

УДК 535.372.2:546.77

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Ln-Zr-СОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ

© 2015 г. С. Г. Доржиева<sup>1</sup>, Ю. Л. Тушинова<sup>1</sup>, Б. Г. Базаров<sup>1</sup>, А. И. Непомнящих<sup>2</sup>,  
Р. Ю. Шендрик<sup>2</sup>, Ж. Г. Базарова<sup>1</sup>

E-mail: sdorz@binm.bsnet.ru

Уточнены кристаллографические характеристики, исследованы оптические и термические свойства, синтезированных по керамической технологии Ln-Zr-содержащих молибдатов.

DOI: 10.7868/S0367676515020076

### ВВЕДЕНИЕ

Двойные молибдаты, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), – это перспективные объекты для применения в лазерной физике и радиотехнике. Большая часть исследований направлена на изучение оптических свойств двойных молибдатов щелочных элементов с РЗЭ или активированных РЗЭ [1–6]. Исследования опико-люминесцентных свойств позволяют расширить круг перспективных для оптического назначения соединений.

Ранее нами впервые был получен обширный круг Ln-Zr-содержащих молибдатов (Ln = La–Tb) [7]. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных, люминесцентных диэлектрических и термических характеристик  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (Ln = Ce, Pr, Eu).

### РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

В качестве исходных реактивов для синтеза двойных молибдатов использовали  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{MoO}_3$  квалификации “х.ч.”,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  “ч.д.а.” и  $\text{ZrO}_2$ , полученный прокаливанием  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  “ч.”. Ступенчатый отжиг стехиометрических количеств соответствующих реагентов с гомогенизацией смеси через каждые  $50^\circ\text{C}$  проводили в течение 150 ч. Во избежание потерь  $\text{MoO}_3$  за счет возгонки прокалывание начинали с  $400^\circ\text{C}$ . Конечная температура синтеза молибдатов состава  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (Ln = Ce, Pr, Eu) составила  $700^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в геометрии Брэгга–

Брентано с линейным детектором Vantec. Для уточнения структуры использовали массивы экспериментальных данных, полученных в интервале углов  $2\theta$ :  $8^\circ$ – $100^\circ$  при температуре 300 К. Пиковые положения были определены программой EVA, доступной в пакете программ ПК, DIFFRAC-PLUS, снабженном от Bruker.

Методом Ритвельда с помощью программы FullProff с пакетом программ WinPLOTR [8] по монокристалльным данным изоструктурного соединения  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  [9] были уточнены кристаллографические характеристики синтезированных соединений. Анализировалось соответствие между измеренной и вычисленной рентгенограммами. Для оценки качества проведенного уточнения и правильности выбранной модели использовали числовые значения R-факторов.

Рентгенофазовый анализ двойных молибдатов  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (Ln = Ce, Pr, Eu) показал, что получены однофазные керамические образцы, образующие изоструктурный ряд соединений. Уточнено строение двойных молибдатов, принадлежащих к тригональной сингонии (прототип  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ,  $a = 9.804(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 58.467(12) \text{ \AA}$ ) (таблица). Измеренная и вычисленная рентгенограммы представлены на рис. 1. Кристаллическая структура представляет собой трехмерный каркас, в котором расположены в ромбоэдрическом порядке  $\text{LnO}_9$ -полиэдры и  $\text{ZrO}_6$ -октаэды, соединенные между собой через общие кислородные вершины мостиковых Мотетраэдров двух сортов (рис. 2).

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 15–20 мг, скорость подъема температуры 10 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск.

