

УДК 546.776+546.87

Влияние добавок неодима(III) на интенсивность флуоресценции фосфат-молибдата висмута(III)

К. В. Тербиленко¹, К. Л. Бычков¹, Н. С. Слободяник¹,
О. В. Петренко¹, Г. Ю. Рудько², А. Д. Рудь³

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина. E-mail: kterbilenko@gmail.com

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
просп. Науки, 45, Киев 03028, Украина

³ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Академика Вернадского, 36, Киев 03680, Украина

Предложен твердофазный метод получения люминофоров $K_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ со средним размером зерен 100 нм, допированных ионами Nd^{3+} в диапазоне молярных концентраций от 1,0 до 10 %. Установлено, что активатор замещает позиции $\text{Bi}(\text{III})$ в кристаллическом каркасе, при этом положение полос эмиссии полученных люминофоров в области 800—1150 нм практически не зависит от содержания активатора, а интенсивность люминесценции максимальна при содержании допанта 5 % мол.

Ключевые слова: празеодим(III), фотолюминесценция, висмут(III), молибдат, фосфат.

Сложные оксидные соединения, структурный мотив которых состоит из фосфатных и молибдатных групп, находят широкое применение в качестве нелинейно-оптических и лазерных сред [1, 2]. В этом направлении выделяют два основных подхода к физико-химии оптических сред. Один из них включает оптимизацию составов и методов получения известных лазерных матриц, а другой — поиск новых каркасов для допирования редкоземельными элементами. Для разработки новых лазерных сред структура фосфатов, ванадатов, молибдатов и вольфраматов висмута является весьма привлекательной, поскольку допускает введение редкоземельных катионов как активаторных ионов в концентрациях, достаточных для получения лазерной генерации с низким порогом накачки и высокими мощностями излучения [3]. В случае генерации в ИК-области наиболее перспективными являются катионы неодима, которые характеризуются рядом сильных полос люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Например, электронный переход неодима(+3) в области 1060 нм, который соответствует переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, используется для работы лазера по четырехуровневой схеме генерации [4].

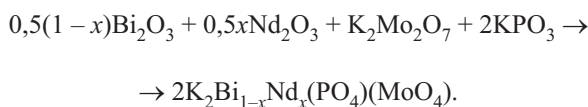
В качестве активной среды твердотельных лазеров обычно используются монокристаллы, которые являются наиболее дорогостоящими и трудоемкими элементами рабочего тела лазера. В последние годы резко возрос интерес к керамической активной среде, представляющей собой набор близкорасположенных монокристаллов с произвольной ориентацией кристаллографических осей в каждом зерне. По спектроскопическим и генерационным свойствам оптические керамики близки к монокристаллам того же состава, а механические свойства у них лучше, чем у монокристаллов. Керамики, в отличие от монокристаллов, могут быть получены в форме образцов достаточно больших размеров при обеспечении высокой оптической однородности и возможности введения повышенной концентрации активаторных ионов при их однородном распределении по объему.

При исследовании оптических свойств к оксидным материалам предъявляются следующие требования: высокая химическая и термическая стабильность, фазовая однородность, однородность формы и размера частиц керамики и контроль распределения содержания примесей [5]. Стратегия по разработке лазерных материалов, в основе которых лежат кера-

мические оксидные матрицы, включает поиск подходящего оксидного состава, определение его оптических характеристик и установление оптимальной концентрации активатора.

Представленная работа посвящена выявлению влияния концентрации неодима в матрице $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ на оптические свойства активированных неодимом нанопорошков. Кристаллохимические характеристики выбранной матрицы удовлетворяют ряд необходимых условий для эффективного введения активатора. Так, кислородный полиэдр висмута в смешанном каркасе описывается координационным числом 8 и является достаточно характерным для неодима [6—8]. Указанная матрица характеризуется также высокой оптической однородностью и прозрачностью на длинах волн лазерной генерации и уже хорошо зарекомендовала себя для разработки люминофоров $K_2Bi(PO_4)(MoO_4) : Eu^{3+}$ в красной части спектра [8, 9].

