофоров не дает представления о разнице энергетической светимости объектов [1]. Для синтезированных твердых растворов люминофоров сравнение проведем подобно ранее использованному подходу [1] с использованием понятия спектральной энергетической светимости объекта [12]. Для этого построим изменения интегральных зависимостей интенсивности ФЛ от длины волны в интервале от 400 до 615 nm для всех спектров твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%) и лампы накаливания ($T = 2800 \text{ K}$), нормированных по интенсивности на длине волны 615 nm (максимум основной полосы ФЛ иона Eu^{3+}). Результаты интегрирования представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что энергетическая светимость раствора $0.4(\text{CaWO}_4)$ наиболее близка к светимости лампы накаливания. Следовательно, люминофор такого состава наиболее адаптирован по энергетической светимости к лампе накаливания.

Заключение

Многофотонный и многоуровневый процесс ФЛ сохраняется для твердых растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1 - n)\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%). Как для активированных ионами Eu^{3+} , так и не активированных твердых

растворов введение CaWO_4 в концентрации $n = 0.2-0.4$ вызывает аномалии физических и кристаллохимических свойств относительно ожидаемого монотонного их изменения для упорядоченных и регулярных растворов. Возникают аномальные изменения параметров решетки, и наблюдается увеличение интенсивности полос возбуждения и ФЛ матрицы (наложение голубой и зеленой полос) в области 500 nm относительно спектра ФЛ CaMoO_4 . При $n > 0.4$ интенсивность этой полосы падает незначительно для неактивированных растворов и много более для активированных ионами Eu^{3+} . В последнем случае происходит перекачка возбуждения с групп $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{WO}_4)^{2-}$ на более энергетически выгодные переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ ионов Eu^{3+} . При этом интенсивность полос ФЛ активатора возрастает. Для этих концентраций n появляются аномалии решеточных колебаний RS-моды $T(B_g)$ растворов $[n\text{CaWO}_4 - (1-n)\text{CaMoO}_4]$, а внутренние моды $\nu_2(A_g B_g)$ 323–333 cm^{-1} аномально возрастают. Активатор Eu^{3+} не оказывает влияния на колебательные моды групп $(\text{WO}_4)^{2-}$ и решетки $\text{Ca}-\text{WO}_4$, а основные изменения испытывают моды решеточных колебаний $\text{Ca}-\text{MoO}_4$. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны E_g подтверждает нарушение ближнего порядка в молибденовой подрешетке, особенно при введении активатора.

Наблюдаемое соотношение интенсивностей ФЛ $I_{585} > I_{590}$ указывает на вклад энергии фононов решетки в переход возбуждения ФЛ на уровень 5D_1 ионов Eu^{3+} . Переход состава к раствору со стороны CaMoO_4 ведет к уменьшению АО, а со стороны CaWO_4 к значимому увеличению АО. При $n = 0.4-0.6$ уровень АО ≥ 9 , что выше уровня АО $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Это означает, что концентрация ионов Eu^{3+} в центросимметрической локализации возрастает при концентрации $n = 0.2$ и падает при увеличении n .

Из исследованных составов наиболее адаптированным к спектру энергетической светимости лампы накаливания ($T = 2800 \text{ K}$) является люминофор состава $[0.4\text{CaWO}_4-0.6\text{CaMoO}_4]:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol.%).

Список литературы

- [1] Баковец В.В., Золотова Е.С., Антонова О.В., Корольков И.В., Юшина И.В. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 104–111.
- [2] Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука, 1985. 211 с.
- [3] Киселева И.А., Огородова Л.П., Тобелко К.И. Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 1. С. 37–41.
- [4] Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
- [5] Блистанов А.А., Заднепровский В.И., Иванов М.А., Кочурихин В.В., Петраков В.С., Якимова И.О. // Кристаллография 2005. Т. 50. № 2. С. 319–325.
- [6] Campos A.B., Simões A.Z., Longo E., Varela J.A. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 051 923-1–051 923-3.
- [7] Гетьман Е.И., Грищенко Т.А., Орлов Р.Ю., Успенская М.Е. // Неорг. материалы. 1987. Т. 23. С. 494–496.
- [8] Su Y., Li G., Xue Y., Li L. // J. Phys. Chem. 2007. Vol. 111. P. 6684–6689.
- [9] Longo V.M., de Figueiredo A.T., 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. 8920–8928.
- [10] Zhang Z.-J., Chena H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T. // Mater. Sci. Eng. B. Vol. 145. P. 34–40.
- [11] Longo V.M., Cavalcante L.S., Paris E.C., Sczancoski J.C., Pizani P.S., Li M.S., Andres J., Longo E., Varela J.A. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 5207–5219.
- [12] Гуревич М.М. Фотометрия. Теория, методы и приборы. 2 изд. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 227 с.