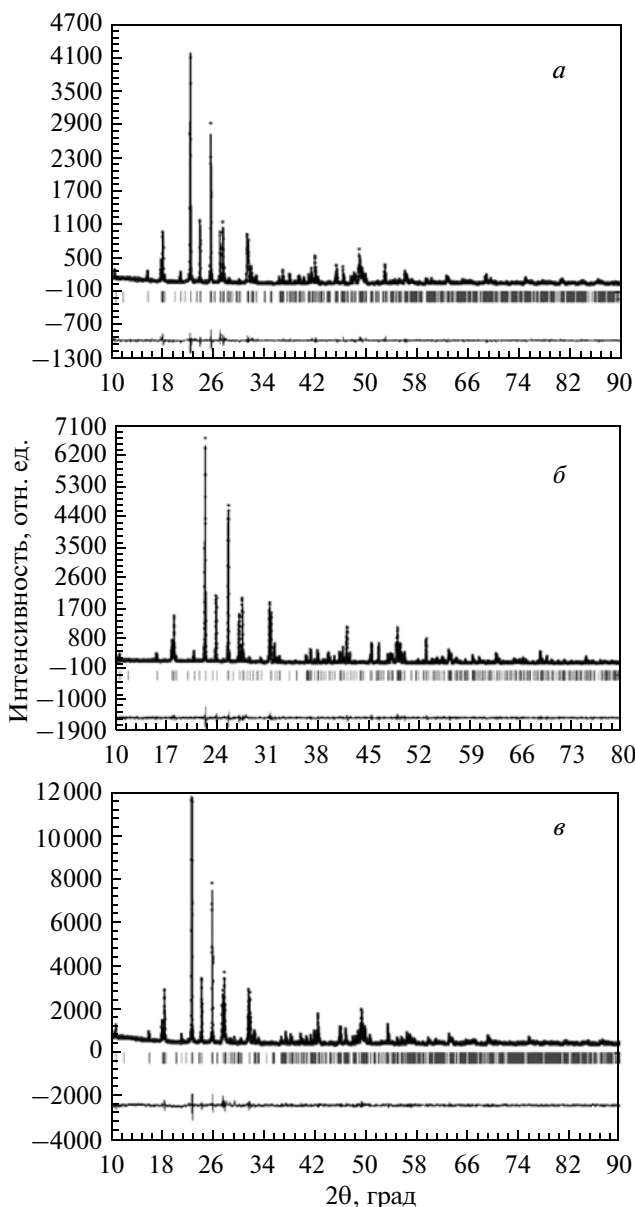


Рис. 1. Измеренная и вычисленная рентгенограммы: а –  $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , б –  $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , в –  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ .

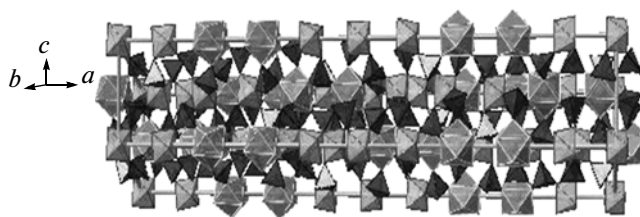


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  на плоскость 111.

Образцы нагрели до температуры  $1050^\circ\text{C}$ , при этом наблюдалась большая потеря массы и выделение теплоты. ДСК-кривые синтезированных соединений характеризуются наличием одного эндотермического эффекта (рис. 3). Температуры плавления  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , где Ln = Ce, Pr и Eu, равные  $996.5^\circ\text{C}$ ,  $989.0$  и  $964.6^\circ\text{C}$  соответственно, так же как и объем элементарной ячейки увеличиваются с возрастанием ионного радиуса лантанида по Шеннону [10]. Энтальпия плавления составляет для  $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$   $-222.6$  кДж/моль,  $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$   $-194.7$  кДж/моль и  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$   $-183.2$  кДж/моль.

### ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектры свечения, возбуждения и поглощения поликристаллических образцов двойных молибдатов измерены на оптических спектрометрах LS55 и Lambda950 фирмы Perkin-Elmer соответственно. Во время съемки спектров свечения и возбуждения порошок находился в кварцевой колбе, которая была помещена в заливной кварцевый криостат. При измерении спектров поглощения образцы в кварцевой ампуле помещали в центр интегрирующей сферы-приставки для спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-950 диаметром 50 мм.

