

На правах рукописи

Софич Дмитрий Олегович

**СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ
В ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск — 2021

Работа выполнена в лаборатории физики монокристаллов ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» СО РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Шендрик Роман Юрьевич

Официальные оппоненты: **Полисадова Елена Федоровна**,
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Инженерная школа новых производственных технологий, отделение материаловедения, профессор

Кузнецов Андрей Викторович,
кандидат физико-математических наук,
ИФ ИЛФ СО РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится 20 апреля 2021 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г.Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ и на сайте <http://isu.ru/>.

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации) просьба выслать по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20; ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.04 Аграфонову Ю.В., e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Ю.В. Аграфонов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Лантаноиды при введении в кристалл замещают собой катионные узлы кристаллической решетки, тем самым меняя свою степень окисления, которая зависит от многих факторов, но чаще всего принимает значение $3+$. В кристаллах редкоземельный ион окружен лигандами, формирующими электрическое поле вокруг примесного иона. В ряду лантаноидов электронами заполняется $4f$ оболочка при заполненных внешних s , p и d оболочках. Электроны на $4f$ оболочке оказываются хорошо изолированными от воздействия кристаллического поля, поэтому $4f^n - 4f^n$ переходы представляют собой тонкие полосы, хорошо поддающиеся систематизации. Герхард Дике одним из первых провел систематизацию положения уровней ионов лантаноидов, построив диаграмму распределения электронных состояний $4f$ оболочек – диаграмма Дике.

За счет того что энергетический зазор между термами достаточно велик для быстрой безызлучательной релаксации, уровни $4f$ оболочки являются метастабильными. Напротив, переходы между штарковскими подуровнями имеют очень быструю скорость за счет взаимодействия электрона с фононами, поэтому переходы «вниз» могут происходить только с нижнего штарковского подуровня. Множество метастабильных состояний электрона в $4f$ оболочке лантаноидов делает возможным протекание таких процессов как ап- и даунконверсия, кросс-релаксация, кооперативные эффекты. Таким образом, формируется дискретный спектр ионов лантаноидов, в котором энергия излучательных переходов находится, в зависимости от типа иона и его валентности, в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области в виде узких полос. Энергия переходов возбуждения $4f - 4f$ люминесценции в большинстве случаев находится в синей и ультрафиолетовой области спектра. Такое разнообразие спектральных характеристик, и схожие физико-химические параметры лантаноидов привели к появлению множества оптических материалов на их основе, таких как твердотельные лазеры, люминофоры, биосенсоры, сцинтилляторы и т.д.

В настоящее время большим интересом для исследователей является изучение взаимодействия поля лигандов различного типа и конфигурации с электронными состояниями редкоземельных ионов в сложных оксидных системах. Данная тематика получила развитие в шестидесятые годы двадцатого века на волне успеха в синтезе неорганических сцинтилляторов и люминофоров, активированных редкоземельными ионами (РЗИ). Одними из самых популярных $4f - 4f$ люминофоров стали $YVO_3 : Eu^{3+}$, $YVO_4 : Eu^{3+}$, $Y_2O_2S : Eu^{3+}$, $Y_2SiO_5 : Tb^{3+}$, $Y_2OS : Tb^{3+}$ и т.д. В основной массе люминофоры данного типа использовались в производстве цветных

дисплеев и газоразрядных люминесцентных ламп дневного света. Комбинация из нескольких люминофоров позволяла получить белый свет с достаточно высокой эффективностью.

Другой областью применения $4f - 4f$ свечения лантаноидов являются лазеры. В основном, лазерные среды изготовлены на базе иттрий-алюминиевого граната, допированного различными лантаноидами. Основными критериями отбора материалов для лазерных сред является оптическое качество и прозрачность кристаллической матрицы, а также, процессы переноса энергии «матрица-РЗИ» и «РЗИ-РЗИ». Одним из схожих по принципу работы направлений являются активные оптические волокна, в которых силикатное стекло легировано примесями Ho^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} или Pr^{3+} . Допирование аморфных материалов редкоземельными ионами имеет свои нюансы. Несмотря на сохранение ближнего порядка, расщепление термов чувствительно к искажениям кристаллического поля.

Значительное число работ, вышедших в последние годы связано с изучением сложных молибдатов с тетрагональной структурой шеелита, активированных РЗИ. Показано, что такие соединения считаются достаточно перспективными оптическими материалами, с высоким квантовым выходом, большим окном прозрачности, термической, химической и радиационной стойкостью. Моделирование электронной структуры тетрагональных молибдатов и предсказание их свойств на основе теоретических расчетов пока проблематично. Расчеты для молибдатов кристаллизующихся в тригональной сингонии распространены еще меньше. Рост монокристаллов тригональных молибдатов также очень сложен, так что большинство исследователей ограничиваются изучением порошков, полученных твердофазным синтезом или золь-гель методом.

Целью данной работы является исследование спектральных свойств впервые синтезированных сложных оксидных систем, активированных лантаноидами. В частности, исследование механизмов преобразования энергии в кристаллической матрице, получение сведений об эффективности возбуждения люминесценции в различных областях спектра, исследование температурной зависимости люминесценции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать спектры поглощения, возбуждения и свечения РЗИ в данных кристаллических матрицах.
2. Определить локальную симметрию ионов лантаноидов в полученных соединениях по спектру свечения РЗИ.
3. Получить данные о зависимости интенсивности люминесценции от температуры, исследовать время затухания люминесценции, установить механизмы тушения люминесценции.

