

Комбинационное рассеяние и люминесценция $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), активированных ионами Mn^{4+}

© Ю.В. Пястолова¹, А.С. Александровский¹, Н.М. Лапташ², А.С. Крылов¹, А.А. Дубровский¹

¹ Институт физики имени Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Академгородок, Россия,

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия,

E-mail: jul@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2024 г.

Принята к публикации 12 декабря 2024 г.

Фториды, легированные Mn^{4+} и излучающие красный свет, представляют собой перспективный класс материалов для улучшения цветопередачи и световой эффективности белых светодиодов (WLEDs). Люминофоры на основе гидратированных гексафторидометаллатов кобальта $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$), активированных ионами Mn^{4+} , демонстрируют красную люминесценцию в области 600–650 нм при возбуждении в полосы ${}^4\text{A}_2\text{--}{}^4\text{T}_2$ (450–480 нм) и ${}^4\text{A}_2\text{--}{}^4\text{T}_1$ (350–370 нм). Спектры люминесценции образованы электрон-фононными компонентами на переходе ${}^2\text{E}\text{--}{}^4\text{A}_2$ с участием колебаний октаэдра MnF_6^{2-} . Квантовый выход $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ максимизируется при накачке на 357 нм и составляет 5% при концентрации марганца 5.5%. При формировании кристаллической решетки $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ глубина потенциального минимума для иона Mn^{4+} меньше, чем в случае $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что приводит к случайным флуктуациям кристаллического поля в ансамбле позиций, занятых этим ионом.

Ключевые слова: красный люминофор, фториды, Mn^{4+} , комбинационное рассеяние, люминесценция

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59614.335

1. Введение

Изучение люминесцентных свойств различных материалов-люминофоров представляет не только научный интерес, но и имеет практическое значение. В последнее время широко используются белые светодиоды (WLEDs), являющиеся новым поколением твердотельных источников освещения благодаря своим превосходным свойствам, таким как высокая световая отдача, энергосберегающие свойства, длительный срок службы и отсутствие токсичной ртути [1]. Большинство люминофоров состоят из микрокристаллической основы (или матрицы) и примеси активатора. В различных материалах-хозяевах в качестве активаторов люминесценции используются ионы лантаноидов в двухвалентном или трехвалентном зарядовом состоянии, однако в большом количестве кристаллических люминофоров и лазерных материалов в качестве оптических активаторов успешно применяются „нередкоземельные“ четырехвалентные ионы марганца (Mn^{4+}) [1–4]. Ионы Mn^{4+} чаще всего активируют оксиды и фториды и являются наиболее изученными ионами переходных металлов для светодиодных люминофоров. Люминофоры, легированные Mn^{4+} , привлекли большое внимание из-за легкой доступности сырых марганцевых руд и низких затрат на производство. Известно, что ионы Mn^{4+} производят эффективную красную люминесценцию в спектральном диапазоне от 600 до 750 нм. Новые Mn^{4+} -активированные люминофоры красного свечения

на основе фторидных и оксифторидных соединений соответствуют целям эффективности и качества цвета будущих „теплых“ устройств WLEDs. Среди обширного семейства неорганических фторидов с общей формулой $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A — двухвалентный, B — четырехвалентный металл) люминофоры получены и описаны для комплексов с цинком. Описаны уникальные свойства гексагидратного фосфора $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, излучающего красный свет [5,6]. Впервые люминесцентные свойства $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, легированных различными концентрациями $\text{Mn}(\text{IV})$, были описаны в [7] и продолжились обсуждаться в работах Хосино и Адаси (Hoshino & Adachi) с признанием этих соединений интересными как с научной, так и с технологической точек зрения [8,9]. Эти авторы также синтезировали гексагидратный люминофор $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, излучающий красный свет, и исследовали его уникальные структурные и оптические свойства [10]. Мы предприняли попытку синтезировать подобный люминофор с использованием гидратированного соединения кобальта $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и исследовали его оптические свойства [11]. В данной работе мы продолжаем синтез люминофоров на основе гидратированных фторидометаллатов кобальта(II) и представляем спектральные исследования кристаллов $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ в сравнении с $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$.