Установлено, что из изученных соединений наибольший интерес представляет  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , для которого наблюдается интенсивная фотолуминес-

Кристаллографические характеристики двойных молибдатов  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (Ln = Ce, Pr, Eu)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		$V, \text{Å}^3$	$R$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$		
$\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	9.8453(1)	58.8887(7)	4943.3(1)	$R_p - 0.088$ $R_{Bragg} - 0.058$ $R_f - 0.045$
$\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	9.8342(1)	58.7671(3)	4922.0(1)	$R_p - 0.081$ $R_{Bragg} - 0.037$ $R_f - 0.037$
$\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	9.7867(1)	58.0907(1)	4818.5(1)	$R_p - 0.045$ $R_{Bragg} - 0.066$ $R_f - 0.046$

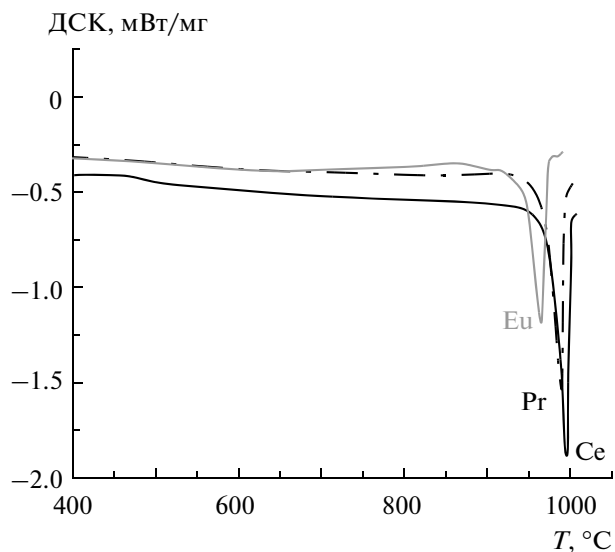


Рис. 3. ДСК-кривые  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$ ).

ценция в “красной” области спектра при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  характеризуются  $f-f$ -переходами с максимальной полосой при 616–617 нм, соответствующей электронному переходу  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (рис. 4а). Сравнение спектров люминесценции  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$ ) при  $\lambda_{\text{возб}} = 200$  нм показывает, что в диапазоне длин волн 300–550 нм наблюдается свечение основной матрицы молибдатов (рис. 4б).

При энергиях возбуждения в области 2.2–3.5 эВ спектры возбуждения исследованных образцов похожи и типичны для  $f-f$ -переходов в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ ; определена их природа для двух интенсивных полос (рис. 4в). Положение этих полос в спектре возбуждения при 395 и 465 нм соответствует длинам волн, обычно используемым для возбуждения люминофоров в светодиодах. Сравнение спектров поглощения и возбуждения для  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  показало корреляцию между основными пиками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе уточнено строение полученных при 700°C двойных молибдатов  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$  и  $\text{Eu}$ ), принадлежащих к тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Структура состоит из  $(\text{Ln}, \text{Zr})$ -стержней, смещенных относительно друг друга в ромбоэдрическом порядке и соединенных между собой через общие кислородные вершины мостиковых  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров.

Температуры плавления  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  – 964.6°C (Eu), 989.0 (Pr) и 996.5 (Ce) – и объем эле-