4. Определить характер взаимодействия РЗИ разного типа, определить зависимость спектральных характеристик от взаимной концентрации РЗИ.
5. Изучить спектральный состав полос гиперчувствительных переходов.

Научная новизна:

1. Впервые получены спектры свечения, поглощения и возбуждения двойных молибдатов следующих составов: $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где $\text{Ln} : \text{La, Pr, Nd, Eu, Tb}$, а также, дважды активированных молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$).
2. Для данных соединений определена точечная группа симметрии кристаллического поля вокруг РЗИ по расщеплению полос люминесценции ионов Eu^{3+} .
3. Исследована температурная зависимость свечения образцов $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.
4. Найдено явление переноса возбуждения между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} в дважды допированных молибдатах, проанализирован механизм переноса возбуждения, составлена диаграмма цветности для серии различных концентраций примесей.
5. Люминесцентными методами найдено два типа центров свечения в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$).
6. Рассчитаны параметры Джадда-Офельта по спектру свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

Практическая значимость Полученные знания о взаимодействии ионов РЗИ со сложной матрицей молибдатов, а также, друг с другом, могут быть использованы при разработке люминесцентных материалов, пригодных для использования в качестве люминофоров, химических сенсоров, люминесцентных термометров и биомаркеров.

Методология и методы исследования. В данной диссертационной работе методы исследования включают: люминесцентную спектроскопию в спектральной области от ультрафиолета (УФ) до инфракрасной (ИК) при возбуждении монохроматичным светом ВУФ, УФ и видимого диапазонов; спектроскопию с временным разрешением, измерения температурных зависимостей свечения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием проверенного и откалиброванного по эталонным образцам оборудования, применением нескольких спектрометров для сравнения результатов. Результаты работы доложены на международных и ведущих российских конференциях и опубликованы в ведущих рецензируемых международных и российских журналах. Конфликт интересов у автора отсутствует.

Личный вклад автора заключается в проведении спектроскопических исследований, обработке и анализе экспериментальных данных,

подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В спектрах возбуждения и свечения $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где $\text{Ln} : \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ преобладают полосы, характерные для переходов $4f-4f$ в трехвалентных РЗИ, которые находятся в тетрагональном поле лигандов без центра инверсии.
2. Сильная температурная зависимость люминесценции в $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ обусловлена процессами кросс-релаксации между ионами Pr^{3+} вследствие малого расстояния между РЗИ.
3. Люминесценция ионов Tb^{3+} в европий-тербиевых молибдатах эффективно тушится из-за передачи возбуждения на ионы-акцепторы: Eu^{3+} с последующей люминесценцией. Существует обратный процесс, когда происходит перенос энергии с Eu^{3+} на Tb^{3+} , но его вероятность значительно ниже.
4. В молибдатах европия и европия-тербия помимо регулярных центров свечения Eu^{3+} , существуют центры второго типа, которые представляют собой ионы трехвалентного европия в другом кристаллическом окружении. Эти центры входят в состав кристаллической матрицы и участвуют в процессах переноса электронного возбуждения аналогично регулярным центрам свечения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии» (29 мая – 2 июня 2017г., г. Иркутск, Россия);

Международная конференция «The phosphor safari and the sixth international workshop on advanced spectroscopy and optical materials (PS-IWASOM'17)» (9-14 июля 2017г., Poland, Gdansk,);

XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, 2018 г. п. Аршан, 2-7 июля 2018г.;

XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions/IFS2018. г. Екатеринбург, 23-28 сентября 2018г.;

Результаты работы опубликованы в пяти изданиях, входящих в список ВАК, в том числе две публикации в журналах, индексируемых системой Scopus [1; 2] и три Web Of Science и Scopus [3–5].

Содержание работы

Введение содержит краткое обоснование актуальности исследований и излагаются проблемы исследования сложных молибдатов.

В **первой главе** приведен обзор литературы. Рассматриваются перспективные области применения молибдатов, содержащих РЗИ. Было показано, что методы люминесцентной термометрии, чувствительность РЗИ к окружению, селективное возбуждение и низкая токсичность наночастиц молибдатов в совокупности могут стать востребованным инструментом для наблюдения за химическим или биологическим процессом в реальном времени с минимальной инвазивностью. Для создания таких инструментов необходимы подробные исследования физических, химических и биологических свойств молибдатов различного состава. С физической стороны особенно важны исследования люминесцентных свойств РЗИ, входящих в состав молибдатов, особенности спектров возбуждения и свечения при различных условиях окружающей среды, данные о взаимодействии РЗИ друг с другом и с кристаллической матрицей, влияние размера наночастиц на люминесцентные свойства.

Приведены сведения об электронной структуре лантаноидов и основных механизмах передачи возбуждения между РЗИ. Также, была рассмотрена теория Джадда-Офельта, применительно к расчетам коэффициентов по спектру люминесценции Eu^{3+} .

Во **второй главе** описана процедура получения порошков молибдатов и показана схема установок для спектроскопических исследований. Синтез проводился в Байкальском институте природопользования Сибирского отделения Российской академии наук в г. Улан-Удэ.