Для реализации поставленного задания необходимо исследовать особенности формирования твердых растворов $K_2Bi_{1-x}Nd_x(PO_4)(MoO_4)$, фазовый состав, морфологию и оптические свойства керамик. В настоящей работе изучены оптические свойства при концентрации активатора Nd^{3+} в количестве 1,0—10,0 % мол. Серия образцов получена твердофазным методом в соответствии со схемой ($x = 0,001; 0,003; 0,005; 0,1$) при температуре 750 °С:



Отсутствие примесей и фазовый состав подтвердили рентгенофазовым анализом. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре HZG-4 с использованием CoK_{α} -излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) в интервале $2\theta = 10^\circ\text{—}60^\circ$. Расшифровку вели по стандартной методике, используя справочные данные JCPDS. Морфологию полученных нанопорошков исследовали с помощью электронного микроскопа JSM 6060 LV («JEOL»). Для регистрации спектров диффузного отражения с их последующим преобразованием в спектры поглощения использован спектрофотометр «Evolution 600» («Thermo Scientific»). Для возбуждения оптических спектров использовали лазер (длина возбуждающего излучения 375 нм) с двойным призмным монохроматором ДМР-12, оснащенный кварцевой диспергирующей системой. Регистрацию люминесценции проводили с помощью спектрометра ДФС-12.

Для твердых растворов $K_2Bi_{1-x}Nd_x(PO_4)(MoO_4)$ возможно введение активатора до 10 % мол., при этом количество активатора практически не влияет

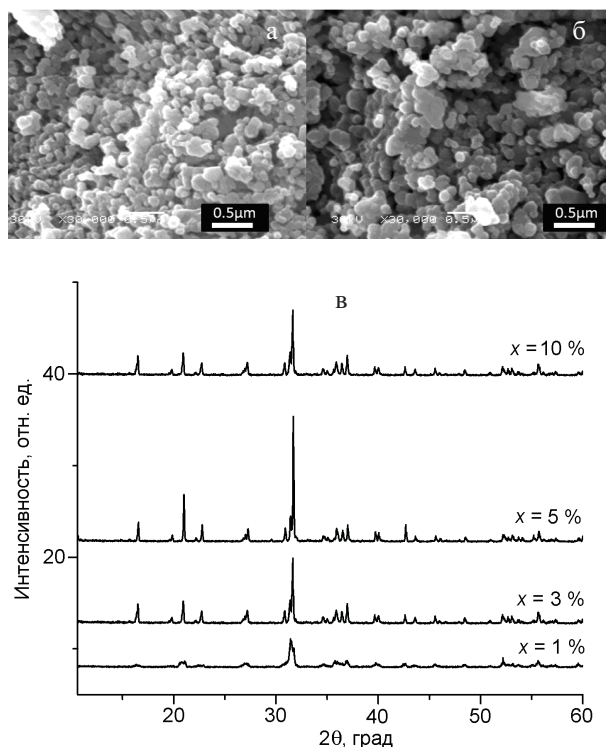


Рис. 1. СЕМ-изображения люминофоров при $x = 0,01$ % мол. (а) и 0,1 % мол. (б) и рентгенограммы нанопорошков $K_2Bi_{1-x}Nd_x(PO_4)(MoO_4)$ (в).

на морфологию полученных порошков (рис. 1, а, б). Так, при минимальной и максимальной концентрации неодима керамика характеризуется близким гранулометрическим составом и блочной (поликристаллической) организацией, пористостью с остаточными размерами пор в мезодиапазоне и диаметром частиц около 100 нм. Следует также отметить, что температурный режим и подбор исходных веществ значительно влияет на морфологию полученных образцов. Так, при использовании в качестве реагентов $(NH_4)H_2PO_4$, K_2CO_3 и MoO_3 при 700 °С микрокристаллиты формируются в виде кубов со значительным количеством пор и достаточно развитой поверхностью [10].