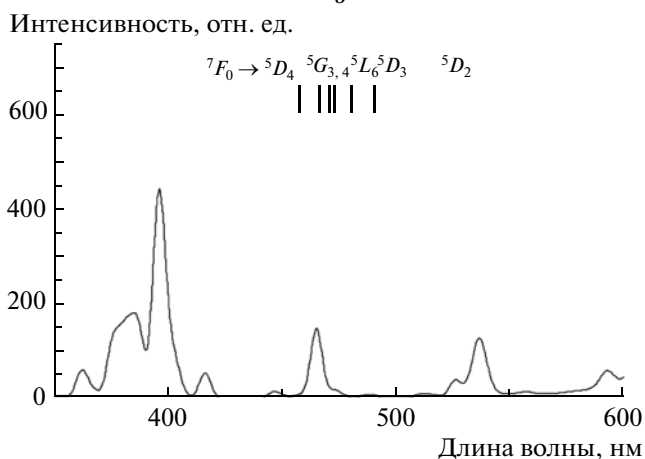
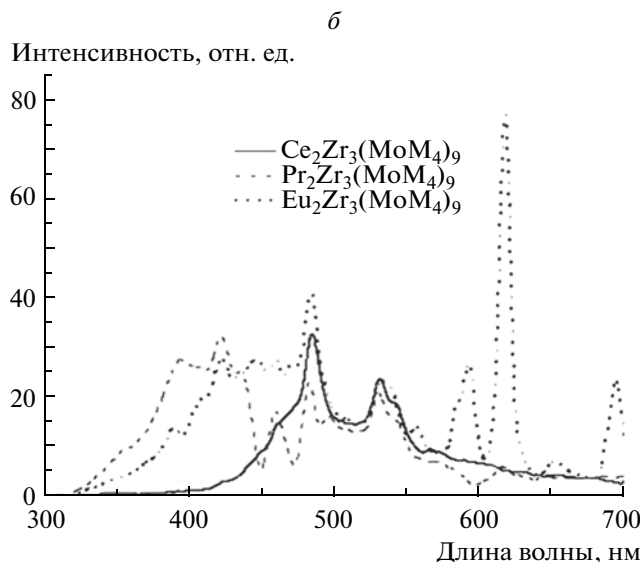
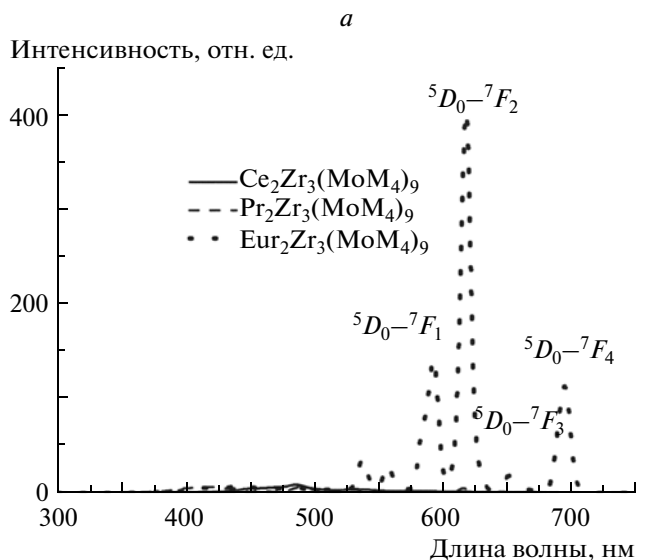


Рис. 4. Спектры люминесценции  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$ ): а –  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм, б –  $\lambda_{\text{возб}} = 200$  нм; в – возбуждения  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  ( $\lambda_{\text{св}} = 616$  нм).

ментарной ячейки увеличиваются с возрастанием ионного радиуса лантанида.

Установлено, что при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм наблюдается интенсивная фотолюминесценция в “красной” области спектра  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , характеризующееся  $f-f$ -переходами. Свечение основной матрицы молибдатов наблюдается в диапазоне длин волн 300–550 нм. Положение полос при 395 и 465 нм в спектре возбуждения соответствует длинам волн, обычно используемым для возбуждения люминофоров в светодиодах. Показано соответствие полос в спектрах поглощения и возбуждения  $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-6247.2013.2, Президиума РАН (Программа № 8) и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Antic-Fidancev E., Cascales C., Lema-tre-Blaise M. et al.* // J. Alloys Compd. 1994. V. 207/208. P. 178.
2. *Benoit G., Veronique J., Arnaud A. et al.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. P. 460.
3. *Wang Z., Liang H., Gong M., Q. Su* // J. Alloys Compd. 2007. V. 432. P. 308.
4. *Zhang Ya., Xiong L., Li X., Guo Ju. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. P. 341.
5. *Lu Z., Wanjun V.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 837.
6. *Воронько Ю.К., Жариков Е.В., Лис Д.А. и др.* // Физика тв. тела. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1547.
7. *Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др.* // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 146.
8. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* // Mater. Sci. Forum. 2001. V. 378–381. P. 118.
9. *Клевицова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Тушинова Ю.Л. и др.* // Журн. структур химии. 2000. Т. 41. С. 343.
10. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 75.