Согласно структурным данным, соединения $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12,13] и $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14] при комнатной температуре кристаллизуются в пространственной



Рис. 1. Фотографии кристаллов и активированного порошка $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$

группе $R-3$, а $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15] в моноклинной ($P2_1/c$). При понижении температуры первые два комплекса претерпевают фазовый переход в моноклинную сингонию ($P2_1/c$) при температурах 246 К и 250 К соответственно, $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ испытывает фазовый переход высокотемпературную фазу при 338 К. В наших исследованиях мы определяем спектральные изменения связанные с фазовыми переходами при более низких температурах.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза образцов красных люминофоров $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) использовали исходные монокристаллы $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные из водных фторидных растворов. Химически чистые SiO_2 или GeO_2 растворяли в HF (40 mass.%) с последующим добавлением стехиометрического количества $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или CoCO_3 . В результате медленного испарения на воздухе при комнатной температуре получены розово-коричневые кристаллы $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описан нами в [16], вместо TiO_2 использовали раствор окисленного трихлорида титана, содержащий 47 mg/ml титана.

В качестве Mn^{4+} -активатора использовали порошок K_2MnF_6 . 4 g тонкоизмельченного KMnO_4 и 60 g KHF_2 растворяли в 200 ml HF (40 wt.%) и оставляли в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде на ночь в холодильнике. К холодному раствору при быстром перемешивании по каплям добавляли H_2O_2 до тех пор, пока цвет раствора не изменялся с фиолетового на красно-коричневый, свидетельствующий об образовании Mn^{4+} . Золотисто-желтый осадок K_2MnF_6 отфильтровывали, промывали несколько раз ацетоном и высушивали при 70°C в течение 2 h. K_2MnF_6 (0.5 g) растворяли в 10 ml HF (40%), нагревали на водяной бане, затем добавили 5.5 g $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 10 ml H_2O , и слегка упаривали раствор до первого появления кристаллической пленки. Образовавшийся при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. По данным атомной абсорбции продукт

содержал 5.5 at.% Mn в случае $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.3 at% в $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1.6 at% в $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Данные порошковой рентгенографии активированных и чистых кристаллов были идентичны и соответствовали PDF-2 данным для $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (№ 14–690), $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (№ 078–2238) и $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (№ 025–0257, в согласии с публикацией [17]). Фотографии образцов кристаллов и активированного порошка приведены на рис. 1. Порошки всех активированных Mn^{4+} кристаллов идентичны по виду.

Спектры люминесценции и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) полученных соединений были получены в геометрии 90° на спектрометре Shimadzu RF5301

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с помощью тройного спектрометра Jobin Yvon T64000, оснащенного системой детектирования устройства с зарядовой связью (CCD), охлаждаемой жидким азотом, в режиме субтрактивной дисперсии с использованием геометрии обратного рассеяния. Спектральное разрешение спектров комбинационного рассеяния света с использованием решеток 1800 штрихов/мм и щелями 100 мкм составило около 2 cm^{-1} (система микро-рамановского рассеяния создана на основе микроскопа Olympus VX41 с объективом $50 \times f = 1.2 \text{ mm}$ с числовой апертурой $NA = 0.75$ обеспечивает фокусное пятно диаметром 4 μm на образце). В качестве источника возбуждающего света на образце использовалось одномодовое излучение с длиной волны $\lambda = 532 \text{ nm}$ от непрерывного лазера Excelsior с диодной накачкой (Spectra-Physics) мощностью 3 mW.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Кристаллы $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ исследованы методом комбинационного рассеяния; активированные марганцем ($\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$), они проявляют люминесцентные свойства.

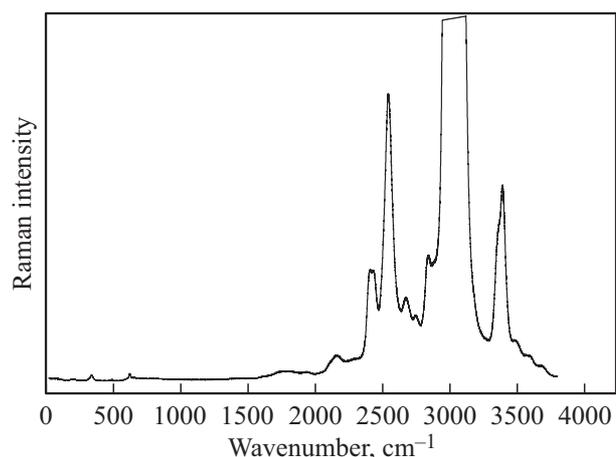


Рис. 2. Обзорный спектр эмиссии соединения $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ в шкале комбинационного рассеяния при накачке на 532 нм. Область ниже 1000 cm^{-1} содержит линии комбинационного рассеяния, а в области выше 1000 cm^{-1} доминирует вклад люминесценции.