Существенным фактором, влияющим на выход люминесценции, является концентрация редкоземельного иона и координационное окружение в соединении. Одной из целей представленного исследования является получение наибольшей интенсивности свечения, следовательно, оптимальной концентрации люминесцентных центров. Для фосфат-молибдата калия-висмута в исследованном диапазоне концентраций от $x = 0,01$ до 0,10 % мол. наблюдается формирование твердых растворов без примесей. В этом диапазоне концентраций неодима

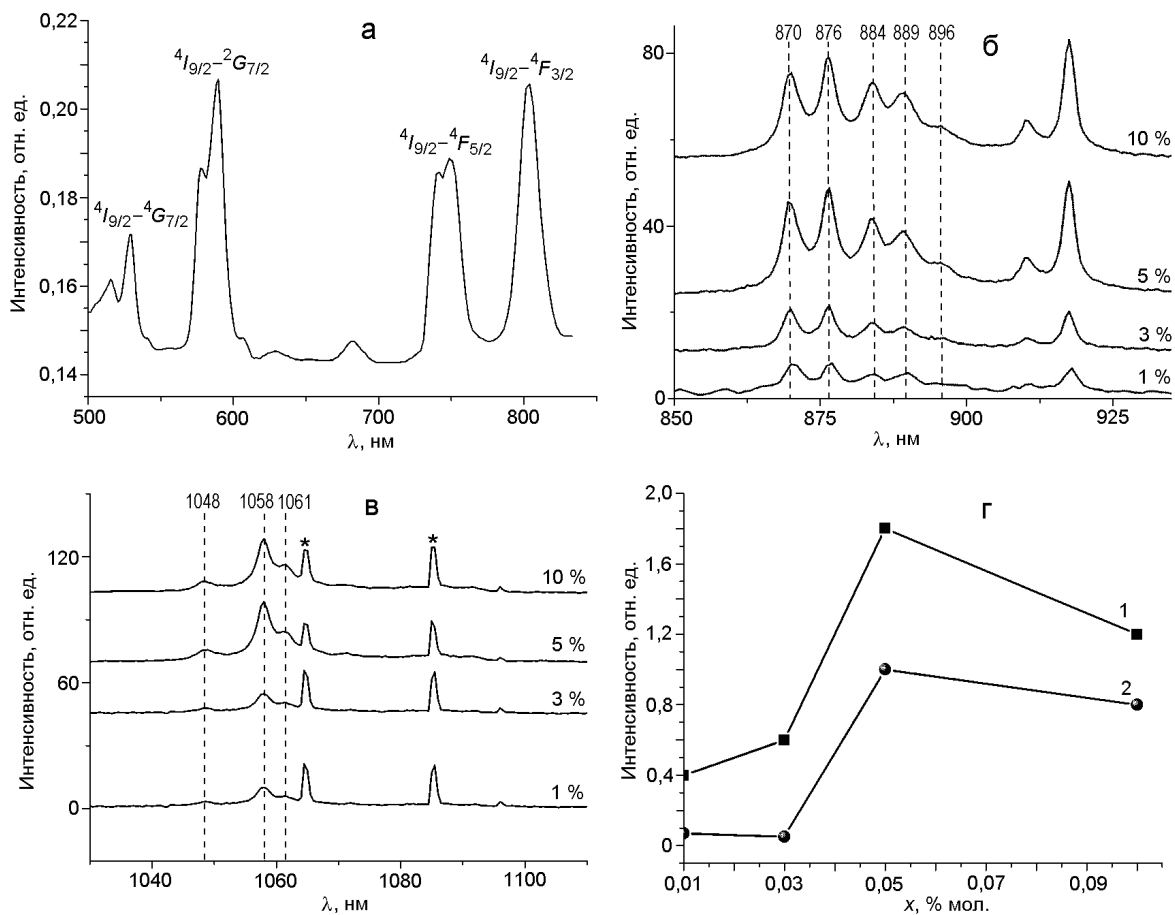


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (а), спектры фотолюминесценции $K_2Bi_{1-x}Nd_x(PO_4)(MoO_4)$ ($x = 0,001; 0,003; 0,005; 0,1$ % мол.) в диапазонах 850—950 нм (б) и 1030—1100 нм (в) при 300 К с $\lambda_{возб} = 375$ нм и зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации празеодима в диапазонах 800—950 нм (1) и 1030—1100 нм (2) (г).

все твердые растворы изоструктурны с $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ (рис. 1, в), а изовалентное замещение предполагается по схеме Bi^{3+} ($r = 0,117$ нм) \rightarrow Nd^{3+} ($r = 0,111$ нм) [11, 12]. Поскольку в литературе описаны случаи замещения неодима в позиции калия или в полости каркаса, подтверждением показанной выше схемы замещения может служить спектр отражения. Рассмотрим спектроскопическую схему иона Nd^{3+} . Оптические и лазерные свойства трехвалентного иона неодима определяются переходами внутри электронной оболочки $4f$. Структура энергетических уровней свободного иона неодима определяется кулоновским взаимодействием электронов с ядром и друг с другом, а также взаимодействием спинового и орбитального момента электронов. В кристалле все уровни свободного иона испытывают расщепление за счет эффекта Штарка при взаимодействии с внутрикристаллическим полем.

Спектр поглощения образца с наибольшим содержанием активатора показан на рис. 2, а. В связи с сильным поглощением в ультрафиолетовой области

длин волн менее 450 нм набор характеристичных линий зарегистрирован в области 500—850 нм и соответствует характерным для иона Nd^{3+} электронным переходам, для которого наиболее интенсивными являются электрон-дипольные переходы с основного уровня $4I_{9/2}$. Так, в спектре присутствует ряд полос при 580, 750 и 810 нм, каждый из которых характеризуется наличием как минимум двух компонент. Аналогичное расщепление на две компоненты наблюдается в случае фосфатных и ниобатных стекол, содержащих Bi_2O_3 [12, 13], координационное окружение активатора в которых соответствует КЧ = 8. Таким образом, спектры поглощения подтверждают предположенную ранее изовалентную схему замещения в фосфат-молибдате висмута.

Теоретически в спектрах люминесценции неодима каждый терм расщепляется на $(2J + 1)/2$ -компоненты, т. е. уровень $4I_{11/2}$ расщепляется на 6 подуровней, $4I_{13/2}$ — на 7, $4I_{9/2}$ — на 5 компонент [5]. Нижний уровень рабочего перехода может быть представлен любым из уровней мультиплетов $4I_{9/2} - 4I_{15/2}$. Все

переходы в спектрах люминесценции совершаются, как правило, с одного уровня ${}^4F_{3/2}$, состоящего из двух подуровней. Наиболее вероятным является переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, что примерно соответствует длине волны 1,06 мкм. Следующим по вероятности переходом является ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (пять линий, две с верхнего подуровня ${}^4F_{3/2}$ и три с нижнего) от 800 до 950 нм.

Для серии полученных люминофоров спектры люминесценции изучали для описанных выше диапазонов в ближней ИК-области: 850—950 и 1050—1150 нм (рис. 2, б). В первом случае характер расщепления на пять линий при 870, 876, 884, 889 и 896 нм сохраняется для всего интервала концентраций и соответствует переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. При этом максимальная интегральная интенсивность свечения для концентраций неодима от 1 до 10 % мол. наблюдается в случае 5 % мол. (рис. 2, в). Дальнейшее уменьшение интенсивности, по-видимому, обуславливается концентрационным тушением. В другом диапазоне максимум интенсивности для серии наблюдается при 1058 нм, что соответствует переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Обычно на этом переходе и осуществляется лазерная генерация люминофоров. Уровень ${}^4F_{3/2}$ в электрическом поле решетки орторомбической сингонии расщеплен на два подуровня, а нижний уровень ${}^4I_{11/2}$ — на шесть подуровней, поэтому особенностью исследованных сложно-оксидных соединений является низкое расщепление нижнего и верхнего уровня. Поэтому спектр люминесценции в области 1060 нм имеет сложную структуру и нуждается в более детальном исследовании (рис. 2, в).

Типичное содержание активатора в алюмоиттриевом гранате и других известных лазерных средах составляет порядка 1 % ат., а более высокие количества активатора приводят к концентрационному тушению люминесценции с образованием примесей [11, 14]. В случае матрицы $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ диапазон допирования значительно шире, а максимум свечения смещен в область 5 % мол., что открывает перспективы прогнозируемого контроля состава и свойств люминофоров, эмиссия которых наблюдается в ближней ИК-области.

Таким образом, увеличение содержания Nd^{3+} от 1 до 10 % мол. в твердых растворах $K_2Bi_{1-x}Nd_x(PO_4)(MoO_4)$ не влияет на размер зерен полученных порошков и положение характеристических линий люминесценции в области 800—1150 нм. Для исследованного интервала замещения показано, что активатор занимает позиции Bi(III) в кристаллическом каркасе $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, а относительная интенсивность люминесценции достигает максимума при содержании допанта 5 % мол. Спектральные характери-

сти последнего позволяют отнести его к перспективным люминофорам в ближней ИК-области.

Литература

1. Sobczyk M., Szymański D., Guzik M., Legendziewicz J. // J. Luminescence. — 2016. — **169**. — P. 794.
2. Qiao X., Ye Y. // Mater. Lett. — 2015. — **161**. — P. 248.
3. Yu Y., Huang Y., Zhang L. et al. // J. Alloys and Comp. — 2015. — **651**. — P. 164.
4. Costa F. B., Yukimitu K., Nunas L. A. O. et al. // J. Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — **88**. — P. 54.
5. Гаранин С. Г., Дмитриук А. В., Жилин А. А. и др. // Оптический журнал. — 2010. — **77**, № 9. — С. 52—68.
6. Suzuki T., Kawai H., Nasu H. et al. // Opt. Mater. — 2011. — **32**. — P. 1952.
7. Zatonsky I. V., Terebilenko K. V., Slobodyanik N. S. et al. // J. Solid State Chem. — 2006. — **179**. — P. 3550.
8. He X., Guan M., Lian N. et al. // J. Alloys and Comp. — 2010. — **492**. — P. 452.
9. Теребиленко К. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 6. — С. 348—353. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **50**, N 6. — P. 352—357 (Engl. Transl.)].
10. Huang H., Chen G., Wang S. et al. // Mater. Res. Bull. — 2014. — **51**. — P. 455.
11. Shannon R. D. // Acta Crystallogr. A. — 1976. — **32**. — P. 751.
12. Saladino M. L., Caponetti E. // Opt. Mater. — 2009. — **32**. — P. 89.
13. Chen Y., Huang Y., Huang W. M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — **88**. — P. 19.
14. Pecoraro E., Sampaio J. A., Nunes L. A. O. et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 2000. — **277**. — P. 73.

Поступила в редакцию 29 января 2016 г.

Вплив домішок неодиму(III) на інтенсивність флуоресценції фосфат-молібдату бісмуту(III)

К. В. Терещенко¹, К. Л. Бичков¹, Н. С. Слободяник¹,
О. В. Петренко¹, Г. Ю. Рудько², О. Д. Рудь³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна. E-mail: kterebylenko@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Е. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 45, Київ 03028, Україна

³ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03680, Україна

Запропоновано твердофазний метод одержання люмінофорів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ з середнім розміром зерен 100 нм, легованих іонами Nd^{3+} в діапазоні мольних концентрацій від 1,0 до 10 %. Встановлено, що активатор заміщує позиції бісмуту(III) в кристалічному каркасі, при цьому положення смуг емісії одержаних люмінофорів в області 800—1150 нм практично не залежить від вмісту активатора, а інтенсивність люмінесценції є максимальною при вмісті допанта 5 % мол.

Ключові слова: празеодим(III), фотолюмінесценція, бісмут(III), молібдат, фосфат.

Effect of Neodymium(III) Dopant on the Fluorescence Intensity of Bismuth(III) Phosphate-Molybdate

K. V. Terebylenko¹, K. L. Bychkov¹, N. S. Slobodyanik¹,
O. V. Petrenko¹, G. Yu. Rudko², A. D. Rud³

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: kterebylenko@gmail.com

² V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 45, Kyiv 03028, Ukraine

³ G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Bulvar Akademika Vernadskoho, 36, Kyiv 03680, Ukraine

A solid state method has been proposed for the preparation of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ phosphors with the average grain size of 100 nm doped with Nd^{3+} with content from 1 to 10 mole %. It was found that the activator replays bismuth(III) position in the framework. The position of the luminescence bands in the region of 800-1150 nm for a set of the phosphors obtained does not depend on the activator content, but luminescence intensity maximum is observed for the sample with a 5 mole % of the dopant.

Key words: praseodymium(III), photoluminescence, bismuth(III), molybdate, phosphate.