В этой главе показаны составы исходных компонентов и температурные условия твердофазного синтеза. Приведена экспериментальная дифрактограмма, которая показывает, что были получены порошки однофазных кристаллитов. следующих составов: $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где Ln : La, Pr, Nd, Eu, Tb, а также, дважды активированных молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$). Модель кристаллической структуры показана на рисунке 1.

Спектры возбуждения и свечения в диапазоне УФ-ИК измерялись при помощи лабораторного монохроматора МДР-2 и двойного монохроматора СДЛ-1. Возбуждение производилось при помощи дуговой ксеноновой лампы сверхвысокого давления ДКсШ-150 мощностью 150 Вт. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, толщиной 1,5 мм. Монохроматор СДЛ-1 оборудован решетками 600 штрихов на мм для области спектра 400-800 нм, и решетки 300 штрихов на мм для области 800-1100 нм. Обратная линейная дисперсия данного монохроматора для решеток 600 и 300 штрихов на мм составляет 1,6 нм/мм и 3,2 нм/мм соответственно. Спектры возбуждения в области вакуумного ультрафиолета измерены с помощью второй лабораторной установки, представляющей собой вакуумный монохроматор ВМР-2 (ЛОМО), вакуумный криостат и монохроматор МДР-2 с решеткой 600 штрихов на мм. Для возбуждения использовалась дейтериевая лампа Hamamatsu

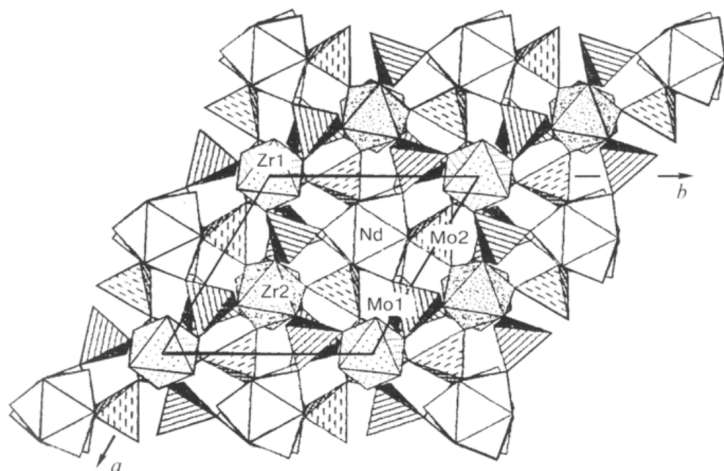


Рис. 1 — Модель кристаллической структуры $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, проекция на плоскость (001)

L7292. Спектры поглощения получены при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR, работающего в диапазоне 180-3000 нм с максимальным разрешением 0,2 нм. Для измерения поглощения образцов порошков к прибору была подключена приставка с интегрирующей сферой диаметром 150 мм. Порошок засыпался в кварцевую ампулу и закреплялся в держателе интегрирующей сферы. Полученный спектр корректировался на спектр пустой ампулы.

Третья глава посвящена спектроскопическим исследованиям молибдатов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где Ln : La, Pr, Nd, Eu, Tb. Было установлено, что спектр возбуждения $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ состоит из двух полос, имеющих максимумы при 273 нм и 364 нм. Спектр свечения представляет собой неоднородно уширенную полосу, которая занимает область 400-800 нм. На рисунке 2 показаны спектры возбуждения (длина волны регистрации - 530 нм) и люминесценции (длина волны возбуждения - 273 нм) $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре 7,7 К. Анализ литературы показал, что в подавляющем большинстве работ по схожим молибдатам авторы приписывают полосы собственного свечения переходам с переносом заряда между 2p уровнями O^{2-} и 4d уровнями Mo^{6+} .

Спектр люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 3(б)) при 77К состоит из интенсивных тонких полос, соответствующих излучательным переходам трехвалентного иона празеодима с уровня $^3\text{P}_0$ на уровни $^3\text{H}_5$ (544 нм), $^3\text{H}_6$ (612 нм), $^3\text{F}_2$ (642 нм) и $^3\text{F}_4$ (727 нм). При охлаждении образца интегральная интенсивность свечения 4f-4f полос $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ возрастает более чем в десять раз, а интегральная интенсивность свечения запрещенных переходов с верхнего возбужденного уровня $^3\text{P}_1$ иона Pr^{3+} падает в 1,4 раза.

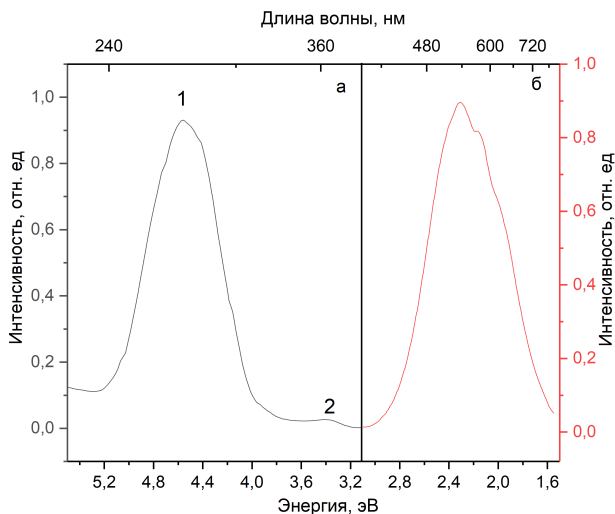


Рис. 2 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре 7,7К

На рисунке 4 показана температурная зависимость интенсивностей основных полос люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении в полосу $^3\text{H}_4 - ^3\text{P}_1$ (473 нм). Наблюдается резкое снижение интенсивности свечения $4f - 4f$ переходов Pr^{3+} при увеличении температуры в диапазоне 110-230 К. Сильная температурная зависимость люминесценции обусловлена процессами безызлучательной кросс-релаксации в ансамбле близкорасположенных ионов Pr^{3+} . Температурная зависимость аппроксимировалась формулой Мотта, вычислена энергия активации безызлучательного процесса. Значения энергии представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Вычисленные значения энергии активации безызлучательного процесса