Методом комбинационного рассеяния был получен спектр допированного образца $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ (рис. 2)

Видно, что в спектре наблюдается ряд интенсивных линий в области $2000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$, происхождение которых обусловлено люминесценцией иона Mn^{4+} , что не позволяет исследовать динамику структурных изменений, связанных с октаэдрами $[\text{MF}_6]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Поэтому целесообразно получить спектры от соединений, не содержащих ионы Mn^{4+} . Активирование кристаллов ионами марганца, как следует ожидать, в первом приближении не меняет динамику решетки, в которой

задействованы ионы, являющиеся для данного кристалла основными, в том числе, динамику решетки при низких температурах.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний октаэдра $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при разных температурах.

Ранее мы уже опубликовали результаты исследований данного соединения [11]. Было определено, что структурные изменения связаны с упорядочением октаэдров $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, опосредованных водородными связями $\text{O-H} \cdots \text{F}$ (рис. 3). В отличие от ранее изученных нами $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, в которых октаэдры $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{TiF}_6]^{2-}$ упорядочиваются независимо при понижении температуры, в исследуемом кристалле упорядочение октаэдров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$ взаимосвязано.

Спектры комбинационного рассеяния монокристалла $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были получены в широкой области температур $8\text{--}300 \text{ K}$ и диапазоне частот $11\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

В спектрах КР при $T = 220 \text{ K}$ наблюдаются две достаточно широкие полосы, соответствующие колебаниям $[\text{TiF}_6]^{2-}$ (рис. 4). Мода ν_1 (605 cm^{-1}) соответствует симметрии A_{1g} , а мода ν_5 (300 cm^{-1}) — F_{2g} . При понижении температуры в низкочастотной области $80\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается появление слабых линий. Спектральный контур, соответствующий тройной вырожденной моде $\delta(\text{TiF}_6)$, претерпевает изменения (рис. 4). На карте интенсивности КР хорошо видно, что при 40 K частоты мод ν_1 и ν_5 скачкообразно увеличиваются в среднем на 5 cm^{-1} .

Мода на 3500 cm^{-1} , соответствующая валентному колебанию H_2O , распадается на дублет ниже 100 K (рис. 5),

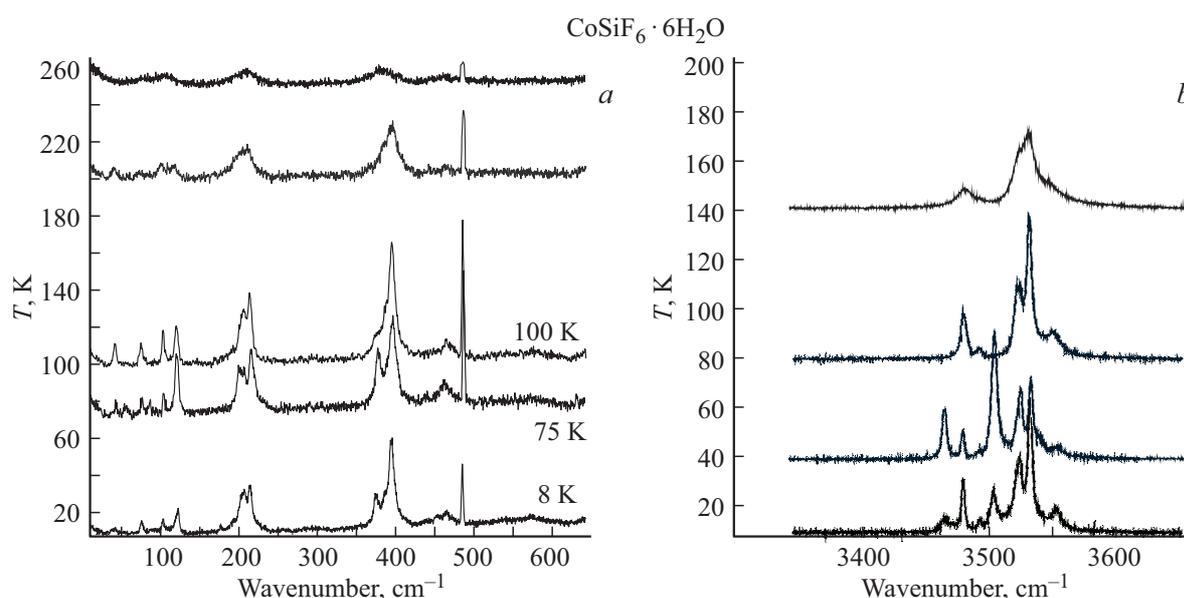


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний октаэдра $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при разных температурах.

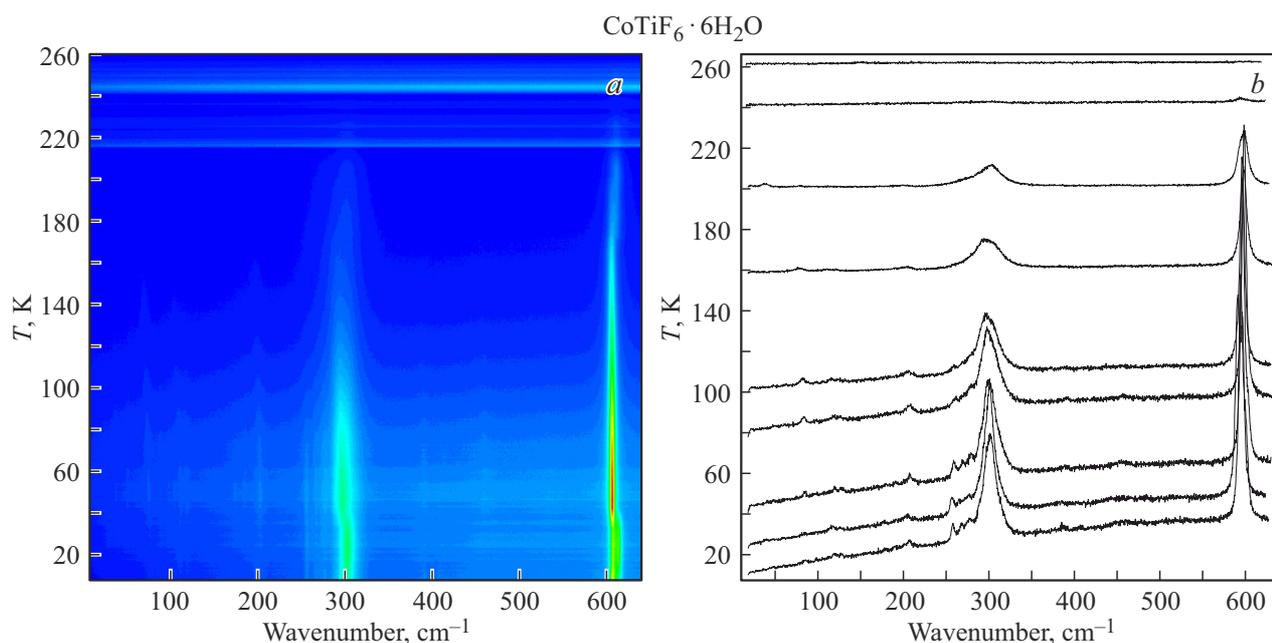


Рис. 4. Карта интенсивности КР и спектры КР $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний октаэдра $[\text{TiF}_6]^{2-}$ при разных температурах.

что свидетельствует о перестройке водородных связей $\text{O-H} \cdots \text{F}$. Образование более жестких водородных связей $\text{O-H} \cdots \text{F}$ привело к скачкообразному изменению частот колебаний фторидного октаэдра.

При проведении температурных экспериментов в вакуумированной камере выше 250 К в спектре наблюдались изменения, связанные с деградацией образца. После изъятия образца из камеры на поверхности кристаллов образовывались кристаллики различного цвета [18]. В точке падения лазерного луча можно было видеть три цвета: темно-фиолетовый соответствовал Ti^{3+} , нежно-розовый — Co^{2+} , а сиреневый, скорее всего, Co^{3+} . Видимо, под действием пучка лазера $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяется (плавится) в собственной кристаллизационной воде. Поскольку процесс сопровождается переносом заряда ($\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$), то процесс плавления можно считать инконгруэнтным (нарастание кристаллов разного цвета при снятии облучения). Интересно, что красный фторидный люминофор $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, демонстрирующий уникальные свойства люминесценции, давал различные спектры фотолюминесценции при вакуумировании или облучении видимым-ближним УФ-светом, что можно объяснить реакциями фотоокисления и/или диспропорционирования ионов Mn^{4+} [6].

