ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА $Ca_8M^{2+}M^{+}(PO_4)_7:Eu^{3+}$ (M^{2+} = Ca, Mg, Zn; M^{+} = Li, Na, K) НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Никифоров И.В., Чиобану Е.С., Дейнеко Д.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, ivan.nikiforov@chemistry.msu.ru

На данный момент получено большое количество синтетических аналогов минерала со структурой типа витлокит. Синтезированный ряд соединений может использоваться в широких областях, но одним из перспективных является именно использование в качестве люминофоров. Фосфаты легко получаемые, обладают химической инертностью и температурной стабильностью [Deyneko et al., 2019]. Более того, LED (Light-emitting diode) лампы все больше набирают популярность в последнее время за счет своей доступности и дешевизны. С этой точки зрения катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих люминесценцией в видимой области спектра, являются перспективными для получения люминофоров, использующихся в освещении. Однако, для реализации люминесцентных свойств РЗЭ необходима матрица, роль которой представляет b-$Ca_3(PO_4)_2$, кристаллизующийся в структурном типе витлокит. Различные замещения могут влиять на кристаллическую структуру соединений, что может существенно усилить или уменьшить люминесцентные характеристики [Deyneko et al., 2020].

Синтез сложных фосфатов проводили твердофазным методом из $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ (ч.д.а.), $CaCO_3$ (ч.д.а.), $M^{+}{}_2CO_3$ (ч.д.а.) (M^{+} = Li, Na, K), ZnO (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.) и Eu_2O_3 (ч.д.а.). Исходные реагенты были проверены на чистоту и не содержали примесных фаз. Синтез проводили посредством ступенчатого нагревания до 1100 °C и выдерживанием при данной температуре порядка 50 часов. Полученные соединения были проверены методом РФА, все пики индицируются в структурном типе витлокит (рис. 1).

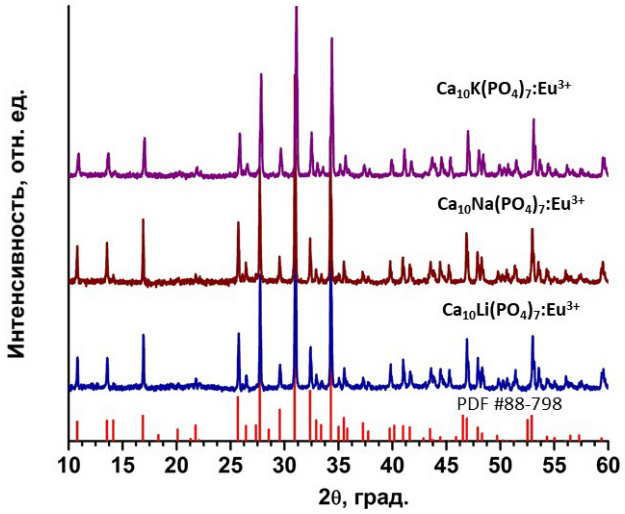

Рис. 1. Рентгенограмма для соединений состава $Ca_{10}M(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$, где (M = Li, Na, K)

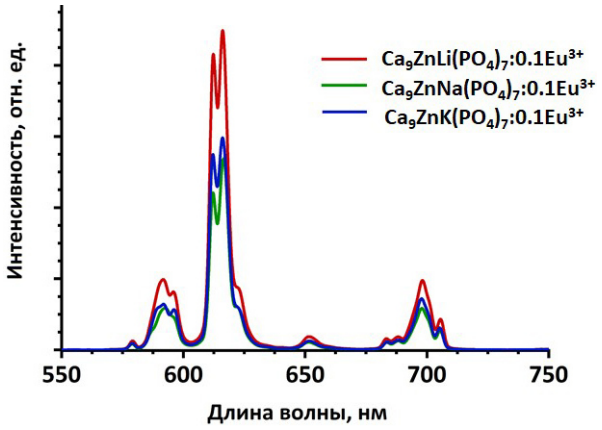

Рис. 2. Спектр фотолюминесценции для соединений состава $Ca_9ZnM(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$, где (M = Li, Na, K)

На рис. 2 показан спектр фотолюминесценции для $Ca_9ZnM(PO_4)_7:0.1Eu^{3+}$, где (M = Li, Na, K). Для катиона Eu^{3+} при возбуждении на 395 нм наблюдаются стандартные переходы в красно-оранжевой области видимого спектра: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0 – 4). Самая интенсивная линия соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 нм). Наиболее эффективным из всей серии оказался состав $Ca_8ZnLi(PO_4)_7:Eu^{3+}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (№ 19-77-10013).

ЛИТЕРАТУРА

1. Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Lazoryak B.I., Spassky D.A., Leonidov I.I., Stefanovich S.Yu., Petrova D.A., Aksenov S.M., Burns P.C. $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$, promising red phosphors for WLED application // J. of Alloys and Comp. 2019. V. 776. P. 897–903.
2. Deyneko D.V., Aksenov S.M., Nikiforov I.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Symmetry inhomogeneity of $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ phosphor determined by second-harmonic generation and dielectric and photoluminescence spectroscopy // Cryst. Growth Des. 2020. V.20. No. 10. P. 6461–6468.