$E \cdot 10^{-20}$, Дж	E , эВ	E , см^{-1}	R^2
$1,993 \pm 0,015$	$0,124 \pm 0,001$	1002 ± 8	0,996

Спектры свечения и возбуждения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота показаны на рисунке 5. Спектр свечения состоит из интенсивных узких полос излучательных переходов трехвалентного иона неодима с уровня $^4\text{F}_{3/2}$ на уровни $^4\text{I}_{9/2}$ (880 нм) и $^4\text{I}_{11/2}$ (1060 нм). В спектре возбуждения виден набор перекрывающихся полос $4f - 4f$ переходов Nd^{3+} с основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ на вышележащие группы уровней ^4G , ^2G , ^4P , ^2P , ^4F , ^4S и ^2H . При нагревании образца происходит небольшое тепловое уширение линий в спектре свечения, но в диапазоне температур 77-300К интенсивность свечения практически не меняется.

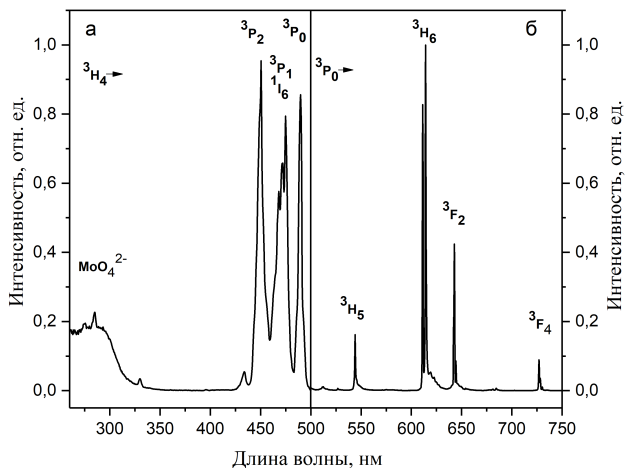


Рис. 3 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

Спектр люминесценции $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 6) состоит из набора тонких полос с длинами волн 591, 615, 651 и 691 нм, соответствующих переходам $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ ионов Eu^{3+} . По расщеплению полос на штарковские компоненты было определено, что ионы Eu^{3+} находятся в нецентросимметричном тетрагональном поле, точечная группа C_4 с коэффициентом асимметрии равным 2,6. Количество штарковских полос для соответствующих переходов записано в таблице 2.

Таблица 2 — Расщепление электронных переходов Eu^{3+}

$^7\text{F}_0$	$^7\text{F}_1$	$^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_3$	$^7\text{F}_4$
1	2	2	3	5

Для того чтобы оценить степень влияния концентрационного тушения на интенсивность люминесценции был произведен расчет параметров Джадда-Офельта по спектру свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Полученные данные представлены в таблице 3, где n - показатель преломления, Ω - параметры Джадда-Офельта, A_{rad} - вероятность излучательного перехода, τ_{calc} и τ_{meas} - расчетное и измеренное время жизни в возбужденном состоянии, η - квантовая эффективность люминесценции.

В таблице 3 представлены рассчитанные значения для времени жизни в возбужденном состоянии для двух переходов, а также, измеренные значения. Большое расхождение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о значительном вкладе безызлучательной составляющей. Для каждого перехода рассчитана теоретическая квантовая эффективность, для переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ она лежит в диапазоне

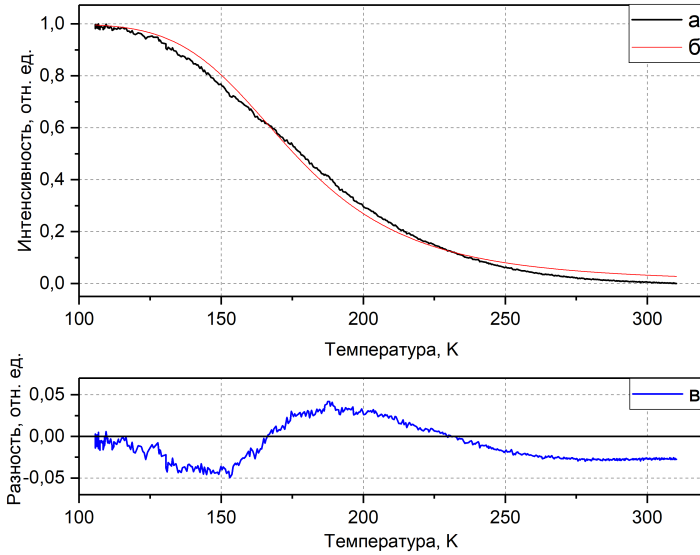


Рис. 4 — Температурная зависимость свечения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (а), подгонная кривая (б), разность между экспериментальными данными и подгонной кривой (в) 7,7-10,9%. Небольшой квантовый выход объясняется большим вкладом безызлучательных процессов, преимущественно - концентрационным тушением.