На основании проведенных экспериментов следует сделать вывод, что в исследуемом соединении реализуется фазовый переход ниже 100 К, механизм которого связан с ориентационной перестройкой водородных связей.

Получение спектров комбинационного рассеяния кристалла $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводилось следующим образом: кристалл был охлажден до температуры 8 К и при медленном увеличении температуры нагревался до 236 К

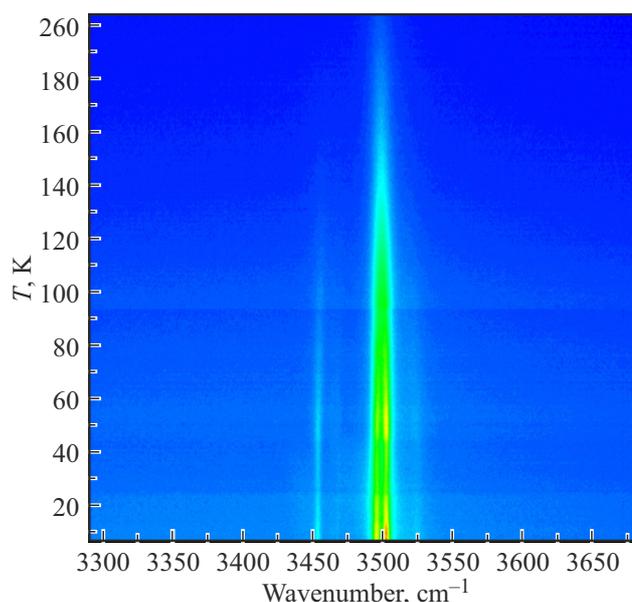


Рис. 5. Карта интенсивности КР $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний H_2O комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при разных температурах.

(рис. 6). В спектрах КР в высокотемпературной фазе мода ν_1 (619 cm^{-1}) соответствует симметрии A_{1g} , а мода ν_5 (334 cm^{-1}) — F_{2g} , относящиеся к колебаниям октаэдра $[\text{GeF}_6]^{2-}$. При понижении температуры (рис. 6) в низкочастотной области $50\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается появление слабых линий.

В низкотемпературной фазе спектральный контур, соответствующий тройной вырожденной моде $\delta(\text{GeF}_6)$

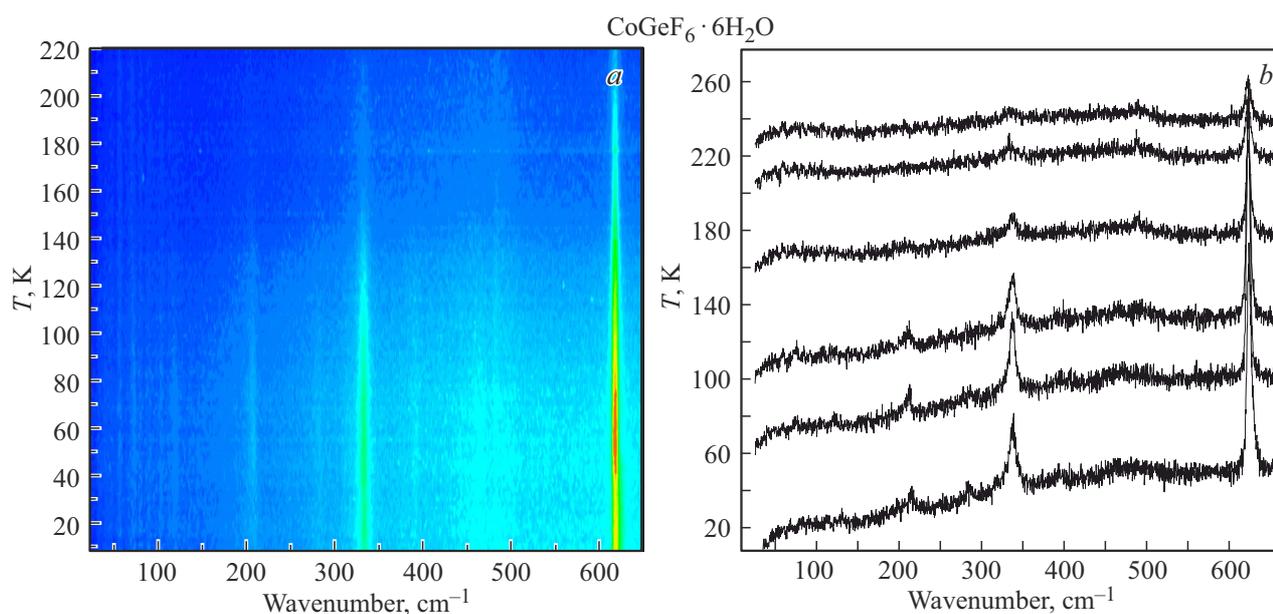


Рис. 6. Карта интенсивности КР и спектры КР $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний октаэдра $[\text{GeF}_6]^{2-}$ при разных температурах.

ν_5 (334 cm^{-1}), не претерпевает изменений (рис. 6), так же, как и мода ν_1 (619 cm^{-1}). Мода, соответствующая валентному колебанию молекулы воды, распадается на дублет ниже 100 К (рис. 7).

При проведении температурных измерений мы наблюдали ситуацию, подобную $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а именно, образование микрокристаллов различной окраски при воздействии лазерного излучения и вакуума (рис. 8).

Поскольку в кристалле $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ данное явление объяснялось изменением валентного состояния ионов Co и Ti , то следует полагать, что в кристалле $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в отличие от $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ данный эффект может быть связан только и изменением валентного состояния Co : $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Существует альтернативная возможность, заключающаяся в том, что при испарении воды происходит радикальная структурная перестройка, сопровождающаяся сильным увеличением кристаллического поля на ионе Co^{2+} . В кристалле $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ основное состояние иона Co^{2+} имеет спин $3/2$, тогда как в сильном кристаллическом поле основным состоянием может стать состояние со спином $1/2$, для которого характерно поглощение в красной области, приводящее к сиреневому цвету микрокристалла.

В данном соединении реализуется структурный фазовый переход ниже 100 К, обусловленный изменениями связей $\text{O-H} \cdots \text{F}$, в то время как октаэдр $[\text{GeF}_6]^{2-}$ остается упорядоченным, о чем свидетельствует тот факт, что ширины мод, соответствующих колебаниям $[\text{GeF}_6]^{2-}$, практически не зависят от температуры, в то время как ширины мод, соответствующих колебаниям $[\text{SiF}_6]^{2-}$, уменьшаются при охлаждении.

На рис. 9 приведены спектры люминесценции (в правой части графика) и спектры возбуждения

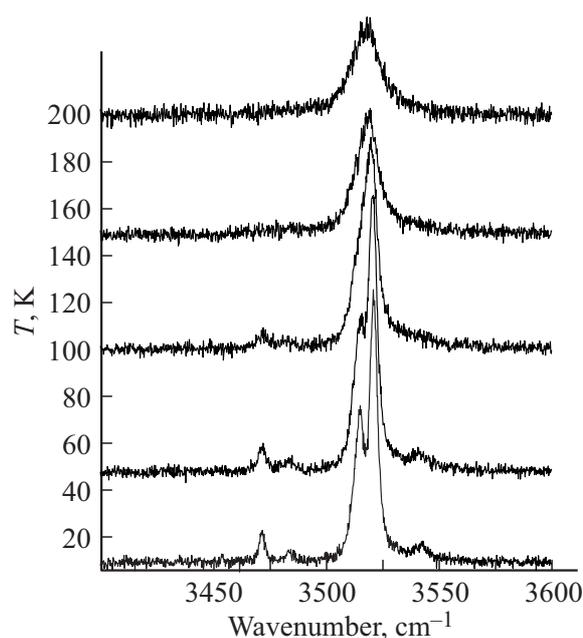


Рис. 7. Спектры КР $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний H_2O октаэдра $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при разных температурах.

люминесценции (в левой части графика) для кристаллов $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$. Спектры люминесценции кристаллов $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ практически идентичны, и форма обоих спектров объясняется вкладом стоксовых и антистоксовых компонент электрон-фононного перехода из состояния ${}^2\text{E}$ иона Mn^{4+} . Частоты колебаний октаэдра $[\text{MnF}_6]^{2-}$, опреде-

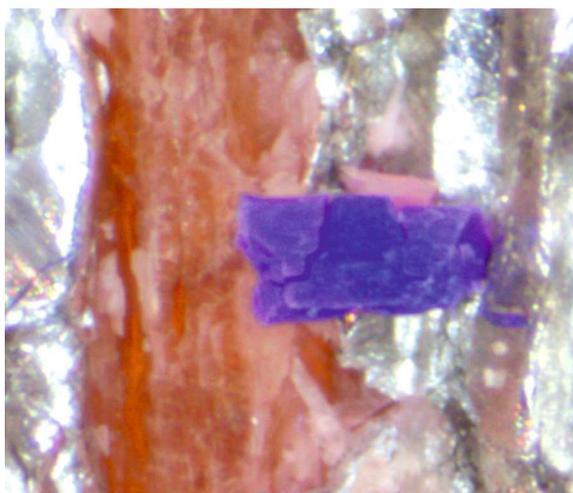


Рис. 8. Фотография монокристалла $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после длительного воздействия лазерного излучения в вакуумной камере.

ляющие структуру спектра люминесценции, в обоих решетках почти одинаковы. Спектры возбуждения люминесценции в обоих кристаллах также имеют сходную структуру и состоят из двух полос, соответствующих переходам четырехвалентного иона марганца ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$. Форма и положение полос возбуждения в гидратированном фториде кобальта-германия и гидратированном фториде кобальта-кремния довольно похожи друг на друга. Однако в решетке $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, где ионы марганца замещают ионы кремния, наблюдается сдвиг полос возбуждения в коротковолновую сторону

по сравнению с решеткой $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, сопровождающийся сильным изменением соотношения полос в сторону уравнивания их амплитуд. Таким образом, в кристалле $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ сила кристаллического поля либо соотношение параметра кристаллического поля к параметру Рака в несколько больше, чем в $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$. У кристалла $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ имеется люминесценция в области 625 nm от иона марганца, однако ее форма радикально отлична от формы спектра люминесценции двух других кристаллов, также как и спектр ее возбуждения, не содержащий характерных для четырехвалентного марганца полос, связанных с переходами ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$. Полоса возбуждения сдвигается в красную область спектра (~ 600 nm), что может быть связано с переходом ${}^4A_2 - {}^2T_1$, слабо выраженном в случае $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [19]. Следует отметить, что положение люминесцирующего уровня 2E как и уровня 2T_1 иона Mn^{4+} согласно диаграмме Танабе-Сугано, слабо зависит от кристаллического поля, в то время как положение уровней 4T через которые осуществляется возбуждение, сильно зависит от кристаллического поля. Поэтому наличие люминесценции в красной области и отсутствие выраженных полос поглощения в синей и ультрафиолетовой областях (рис. 9) не противоречит диаграмме Танабе-Сугано для иона Mn^{4+} .

Как мы видим из спектров возбуждения, наилучшее согласие полосы поглощения с наиболее выгодной полосой генерации светодиодов имеет место в случае $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$, но и в случае $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ возбуждение в синей области спектра является достаточно эффективным. Спектр излучения люминофоров лежит в красной области спектра, а квантовая эффектив-

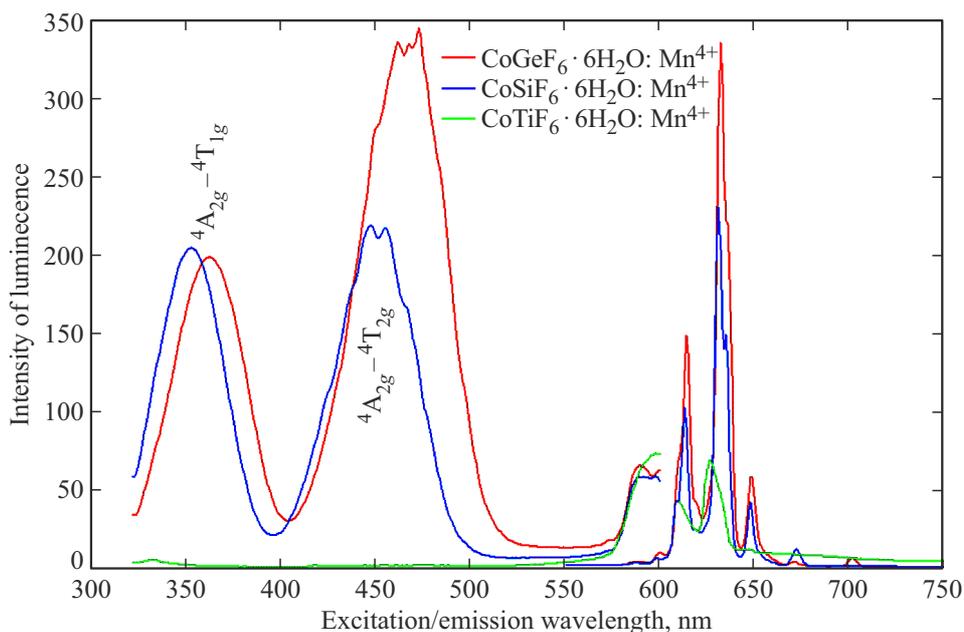


Рис. 9. Спектры люминесценции (справа) и спектры возбуждения люминесценции (слева) кристаллов $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), измеренные в 90-градусной геометрии.

ность люминесценции в случае $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ максимизируется при возбуждении на 357 nm и составляет 5% при достаточно высокой концентрации марганца 5.5%. В люминофоре $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ квантовая эффективность составляет 3%, что следует приписать безызлучательной релаксации оптического возбуждения в системе уровней иона кобальта в кристалле $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с кристаллом $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. Заключение

Синтез люминофоров на основе гидратированных фторидометаллатов кобальта(II) и исследование их спектральных свойств показали, что концентрационное тушение в люминофорах $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ является достаточно умеренным. Оптимальная концентрация активатора в $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ составляет 5.5 процента, а квантовая эффективность при возбуждении на 357 nm — 5%.

В ряду исследуемых кристаллов $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ реализуются переходы, зависящие от выбора $M(\text{IV})$. В $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структурные переходы сопровождаются взаимосвязанной перестройкой как анионной, так и катионной подструктур. В $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ перестройка водородных связей приводит к изменению в анионной подструктуре. В кристалле $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ анионная подструктура остается неизменной, а изменения связаны с перестройкой в системе водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках исследовательского проекта № 23-22-10037.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.B. Nair, H.C. Swart, S.J. Dhoble. *Progr. Mater. Sci.* **109**, 100622 (2020).
- [2] S. Adachi. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9**, 016001 (2020).
- [3] S. Adachi. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10**, 026002 (2021).
- [4] S. Adachi. *J. Lumin.* **263**, 119993 (2023).
- [5] J. Zhong, D. Chen, X. Wang, L. Chen, H. Yu, Z. Ji, W. Xiang. *J. Alloys Compd.* **662**, 232–239 (2016).
- [6] R. Hoshino, S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi. *J. Lumin.* **184**, 160–168 (2017).
- [7] M. Kubus, D. Ensling, T. Justel, H.-J. Meyer. *J. Lumin.* **137**, 88 (2013).
- [8] R. Hoshino, S. Adachi. *J. Appl. Phys.* **114**, 213502 (2013).
- [9] R. Hoshino, S. Adachi. *J. Lumin.* **162**, 63 (2015).
- [10] R. Hoshino, S. Adachi. *Opt. Mater.* **48**, 36 (2015).
- [11] Yu.V. Gerasimova, A.S. Aleksandrovsky, N.M. Laptash, A.S. Krylov, M.A. Gerasimov, A.A. Dubrovskiy. *Opt. Mater.* **144**, 114343 (2023).
- [12] H. Lynton, P.-Y. Siew. *Can. J. Chem.* **51**, 227 (1973).
- [13] S. Ray, A. Zalkin, D.H. Templeton. *Acta Cryst.* **29**, 2741 (1973).
- [14] А.А. Удовенко, Е.Б. Меркулов, Д.Х. Шлык, Н.М. Лапташ. *ЖСХ* **65**, 11 (2024).
- [15] B.F. Hoskins, A. Linden. *Austr. J. Chem.* **40**, 565 (1987).
- [16] S.V. Melnikova, N.M. Laptash, E.I. Pogoreltsev. *J. Fluorine Chem.*, **263**, 110048 (2022).
- [17] R.L. Davidovich, T.A. Kaidalova, T.F. Levchishina. *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 185 (1971).
- [18] V.V. Korochentsev, N.M. Laptash, *Solid State Sci.* **148**, 107433 (2024).
- [19] T. Senden, R.J.A. van Dijk-Moes, A. Meijerink. *Light: Sci. Appl.* **7**, 8 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская