

А. А. Васин^{1,2}, М. Г. Зуев^{1,2}¹Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: contact@urfu.ru²Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Люминесцентные свойства сложнозамещенных оксидов $Me_2Ln_8(XO_4)_6O_2$ (Me = Sr, Ca; Ln = La, Gd, Eu; X = Si, P)

При проведении данной работы были синтезированы кристаллофосфоры со структурой апатита, имеющие общие формулы $Ca_2Eu_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$, $Sr_2Gd_{7.2}Eu_{0.8}Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$ и $Ca_2La_{8(1-x)}Eu_{8x}Si_6O_{26}$. Были исследованы морфология и размеры частиц этих соединений. Также были записаны спектры фотолюминесценции и возбуждения рассматриваемых материалов, а также измерена время разрешенная люминесценция соединений с общей формулой $Sr_2Gd_{7.2}Eu_{0.8}Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$. На основании полученных данных были сделаны выводы о влиянии на интегральную интенсивность люминесценции ионов-заместителей, внедряемых в анионную и катионную подрешетки. Также были построены зависимости среднего размера частиц от концентрации фосфора для соединений $Ca_2Eu_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$ и $Sr_2Gd_{7.2}Eu_{0.8}Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$. Было показано, что оптимальная концентрация ионов активатора для люминофоров с данной структурой составляет 0,15. При дальнейшем увеличении концентрации возникает концентрационное тушение. Рассчитанное по формуле значение Rc составляет 15,37Å, что намного больше расстояния энергообмена для Eu^{3+} (5Å).

© Васин А. А., Зуев М. Г., 2014

Введение

Апатиты – соединения с общей формулой $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, имеющие гексагональную пространственную группу $P6_{3/m}$. В приведенной формуле М – 2- или 3-валентные катионы металлов; XO_4 – 3-, 4-валентные анионные группы; Y – 2-, 3-валентные анионы, расположенные в междоузлиях кристаллической решетки. Матрица кри-

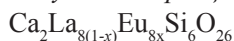
сталлофосфора, имеющая структуру апатит силиката, позволяет создавать люминесцентные материалы, дающие высокую интегральную интенсивность свечения, при использовании ионов РЗЭ в качестве активаторов. Фотолюминофоры, в которых в качестве иона активатора используется Eu^{3+} , широко используются как источники красно-

го свечения в телевизионной технике, приборах графического отображения информации, а также при производстве светодиодов. Имеется большое количество работ [1–3], посвященных соединениям типа $AE_2RE_8(SiO_4)_6O_2:Eu$, где RE – ионы РЗЭ, такие как Y, Lu, La, Gd; AE – ионы щелочноземельных элементов, например Ca, Sr, Ba, в которых приводится описание спектрально-люминесцентных свойств этих соединений. Однако подавляющая их часть не содержит численных данных по интег-

ральной интенсивности люминесценции материалов. Кроме того, изменение свойств и структуры люминофора достигалось изменением концентрации иона активатора на довольно узком отрезке (как правило при $0.05 \leq N \leq 0.15$) [4]. В данной работе впервые были получены три ряда твердых растворов $Ca_2Eu_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$, $Sr_2Gd_{7.2}Eu_{0.8}Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$ и $Ca_2La_{8(1-x)}Eu_{8x}Si_6O_{26}$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$), а также рассмотрено влияние замещения тетраэдров SiO_4^{4-} на тетраэдры анионных групп PO_4^{3-} .

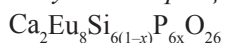
Экспериментальная часть

Получение образцов



Исходные компоненты $CaCO_3$, Eu_2O_3 , La_2O_3 (степень чистоты ч. д. а.) и SiO_2 (степень чистоты ос. ч.) были взяты в стехиометрических количествах. $CaCO_3$, Eu_2O_3 , La_2O_3 были растворены в 5 мл концентрированной азотной кислоты. После перетирания в агатовой ступке, к раствору был добавлен мелкодисперсный SiO_2 . После этого раствор перемешивался вручную до образования прозрачного геля. После этого гель был перенесен в чашку и выпарен при температуре примерно 120 °С в течение 2 ч. Полученный белый осадок был предварительно обожжен в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 22 ч. После этого был произведен окончательный обжиг при температуре 1400 °С в течение 25 ч.

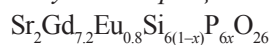
Получение образцов



В качестве исходных компонентов были взяты $CaCO_3$, Eu_2O_3 , $(NH_4)_2HPO_4$ (степень чистоты ч. д. а.) и SiO_2 (степень чистоты ос. ч.). Целевые продукты были получены посредством

высокотемпературного твердофазного синтеза, процесс которого включает две стадии обжига. Предварительный обжиг производился при температуре 1350 °С в течение 24 ч. Окончательный обжиг при температуре 1400 °С в течение 40 ч.

Получение образцов



Данный процесс производился в два этапа: 1. Получение промежуточных соединений $Sr_2Eu_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$ и $Sr_2Gd_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$ методом высокотемпературного твердофазного синтеза. 2. Синтез целевых продуктов из соединений, полученных на первом этапе. В качестве исходного сырья использовались $CaCO_3$, Eu_2O_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Gd_2O_3 (степень чистоты ч. д. а.) и SiO_2 (степень чистоты ос. ч.). Исходные компоненты, взятые с учетом стехиометрии, были перетерты в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и перенесены в алундовые тигли. Затем посредством двустадийного обжига (1-я стадия: $t = 1350$ °С, $\tau = 21$ ч, 2-я стадия $t = 1350$ °С, $\tau = 24$ ч;

перед второй стадией производилось перетирание спекающегося вещества) были получены промежуточные продукты. После того как они подверглись перетиранию и гомогенизации в спирте, был произведен предвари-

тельный обжиг при температуре 1350 °С в течение 21 ч, после чего полученный белый порошок был перетерт в ступке. Окончательный обжиг образцов производился при температуре 1400 °С в течение 50 ч.

Результаты и обсуждение

Фазовый состав полученных соединений исследован при помощи рентгеновского дифрактометра ShimadzuXRD-7000.

На рис. 1 представлены рентгенограммы всех синтезированных образцов. Все соединения образуют чистую фазу апатита, имеющую символ пространственной группы $P 6_3/m$. Попытка в серии образцов с общей формулой $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{P}_x\text{O}_{26}$ получить соединение $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{4.95}\text{P}_{1.05}\text{O}_{26}$ оказалась неу-

дачной, т. к. готовый продукт оказался неоднородным.

Спектры фотолюминесценции представленных образцов были записаны при помощи монохроматора МДР-204, оснащенного фотоумножителем Hamamatsu и диспродиевой лампой, являющейся источником возбуждающего излучения с максимумом светопропускания, соответствующем длине волны 330 нм (фильтр УФС-5). На рис. 2. представлены спектры лю-

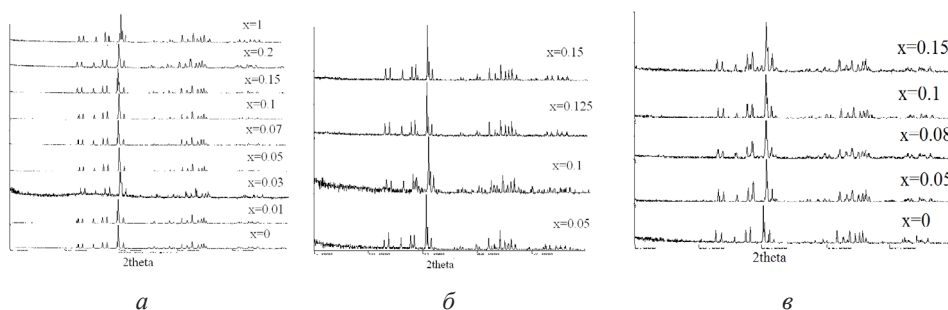


Рис. 1. Рентгенограммы образцов:

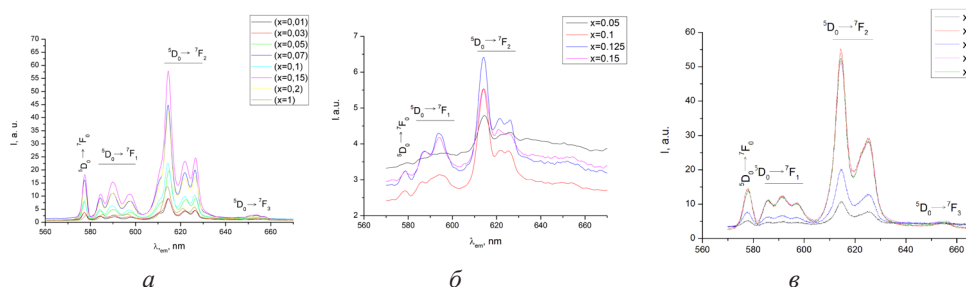
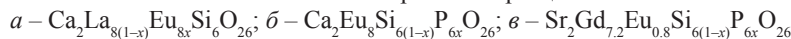


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов:



минесценции исследуемых образцов. Для соединений *a*, *б* и *в* характерно расщепление перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ на 2 пика, соответствующих длинам волн 576 и 579 нм. Причем и для основного энергетического уровня ${}^5\text{D}_0$, и для равновесного возбужденного состояния, соответствующего уровню ${}^7\text{F}_0$, расщепление Штарка является невозможным. Таким образом, наличие этих пиков указывает на присутствие в структуре люминофора двух оптических центров образованных ионами Eu^{3+} . Первый центр имеет класс симметрии C_3 и окружен 9 ионами кислорода, входящими в состав тетраэдров анионных групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (образцы *a*, *б*, *в*), либо в состав $[\text{PO}_4]^{3-}$ (образцы *б*, *в*), при возбуждении данного центра УФ-излучением, он люминесцирует с испусканием оранжевого свечения, соответствующего переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Второй центр имеет класс симметрии C_s и образован ионами трехвалентного европия, окруженными 7 ионами O^{2-} (6 из них входят в состав анионных групп и один находится в кислородном канале, образованном ионами РЗЭ, находящимися в вершинах правильного шестиугольника, которые располагаются вокруг междоузлия). Данный оптиче-

ский центр имеет очень низкую степень симметрии, и поэтому для него разрешен интенсивный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

Как видно на рис. 3 *a*, оптимальная концентрация ионов активатора для люминофоров с данной структурой составляет 0,15. При дальнейшем увеличении концентрации возникает концентрационное тушение. Расстояние между ионами Eu^{3+} можно оценить по формуле, предложенной Блассе

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3}$$

где V – объем элементарной ячейки; X_c – критическая концентрация иона активатора, в нашем случае $X_c = 0,15$; N – количество кристаллографических позиций, занимаемых ионами активатора $N = Z \times 1 = 2$.

Рассчитанное по этой формуле значение R_c составляет $15,37\text{Å}$, что намного больше расстояния энергообмена для Eu^{3+} (5Å). Таким образом, механизм тушения люминесценции в данном случае иной. Кроме того, для соединений со структурой апатита, содержащих только один вид люминесцирующего иона, не происходит полного перекрытия спектров люминесценции спек-

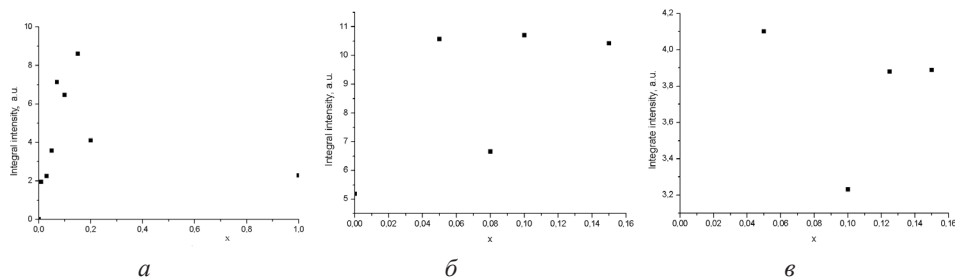
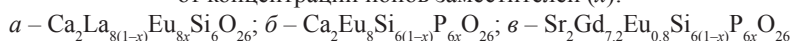


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции образцов от концентрации ионов заместителей (x):



трами возбуждения, поэтому механизм тушения, предложенный Декстером, также не реализуется. Из предыдущих рассуждений можно сделать вывод, что в данных структурах реализуется мультиполь-мультипольный тип концентрационного тушения. Из данных, изображенных на графиках 3 б, в, следует, что максимальная интенсивность свечения достигается при концентрации фосфора 0.05.

Спектры возбуждения образцов были сняты с помощью спектро-флюориметра Cary Eclipse Varian, в качестве источника свечения использовалась импульсная газоразрядная ксеноновая лампа мощностью 75 Вт (ширина импульса 2 μ s).

На рис. 4 изображены спектры возбуждения образцов, имеющих наибольшую интегральную интенсивность свечения в сериях $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{P}_{6x}\text{O}_{26}$ и $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_{6(1-x)}\text{P}_{6x}\text{O}_{26}$. Наличие вогнутого участка на полосе с переносом заряда (СТВ) для образца 4 а указывает на потерю энергии, происходящую в результате мультиполь-мультипольного взаимодействия, при концентрации активатора значительно выше оптимальной. В диапазоне длин

волн 350–465 нм присутствует ряд узких пиков, обусловленных f-f переходами: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_1$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$. На рис. 4 в показан спектр полосы с переносом заряда образца $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_{5.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{26}$. При разделении пика полосы посредством Гауссианы появляются два пика, соответствующих переходам ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{13/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$ иона Gd^{3+} .

На рис. 3 для образцов, содержащих группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ в анионной подрешетке, показан провал в интенсивности свечения, соответствующий концентрации фосфора $x = 0,1$. Предпринята попытка объяснить это явление с точки зрения микроскопии. Морфология всех образцов исследована при помощи растрового электронного микроскопа JEOLJSM 6390 с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300.

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов с наибольшей интегральной интенсивностью люминесценции. Все образцы образуют зерна различной фактуры от шаровидных до вытянутых. Фотографии, приведенные на рис. 5, получены в отраженных электронах, что позволило уменьшить заряд на поверхности диэлектрических материалов и определить на глаз наличие при-

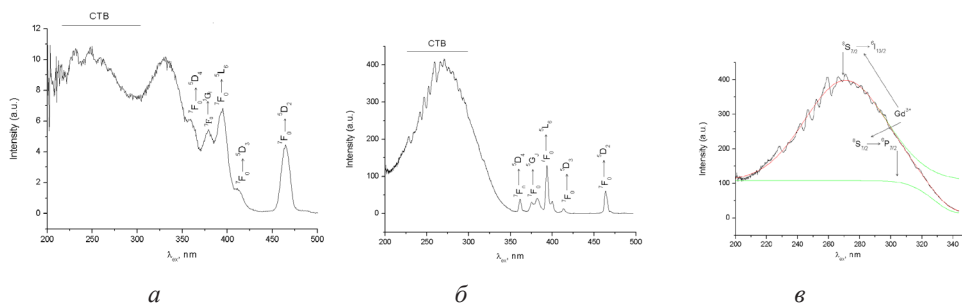


Рис. 4. Спектры возбуждения образцов, полученные при длине волны люминесценции 614 нм (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$): а – $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{5.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{26}$; б – $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_{5.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{26}$; в – спектр возбуждения в диапазоне длин волн 200–345 нм для образца $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_{5.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{26}$

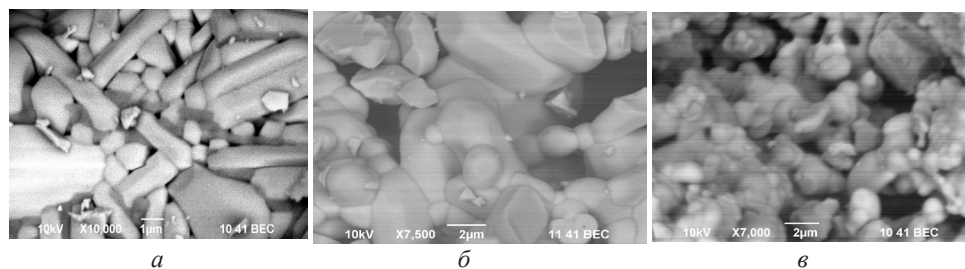


Рис. 5. Микрофотографии образцов:
 $a - Ca_2La_{6,8}Eu_{1,2}Si_6O_{26}$; $b - Ca_2Eu_8Si_{5,7}P_{0,3}O_{26}$; $c - Sr_2Gd_{7,2}Eu_{0,8}Si_{5,7}P_{0,3}O_{26}$

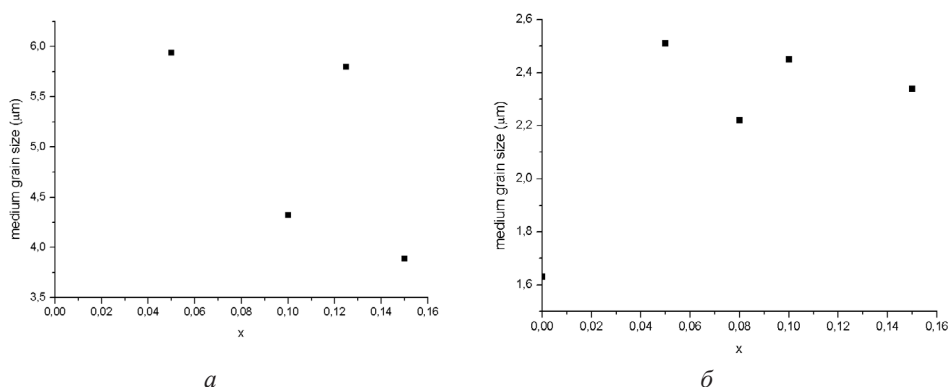


Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц от концентрации фосфора (x) в образцах
 $a - Ca_2Eu_8Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$, $b - Sr_2Gd_{7,2}Eu_{0,8}Si_{6(1-x)}P_{6x}O_{26}$

месных фаз в образцах, так, например, наличие небольшого количества темных зерен в образце $Ca_2La_{6,8}Eu_{1,2}Si_6O_{26}$ указывает на наличие посторонней фазы, возможно, образовавшейся при реакции с материалом тигля. Сравнивая графики на рис. 5 и рис. 3 б, в, можно прийти к выводу, что на отрезке концентраций фосфора $0 \leq x \leq 0.13$ существует прямая зависимость между размером зерен люминесцирующего материала и интегральной интенсивностью свечения этого материала.

На рис. 7 представлены кривые затухания люминесценции для образца $Sr_2Gd_{7,2}Eu_{0,8}Si_{5,7}P_{0,3}O_{26}$. Характер затухания – би-экспоненциальный; это

обстоятельство указывает на то, что долгоживущий уровень 5D_0 частично перекрывается короткоживущим 5D_1 .

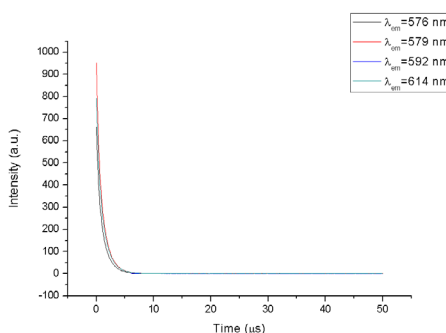


Рис. 7. Время затухания люминесценции образца $Sr_2Gd_{7,2}Eu_{0,8}Si_{5,7}P_{0,3}O_{26}$

1. Il'ves V. G., Sokovnin S. Y., Uporov S. A., Zuev M. G. *Physics of the Solid State*, 2013, 55, 1262.
2. Park J. Y., Baek M. J., Choi E. S., Woo S., Kim J. H., Kim T. J., Jung J. C., Chae K. S., Chang Y., Lee G. H. *ACS Nano*, 2009, 3, 3663.
3. Hedlund A., Ahren M., Gustafsson H., Abrikossova N., Warntjes M., Jonsson J. I., Uvdal K., Engstrom M. *Int. J. Nanomed.*, 2011, 6, 3233.
4. Karpov A. M., Zuev M. G. *Glass Physics and Chemistry*, 2012, 38, 431.



A. A. Vasin,^{1, 2} M. G. Zuev^{1, 2}

¹*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg.
E-mail: contact@urfu.ru*

²*Institute of Solid State Chemistry UB RAS,
91, Pervomaiskaya street,
620990, Ekaterinburg*

Luminescent properties of complexly substituted oxides $\text{Me}^2\text{Ln}_8(\text{XO}_4)_6\text{O}_2$ (Me=Sr, Ca; Ln=La, Gd, Eu; X= Si, P)

In the current work it is established that the maximum intensity of a luminescence of crystalline phosphors with structure silicate-apatite of general formulae: $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6(1-x)}\text{P}_{6x}\text{O}_{26}$, $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_{6(1-x)}\text{P}_{6x}\text{O}_{26}$ and $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ is reached at concentration of europium equal 0.15. The maximum intensity of a luminescence of these substances, at replacement in an anion sublattice of tetrahedrons $[\text{SiO}_4]_{4-}$ on tetrahedrons $[\text{PO}_4]_{3-}$ takes place at concentration of phosphorus 0.05. On the basis of the received data the conclusions were made about the impact on the integral intensity of the luminescence of ions-deputies introduced in the anion and cation sublattice. Calculated by the formula R_c is 15.37Å, far greater distances, the energy exchange for Eu^{3+} (5Å).