Таблица 3 — Результаты расчета параметров Джадда-Офельта

Переход	n	$\Omega, (\text{cm}^2) * 10^{-20}$	$A_{\text{rad}}, \text{c}^{-1}$	$\tau_{\text{calc}}, \text{MC}$	$\tau_{\text{meas}}, \text{MC}$	$\eta, \%$
${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$	1,8	4,05	220	4,53	0,35	7,7
	1,9	3,94	259	3,86		9,1
	2	3,81	302	3,3		10,6
${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$	1,8	7,75	215	4,66	0,36	7,9
	1,9	7,53	252	3,96		9,3
	2	7,29	294	3,4		10,9

Коэффициенты ветвления дают оценку материалу как потенциальной лазерной среде. Так, если значение β для конкретного перехода составляет больше 50%, то он, теоретически, может быть использован как лазерный переход. В данном случае расчеты показали, что ни один из переходов не имеет коэффициента ветвления больше 50%. Это является однозначным признаком того что $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ не может быть использован в качестве лазерной среды. Здесь ограничение накладывает не квантовый выход, который у данных соединений может быть очень высок при снижении концентрации европия ниже порога концентрационного тушения.

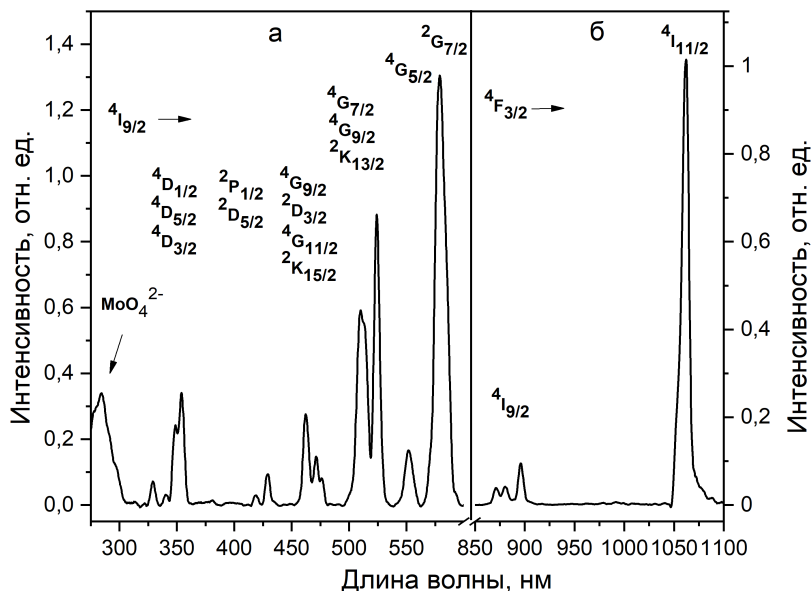


Рис. 5 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

Ограничение связано с полем локальной симметрии вокруг РЗИ, в котором нельзя получить выделенный переход внутри 4f оболочки с коэффициентом ветвления больше 50%.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследований взаимодействия ионов европия и тербия в дважды активированных молибдатах. Были изучены молибдаты следующих составов: $(\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Спектры возбуждения и люминесценции были измерены для различных соотношений Tb/Eu. На рис. 7 показано, что спектр излучения $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ состоит из набора линий, связанных с 4f – 4f люминесценцией ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

В большинстве случаев люминесценция тербия оказывается потушенной, путем переноса энергии на соседний РЗИ. Миграция энергии может задействовать несколько ионов Tb^{3+} пока не остановится на Eu^{3+} который может стать центром люминесценции, либо, может передать энергию соседним ионам Eu^{3+} . В работе было показано, что каналов взаимодействия РЗИ между собой в данных соединениях достаточно много, включая кросс-релаксацию двух ионов тербия, а также, процесс переноса энергии с

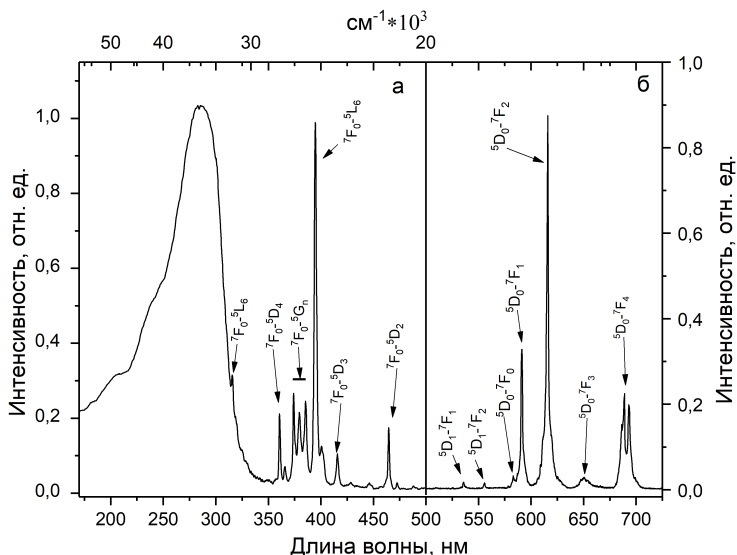


Рис. 6 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

ионов Eu^{3+} на Tb^{3+} но интенсивность свечения показывает, что основными акцепторами и, следовательно, центрами свечения являются ионы Eu^{3+} .

На рисунке 8 показаны возможные пути переноса энергии между ионами. Пунктирными стрелками показаны внутрицентровые безызлучательные переходы. Под номером 1 - безызлучательный переход с уровня 5D_4 иона Tb^{3+} на уровень 5D_1 иона Eu^{3+} . Под номером 2 - безызлучательный переход с уровня 5D_4 иона Tb^{3+} на уровень 5D_0 иона Eu^{3+} . Под номером 3 - безызлучательный переход с 5D_2 иона Eu^{3+} на уровень 5D_4 иона Tb^{3+} . Под номером 5 - безызлучательный переход с 5L_6 иона Eu^{3+} на уровень 5D_4 иона Tb^{3+} . Процесс под номером 4 - резонансный перенос энергии, теоретически возможный благодаря похожему положению уровней ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , однако, в рамках данной работы подтвердить существование такого перехода не удалось.

В пятой главе обсуждаются особенности расщепления полосы гиперчувствительного перехода в спектре свечения Eu^{3+} . При охлаждении образца $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ до температуры жидкого азота происходит небольшое сужение полос вследствие уменьшения вклада температурного уширения линий. Интенсивности полос и их штарковских компонент по отношению друг к другу не меняются. Исключение составляет переход $^5D_0 - ^7F_2$ (615 нм), у которого происходит сильное перераспределение интенсивностей между штарковскими компонентами при выполнении ряда условий, а именно: образец находится при температуре жидкого азота

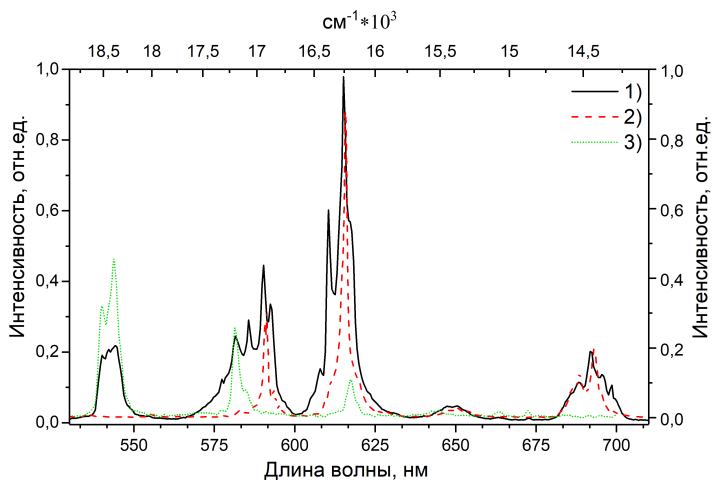


Рис. 7 — Спектры свечения $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (1), $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (2), $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (3)

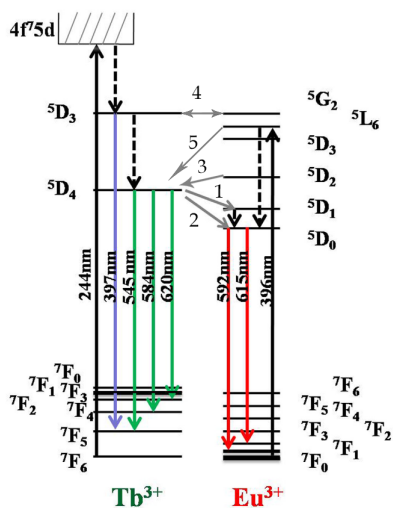


Рис. 8 — Схема электронных переходов между Eu^{3+} и Tb^{3+} и происходит возбуждение в переход ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ (464 нм), в этом случае происходит изменение формы полосы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$. На рисунке 9 показана аппроксимация полосы функциями Гаусса, выполненная в энергетических координатах.

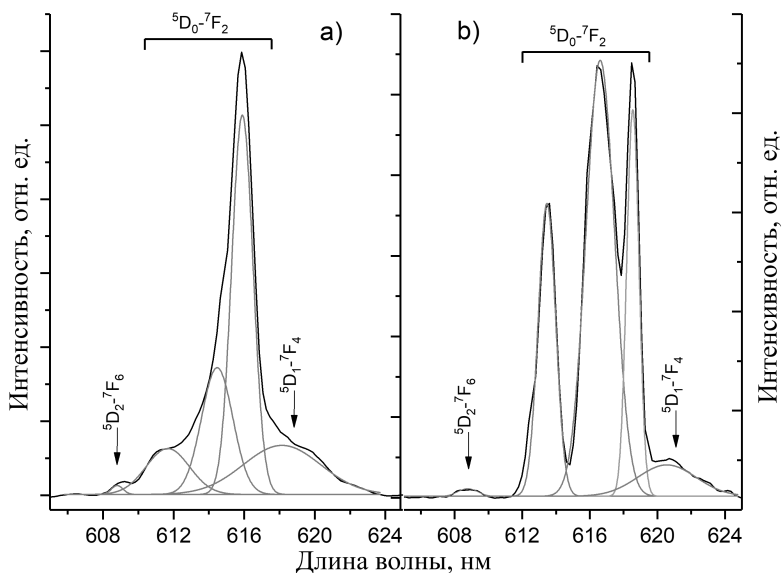


Рис. 9 — Аппроксимация функциями Гаусса участка спектра с полосой ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (615 нм) при возбуждении в полосы ${}^7F_0 - {}^5L_6$ (395 нм) (а) и ${}^7F_0 - {}^5D_2$ (464 нм) (б) при температуре 77 К

Обнаружено, что происходит изменение формы полосы европия ${}^5D_0 - {}^7F_2$ в дважды активированных молибдатах при переносе возбуждения с иона Tb^{3+} на Eu^{3+} . На рисунке 10 показано, что с увеличением концентрации Tb^{3+} , а также, в зависимости от полосы возбуждения, происходит изменение формы полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ при комнатной температуре. На рисунке 10 показано, что с увеличением концентрации Tb^{3+} , а также, в зависимости от полосы возбуждения, происходит изменение формы полосы $Eu^{3+} {}^5D_0 - {}^7F_2$ при комнатной температуре.

В спектрах свечения $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$ (рисунок 11) при длинах волн возбуждения 395 и 464 нм в полосе ${}^5D_0 - {}^7F_2$ стали отчетливо видны различия в интенсивностях штарковских компонент: две длинноволновые полосы под номерами 3 и 4 сохраняют интенсивность относительно друг друга при изменении длины волны возбуждения, что скорее указывает на то, что они принадлежат одному типу центров свечения. Для полос под номерами 1 и 2 при изменении длины волны возбуждения на 464 нм (${}^7F_0 - {}^5D_2$) значительно увеличиваются интенсивности относительно полос 3 и 4. Результаты исследования спектров свечения и возбуждения от разнородных центров люминесценции указывают на то, что они принадлежат трехвалентным ионам европия, имеющим различные конфигурации кристаллического окружения. Люминесценция центров тетрагональной сингонии имеет наибольшую интенсивность, а положение и форма полос

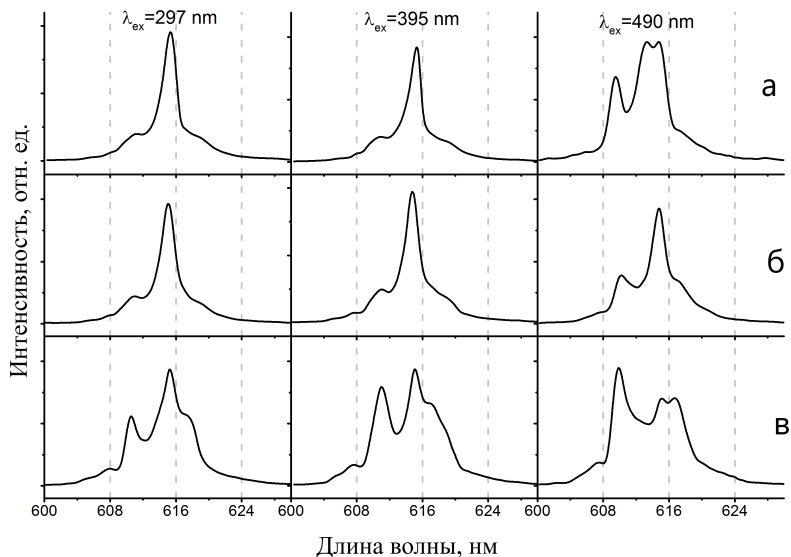


Рис. 10 — Вид полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ при комнатной температуре в $(Eu_{0.9}Tb_{0.1})Zr_3(MoO_4)_9$ (а), $(Eu_{0.5}Tb_{0.5})Zr_3(MoO_4)_9$ (б) и $(Eu_{0.1}Tb_{0.9})Zr_3(MoO_4)_9$ (в) при различных длинах волн возбуждения согласуются с литературными данными, поэтому данные центры можно отнести к регулярной структуре молибдата $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$. Центры типа «а» имеют схожие спектры возбуждения и свечения, а также, низкую интенсивность при комнатной температуре, именно поэтому они трудно поддавались анализу. В рамках данной работы удалось определить наличие данных центров по гиперчувствительному переходу, однако объяснить их существование и однозначно определить точечную группу симметрии не удалось. Набор полос в спектре свечения регулярных центров типа «б» соответствует тетрагональному окружению ионов Eu^{3+} . В спектре свечения центров типа «а» наблюдается две отдельно разрешенные штарковские полосы перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ и одна не разрешенная, найденная по неоднородному уширению полосы, относящейся к другому типу центров. Три штарковских полосы перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ соответствуют группам симметрии C_3 и C_{3v} .

В данных соединениях ионы лантаноидов вместе с лигандами образуют девятикоординационные комплексы, в литературе описано несколько девятивершинных полиэдров: трехшапочная тригональная призма (D_{3h}) и одношапочная квадратная антипризма (C_{4v}) (рисунок 12). Эти полиэдры соответствуют тригональной и тетрагональной сингонии соответственно. Существуют девятивершинные полиэдры еще более низкой симметрии,

например: одноплоскостная трехгранная тригональная призма (C_{2v}). Спектральные данные показывают, что в молибдатах европия помимо регулярных центров свечения с тетрагональным окружением существуют центры с другой симметрией поля лигандов более низкого порядка.

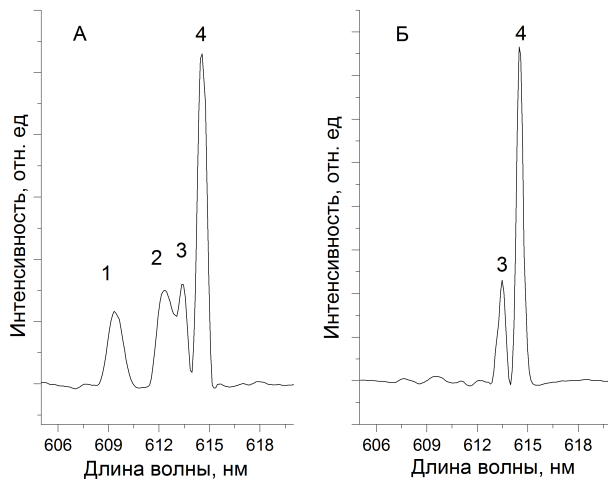


Рис. 11 — Спектр полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении в переходы ${}^7F_0 - {}^5D_2$ (А) и ${}^7F_0 - {}^5L_6$ (Б)

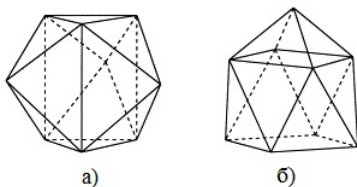


Рис. 12 — Типы девятивершинных полиэдров: трехшапочная тригональная призма (а) и одношапочная квадратная антипризма (б)

В **заклЮчении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Проведено исследование люминесцентных свойств молибдатов, показано, что полоса поглощения в УФ области относится к межзонным переходам внутри комплексов $\text{O}^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$. Возбуждение в данной полосе приводит к переносу энергии на $4f^n$ оболочку РЗИ с последующей $4f-4f$ люминесценцией.

2. Люминесценция ионов Pr^{3+} в $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ эффективно тушится при комнатной температуре вследствие кросс-релаксации, возникающей из-за большой концентрации ионов празеодима. При охлаждении образца интенсивность свечения резко возрастает.
3. Полосы расщеплены кристаллическим полем на штарковские подуровни, по характеру расщепления полос Eu^{3+} было определено, что РЗИ находятся в нецентросимметричном тетрагональном поле, точечная группа C_4 с коэффициентом асимметрии равным 2,6.
4. По спектру люминесценции $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ рассчитаны параметры Джадда-Офельта, оценен вклад концентрационного тушения, сделан вывод о непригодности данного материала в качестве лазерной среды. Для увеличения квантовой эффективности необходимо уменьшать концентрацию европия в образце, замещая его лантаном.
5. В молибдатах $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$) впервые обнаружено явление переноса возбуждения между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . Изучена зависимость интенсивности и времени затухания спектральных линий обоих ионов от значения « x ». Процесс переноса возбуждения происходит с участием фононов в сторону Eu^{3+} с последующей $4f - 4f$ люминесценцией, показаны процессы кросс-релаксации ионов тербия в этом процессе, предложен новый механизм кросс-релаксации такого процесса. Также, обнаружен перенос электронного возбуждения с Eu^{3+} на Tb^{3+} , до этого не описанный в литературе.
6. В молибдатах, содержащих ионы европия люминесцентными методами обнаружено два типа центров свечения. Установлено, что оба типа центров принадлежат ионам Eu^{3+} которые находятся в кристаллическом поле разной конфигурации. Также, оба типа центров участвуют в процессах тушения люминесценции соседних ионов, взаимодействуют с кристаллической матрицей и имеют разную температурную зависимость интенсивности свечения.
7. Вычислены цветовые координаты люминесценции молибдатов составов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$), построена диаграмма цветности формата CIE1931.

Публикации автора по теме диссертации

1. Софич, Д. Гиперчувствительный переход ${}^5D_0 - {}^7F_2$ трехвалентного европия в двойных молибдатах / Д. Софич, О. Доржиева С.Г. Чимитова, Б. Базаров, Ю. Тушинова, Ж. Базарова, Р. Шендрик // Известия РАН. Серия Физическая. — 2019. — Т. 83, № 3. — С. 384—387.
2. Базаров, Б. Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов / Б. Базаров, Р. Шендрик, Ю. Тушинова, Д. Софич, Ж. Базарова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2020. — Т. 22, № 2. — С. 27—33.
3. Sofich, D. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln : Eu, Tb) / D. Sofich, Y. Tushinova, R. Shendrik, B. Bazarov, S. Dorzhieva, O. Chimitova, J. Bazarova // Optical Materials. — 2018. — Т. 81. — С. 71—77.
4. Доржиева, С. Оптические свойства молибдатов с комбинацией редкоземельных элементов / С. Доржиева, Д. Софич, Б. Базаров, Р. Шендрик, Ж. Базарова // Неорганические материалы. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 1—6.
5. Софич, Д. Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах / Д. Софич, С. Доржиева, О. Чимитова, Б. Базаров, Ю. Тушинова, Ж. Базарова, Р. Шендрик // Физика твердого тела. — 2019. — Т. 61, № 5.

Софич Дмитрий Олегович

СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ДВОЙНЫХ
МОЛИБДАТАХ

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук