

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ СОСТАВА  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$   
И  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

© А. П. Перепелица, С. Г. Неделько

УДК 535.37+546.65.66.77

*Исследована люминесценция красных люминофоров состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ , где  $x=0.10-0.40$ , при возбуждении УФ светом. Установлен характер зависимости интенсивности люминесценции и формульных объемов люминофоров от концентрации активатора.*

Двойные молибдаты, активированные европием(III), известны как красные люминофоры [1-3]. Их спектральные характеристики определяются химическим составом и типом кристаллической структуры, которая для известных люминофоров может быть шеелита [4], пальмиеритоподобной [5-7] или типа слоистого калий-иттриевого молибдата [2]. Целью этой работы было получение и исследование люминофоров на основе натрий-иттриевого молибдата, активированного  $\text{AgEu}(\text{MoO}_4)_2$ , и калий-иттриевого молибдата, активированного  $\text{TlEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

Экспериментальная часть

Твердые растворы указанного состава были получены из рассчитанных согласно заданному составу количеств оксидов или кислородсодержащих соединений натрия(I), калия(I), серебра(I), таллия(I), иттрия(III), европия(III) и молибдена(VI), имеющих чистоту ос.ч.; реактивы квалификации ч.д.а. подвергали дополнительной очистке в лабораторных условиях. В качестве исходного соединения натрия(I) или калия(I) брали их карбонаты, серебра(I) или таллия(I) — нитрат, иттрия(III) и европия(III) — оксиды или оксалаты, молибдена(VI) — триоксид или молибденовую кислоту. Смесь исходных веществ гомогенизировали, затем перенесли в предварительно обработанные кипящей концентрированной азотной кислотой ос.ч. алундовые тигли. Шихту в тигле спрессовывали стержнем из органического стекла и спекали в муфельной печи на воздухе при температуре 450—750°C в течение 15 ч с промежуточной четырехкратной гомогенизацией образцов. В случае спекания таллийсодержащей шихты повышение температуры выше 600°C проти-

вопоказано, так как это приводит к чрезмерному укрупнению частиц получаемого продукта.

Образцы полученных твердых растворов после охлаждения измельчали перетиранием в агатовой ступке и подвергали исследованию методами рентгенофазового анализа на установке ДРОН УМ-1 с медным излучением и снимали спектры люминесценции на спектрофотометре ДФС-12 (лазерно-спектральный комплекс на базе ЭВМ), используя как источник возбуждения УФ свет с  $\lambda_{\text{возбужд}}=337.1$  нм от лазера ЛГИ-21.

В таблице приведены состав и рентгенографические характеристики полученных люминофоров, которые принадлежат к двум типам структур: серебросодержащие твердые растворы имеют структуру шеелита, а таллийсодержащие — калий-иттриевого молибдата. Типы их спектров люминесценции соответственно такие, как для  $\text{AgEu}(\text{MoO}_4)_2$  [5] и  $\text{TlEu}(\text{MoO}_4)_2$  [2], но различаются значениями длин волн линий спектра.

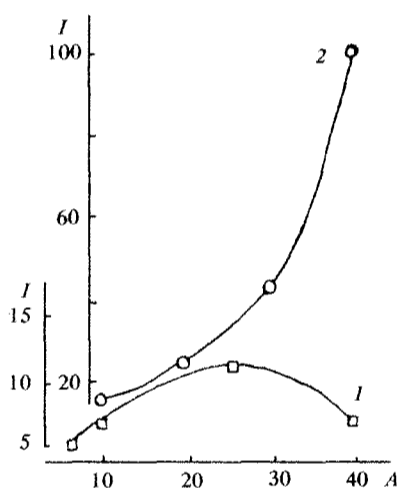
В спектрах люминесценции соединения  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  в красной области наблюдаются две узкие интенсивные близко расположенные линии с  $\lambda_1=613$  ( $I_{\text{отн}}=65\%$ ) и  $\lambda_2=617$  нм ( $I_{\text{отн}}=100\%$ ), полосы спектра люминесценции в других областях малоинтенсивны и на чистоту красного цвета влияют мало.

Люминесценция  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  практически полностью осуществляется за счет основной линии с  $\lambda=615$  нм, которая с увеличением содержания таллия(I) и европия(III) заметно сужается, но становится более интенсивной.

Из экспериментальных данных (путем графической обработки) определено время затухания люминесценции  $\tau$ , оказавшееся равным для

Состав, выход и параметры элементарных ячеек полученных люминофоров

Состав твердого раствора	Выход (%)	Параметры элементарной ячейки ( $\pm 0.004$ ) (Å)		
		a	b	c
$\text{Na}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$	97.8	5.200	-	11.342
$\text{Na}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{MoO}_4)_2$	98.3	5.203	-	11.368
$\text{Na}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{MoO}_4)_2$	96.9	5.210	-	11.409
$\text{Na}_{0.60}\text{Ag}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$	95.4	5.224	-	11.442
$\text{K}_{0.90}\text{Tl}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{MoO}_4)_2$	94.2	18.313	7.951	5.071
$\text{K}_{0.80}\text{Tl}_{0.20}\text{Y}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}(\text{MoO}_4)_2$	97.4	18.322	7.967	5.088
$\text{K}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{Y}_{0.70}\text{Eu}_{0.30}(\text{MoO}_4)_2$	97.2	18.358	7.987	5.088
$\text{K}_{0.60}\text{Tl}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$	98.1	18.304	8.017	5.098

Рис. 1. Зависимость интенсивности  $I$  (отн. ед.) люминесценции люминофоров состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  (1) и  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  (2) от содержания активатора  $A$  (мол%).

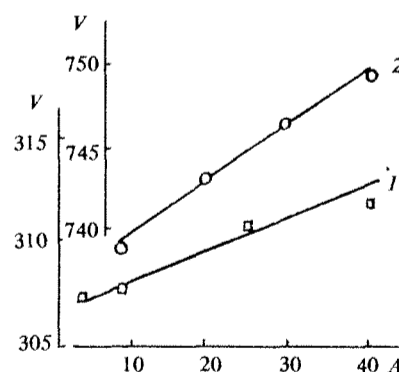
$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$   $0.4 \cdot 10^{-3}$ , а для  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  —  $4.5 \pm 1.5$  с. На рис. 1, 2 показаны зависимости относительной интенсивности люминесценции и формульных объемов полученных люминофоров от содержания активатора. Для твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ , как и для других ранее исследованных люминофоров с таким же типом кристаллической структуры, наблюдается концентрационное тушение, в то время как для  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  такое явление нехарактерно.

Зависимость формульных объемов этих двух типов люминофоров от содержания активатора носит прямолинейный характер.

Яркость люминесценции полученных таллий-содержащих люминофоров выше, чем серебро-содержащих, что достигается а счет сенсбилизационного воздействия ионов таллия(I) на свечение ионов европия.

Недостаток люминофора  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  связан с использованием его приготовления токсичных соединений таллия(I), однако надлежащее соблюдение мер предосторожности устраняет эту опасность.

Полученные красные люминофоры наносят на стеклянную поверхность экрана по обычно применяемой в настоящее время в промышленно-сти технологии с тем отличием, что температура обжига экранов с высушенным слоем суспензии люминофора значительно ниже, чем для люминофора на основе оксида иттрия(III), активированного европием(III). Это обусловлено низкими температурами плавления исследованных твердых растворов.

Рис. 2. Зависимость формульных объемов  $V$  [(Å)<sup>3</sup>]  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  (1) и  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  (2) от содержания активатора  $A$  (мол%).

**Выводы**

Растворы состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{K}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  (твердые), где  $x=0.10-0.40$ , имеют собственные спектральные характеристики и могут применяться в качестве красных люминофоров.

**Список литературы**

- [1] Белый М.У., Ермоленко Г.И., Кулик Л.В. и др. // ЖПС. 1978. Т. 28. № 2. С. 268-272.
- [2] Заявка 53-108083 Япония, МКИ С 09 к 11/46. Люминесцентный состав с красной люминесценцией для дисплеев.
- [3] Трунов В.К., Березина Т.А., Евдокимов А.А. и др. // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 10. С. 2645-2648.
- [4] Reid M.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 11. P. 6388-6392.
- [5] Перепелица А.П., Ищенко В.Н., Пищай И.Я. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 2. С. 485-486.
- [6] Van Vliet J.P.M., Blasse G., Brixner L.H. // J. Solid State Chem. 1988. V. 76. N 1. P. 160-166.
- [7] Джурицкий Б.Ф., Зорина Л.Н., Лысанова Г.В. и др. // Неорг. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 110-113.