

modeling, stimulated-emission cross-sections and non-radiative relaxation in Er: K₂YF₅ crystals // J. Lumin. – 2016. – Vol. 180. – P. 103-110.

3. P.A. Loiko, N.M. Khaidukov, J. Méndez-Ramos, E.V. Vilejshikova, N.A. Skoptsov, K.V. Yumashev. Up- and down-conversion

emissions from Er³⁺ doped K₂YF₅ and K₂YbF₅ crystals // J. Lumin. – 2016. - Vol. 170. - P. 1-7.

4. A.S. Yasyukevich, V.G. Shcherbitskii, V.É. Kisel', A.V. Mandrik, N.V. Kuleshov. Integral method of reciprocity in the spectroscopy of laser crystals with impurity centers // J. Appl. Spectr. – 2004. – Vol. 71, No. 2. – P. 202-208.

УДК 535.34, 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ Eu:Li₂Mg₂(MoO₄)₃

Вилейшикова Е.В.¹, Лойко П.А.², Юмашев К.В.¹, Кулешов Н.В.¹, Павлюк А.А.³

¹Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

²КТН – Royal Institute of Technology
Stockholm, Sweden

³Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск, Россия

Кристаллы двойных и тройных вольфраматов и молибдатов привлекательны для активации трехвалентными ионами редких земель RE³⁺ = Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ и др., для создания на их основе лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне спектра. Недавно было показано, что кристаллы двойных вольфраматов, допированные ионами европия Eu³⁺, например, Eu:KY(WO₄)₂, обладают набором привлекательных спектроскопических свойств (высокими сечениями переходов в поглощении и испускании, высоким квантовым выходом люминесценции и стабильностью к изменению валентности ионов Eu³⁺ → Eu²⁺), что позволяет получать лазерную генерацию на данных кристаллах в красной области спектра [1, 2]. Нанокристаллы вольфраматов и молибдатов с ионами Eu³⁺ также находят применение как красные люминофоры.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств нового кристалла литий-магниевого молибдата Li₂Mg₂(MoO₄)₃, активированного ионами Eu³⁺ (Eu:LiMgMo).

Рост кристаллов производился в ИНХ СО РАН. Кристаллы Eu:LiMgMo плавятся инконгруэнтно при температуре 1130 °С, что препятствует их синтезу традиционным методом Чохральского из стехиометрического расплава. В данной работе кристалл Eu:LiMgMo был выращен из высокотемпературного раствора в расплаве Li₂MoO₄ (метод TSSG). В качестве шихты использовались спеки, полученные из реагентов Li₂CO₃, MgO и MoO₃. Затравка была ориентирована вдоль кристаллографической оси [010]. Скорость вытягивания составляла 1–5 мм/сут, скорость вращения – 20–30 об/мин. Полученная буля показана на рис. 1. Выращенные кристаллы являются прозрачными с розоватым оттенком.



Рисунок 1 – Кристалл 0.4 ат.% Eu:LiMgMo

По данным рентгеноструктурного анализа, структура кристалла Eu:LiMgMo соответствует ромбической сингонии (структурный тип лионсита, пр. гр. *Pnma*, параметры решетки: $a = 5.085 \text{ \AA}$, $b = 10.482 \text{ \AA}$, $c = 17.614 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 938.799 \text{ \AA}^3$), см. рис. 2. Поперечное сечение кристаллической були имеет прямоугольную форму, вытянутую вдоль оси [100].

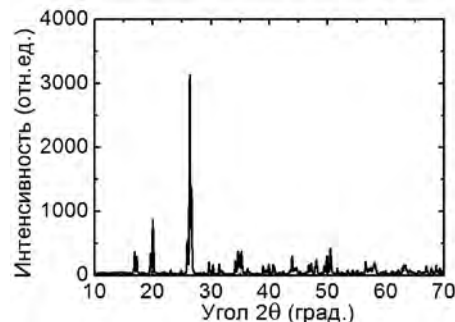


Рисунок 2 – Рентгенограмма порошка кристалла 0.4 ат.% Eu:LiMgMo

Концентрация Eu в шихте составила 10 ат.%. По данным метода Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy, концентрация Eu в кристалле составила 0.4 ат.% (по отношению к ионам Mg²⁺, которые преимущественно замещаются ионами Eu³⁺). Низкий коэффициент сегрегации для

ионов Eu^{3+} $K_{\text{Eu}} \sim 0.04$ связан с тем, что их ионный радиус (0.947 Å для к.ч. = VI, соответствующего октаэдрам $(\text{Eu}/\text{Mg})\text{O}_6$ в структуре LiMgMo), существенно больше, чем соответствующий ионный радиус Mg^{2+} (0.72 Å).

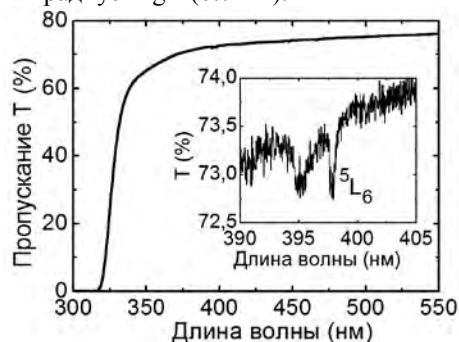


Рисунок 3 – Спектр пропускания кристалла 0.4 at.% $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$ (толщина 4 мм)

Для исследования оптических свойств кристаллов $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$ были приготовлены полированные пластинки, вырезанные перпендикулярно оси [010], толщиной 4 мм. Спектры поглощения и люминесценции измерялись в неполяризованном свете, при комнатной температуре.

В спектре оптического пропускания кристалла $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$, рис. 3, в области прозрачности кристаллической матрицы наблюдается несколько слабых полос поглощения, характерных для ионов Eu^{3+} , наиболее интенсивная из которых с максимумом при 397.8 нм (вставка на рис. 3) соответствует переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Данная полоса поглощения позволяет возбуждать люминесценцию ионов Eu^{3+} излучением синих GaN лазерных диодов. УФ край оптического поглощения матрицы LiMgMo соответствует длине волны $\lambda_g = 320$ нм ($E_g = 3.9$ eV).

Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в кристалле LiMgMo при возбуждении на длине волны люминесценции 400 нм показан на рис. 4. Люминесценция Eu^{3+} связана с излучательными переходами из долгоживущего состояния ${}^5\text{D}_0$ в более низколежащие состояния ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$). В спектре отсутствуют полосы в синей области спектра, относящиеся к ионам Eu^{2+} .

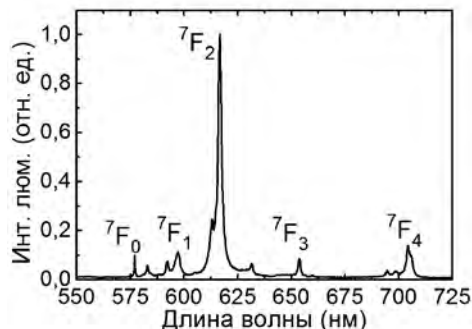


Рисунок 4 – Спектр люминесценции кристалла $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$, длина волны возбуждения 400 нм

Для иона Eu^{3+} переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ является электрическим дипольным (ED) и он гипер-чувствителен к симметрии локального окружения иона. Преобладание по интенсивности данного перехода над магнитным дипольным (MD) переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ говорит о преимущественно нецентральной симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Параметр асимметрии люминесценции:

$$R = \frac{I_{\text{ED}}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)}{I_{\text{MD}}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)}, \quad (1)$$

характеризующий степень искажения ближайшего окружения иона Eu^{3+} от центросимметричного, для кристалла $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$ равен $R = 7.8$. Данное значение несколько ниже, чем для ионов Eu^{3+} в моноклинных кристаллах двойных вольфраматов ($R = 10-13$).

Исследованы кинетические характеристики люминесценции ионов Eu^{3+} в кристалле LiMgMo при импульсном возбуждении на длине волны 532 нм в состояние ${}^5\text{D}_1$ (при этом ионы Eu^{3+} быстро безызлучательно релаксируют в более низколежащее состояние ${}^5\text{D}_0$), и регистрации люминесценции на длине волны 612 нм, см. рис. 5.

Кривая затухания люминесценции имеет типичный моноэкспоненциальный характер, время жизни уровня ${}^5\text{D}_0$ составляет $\tau({}^5\text{D}_0) = 0.537$ мс. Полученное время жизни близко к значениям $\tau({}^5\text{D}_0)$ для ионов Eu^{3+} в моноклинных кристаллах двойных вольфраматов (0.4–0.6 мс) [1,2].

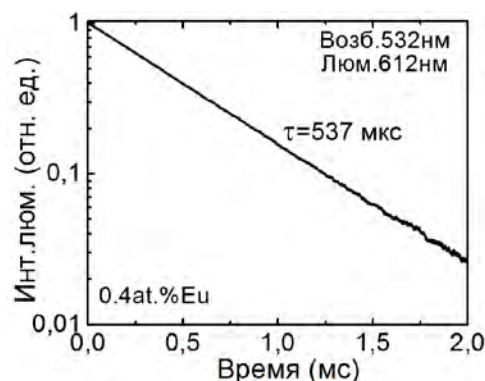


Рисунок 5 – Кинетика затухания люминесценции ионов Eu^{3+} для кристалла 0.4 at.% $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$

Согласно стандарту CIE 1931 (*Commission internationale de l'eclairage*), наблюдаемая люминесценция характеризуется цветовыми координатами ($x = 0.672$; $y = 0.328$) – красный цвет – с доминантной длиной волны $\lambda_d = 610$ нм и параметром чистоты цвета $p > 99\%$.

Перспективны исследования кристаллов LiMgMo с другими лазерными активными ионами, например Yb^{3+} или Tm^{3+} , для которых более вероятно получение лазерной генерации. Соединения же $\text{Eu}:\text{LiMgMo}$ и $\text{Eu}:\text{LiMgW}$,

синтезированные в форме нанокристаллов, представляют интерес как красные люминофоры [4].

1. P.A. Loiko, et al. Spectroscopic characterization and pulsed laser operation of Eu^{3+} : $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystal // *Laser Phys.* – 2013. – Vol. 23. No. 10. – P. 105811.
2. V.I. Dashkevich, et al. Red $\text{Eu,Yb:KY}(\text{WO}_4)_2$ laser at ~ 702 nm // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 12. No. 8. – P. 085001.
3. V.A. Trifonov, et al. Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$ crystals // *Inorg. Mater.* – 2013. – Vol. 49. No. 5. – P. 517–519.
4. Z. Mu, et al. Red phosphor $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ with lyonsite structure for near ultraviolet light-emitting diodes // *Displays.* – 2016. – Vol. 43. – P. 18–22.

УДК 535.34, 535.37

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ДЛЯ КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Вилейшикова Е.В.¹, Хорт А.А.², Подболотов К.Б.², Лойко П.А.⁴, Шиманский В.И.³, Юмашев К.В.¹

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный технологический университет

³Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

⁴KTH – Royal Institute of Technology
Stockholm, Sweden

Кристаллы гранатов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где RE = Y, Gd или Lu, широко используются в качестве лазерных кристаллических материалов, а также как основа для порошковых и керамических люминофоров. Они обладают высокой механической и радиационной устойчивостью и привлекательными люминесцентными свойствами различных ионов-активаторов, например, Eu^{3+} , для применения в красных люминофорах [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств и структуры керамических люминофоров на основе нанопорошков $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированных ионами Eu^{3+} .

Образцы $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов и восстановителей. В качестве восстановителей использовалась смесь карбамида (U) и глицина (G) в мольном отношении U:G = 2.778:1. Стехиометрические количества нитратов лутеция, алюминия, европия и восстановители в количествах, необходимых для соблюдения соотношения восстановитель / окислитель $\phi = 1.25$ были растворены в малом количестве горячей бидистиллированной воды. В полученный раствор при постоянном перемешивании медленно приливался раствор аммиака до получения значения pH = 6.5–7. После этого образовавшийся гель быстро обезвоживался в микроволновой печи до получения пены. Затем прекурсор материала в термостойком стакане помещался в предварительно разогретую до 600 °C муфельную печь, где в течении 10–15 сек началась экзотермическая реакция горения, сопро-

вождающаяся выделением большого объема газообразных продуктов реакции. В результате горения образовывался легкий рыхлый порошок. Синтезированный порошок измельчался и для дальнейшего исследования делился на три равные порции, две из которых прокаливались на воздухе при температурах 800 °C и 1150 °C, соответственно.

Синтез порошков осуществлялся для соотношения реагентов, обеспечивающих стехиометрическую формулу $(\text{Lu}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, т.е. активацию материала 30 at.% Eu^{3+} .

С целью исследования структурно-фазовых превращений, протекающих во время синтеза $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, были проанализированы рентгенограммы, зарегистрированные для исходного порошка и для прокаленных образцов. Согласно полученным результатам, рис. 1, образцы кристаллизовались в кубическую структуру (пр. гр. Ia-3d) с близкими параметрами кристаллической решетки *a*.

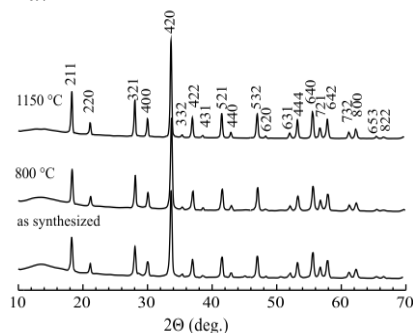


Рисунок 1 – Рентгенограммы нанопорошков $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ до и после термической обработки