

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)

На правах рукописи

Софич Дмитрий Олегович

СПЕКТРОСКОПИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В
ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Шендрик Роман Юрьевич

Иркутск — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1 Молибдаты с РЗИ	9
1.1.1 Области применения	9
1.1.2 Люминесцентные детекторы	10
1.1.3 Люминесцентная термометрия	12
1.2 Электронная структура и оптические свойства лантаноидов	15
1.2.1 Передача возбуждения между РЗИ	19
1.2.2 Теория Джадда-Офельта	23
Глава 2. Объекты исследования и техника эксперимента	26
2.1 Синтез и кристаллическая структура объектов исследования	26
2.2 Описание установок для спектроскопических исследований	30
Глава 3. Спектроскопия редкоземельных ионов в двойных молибдатах	34
3.1 Собственная люминесценция $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	34
3.2 Спектроскопические свойства $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	36
3.3 Спектроскопические свойства $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	42
3.4 Спектроскопические свойства $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	44
3.5 Спектроскопические свойства $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	46
3.6 Расчет параметров Джадда-Офельта по спектру люминесценции Eu^{3+}	50
3.7 Выводы к главе 3	52
Глава 4. Люминесценция европий-тербиевых молибдатов	54
4.1 Спектроскопические свойства молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	54
4.2 Процессы переноса энергии в европий-тербиевых молибдатах	57
4.3 Цвет люминесценции европий-тербиевых молибдатах	64
4.4 Выводы к главе 4	67

	Стр.
Глава 5. Локальное окружение ионов Eu^{3+} в молибдатах	68
5.1 Гиперчувствительный переход $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+}	68
5.2 Два типа центров свечения в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	72
5.3 Выводы к главе 5	76
Заключение	80
Список сокращений и условных обозначений	82
Список литературы	83
Приложение А. Диаграмма Дике	93
Приложение Б. Распространенные лазерные среды на основе лантаноидов	94
Приложение В. Количество полос излучения трехвалентного европия в зависимости от группы симметрии кристаллического окружения	95
Приложение Г. Таблица времен затухания основных переходов Tb^{3+} при 297 и 77 К	96
Приложение Д. Таблица времен затухания основных переходов Eu^{3+} при 297 и 77 К	97

Введение

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 [1] – диаграмма Дике (приложение А). 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. [2].

В настоящее время большим интересом для исследователей является изучение взаимодействия поля лигандов различного типа и конфигурации с электронными состояниями редкоземельных ионов в сложных оксидных систе-

мах. Данная тематика получила развитие в шестидесятые годы двадцатого века на волне успеха в синтезе неорганических сцинтилляторов и люминофоров, активированных редкоземельными ионами. Одними из самых популярных 4f – 4f люминофоров стали $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{OS} : \text{Tb}^{3+}$ и.т.д [3–6]. 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. В приложении Б показаны примеры лазеров на основе лантаноидов. В данном случае, основными критериями отбора материалов является оптическое качество и прозрачность 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, выходящих 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 $\text{Ln} : \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$, 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 [7; 8] и три Web Of Science и Scopus [9–11].

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и пяти приложений. Полный объём диссертации составляет 97 страниц, включая 45 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 92 наименования.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Молибдаты с РЗИ

1.1.1 Области применения

Молибдаты - достаточно обширная группа соединений, которые нашли применение во многих отраслях промышленности. Молибдатами называются соединения, которые содержат в составе оксианион молибдена (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_5\text{O}_{16}^{2-}$ и так далее). В простых случаях MoO_4^{2-} и $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии, более сложные оксианионы могут образовывать октаэдры и полиэдры. Классический пример - молибдат кальция (CaMoO_4), который является структурным аналогом природного минерала шелита (CaWO_4), кристаллизующийся в тетрагональной сингонии.

Различные формы молибдатов висмута: $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - применяются в нефтеперерабатывающей промышленности как катализаторы гидродесульфуризации - удаления серы из нефтепродуктов. Молибдаты железа - перспективные катализаторы окисления метанола до формальдегида[12].

В ядерной медицине используется нестабильный изотоп молибдена-99 форме молибдата, который является так называемым «генератором» технеция-99, широко применяемым в диагностике онкологических заболеваний. Молибдаты находят применения в разработке суперконденсаторов, сегнетоэлектриков, пигментов, биологических маркеров и во многом другом[13–15].

Молибдаты, содержащие редкоземельные ионы, в конце прошлого века изучались как потенциальные люминофоры для газоразрядных ламп, в основном из за их химической и температурной стойкости. Однако, на сегодняшний день бытовые газоразрядные лампы были почти полностью вытеснены более эффективными и практичными белыми светодиодами. В конструкции современного белого светодиода применяется люминофор и полупроводниковый светоизлучающий диод, который излучает узкую полосу в синей области спектра или в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, как правило, это 465, 395 или

365 нм. Люминофор поглощает большую часть излучения светодиода и излучает свет в видимом диапазоне, перекрывая почти всю область чувствительности человеческого глаза. Классическим люминофором белых светодиодов является иттрий-алюминиевый гранат допированный церием (YAG:Ce), он имеет широкую полосу люминесценции с пиком на 530 нм, которая обусловлена 5d-4f переходами в Ce^{3+} [16].

В настоящее время состав люминофоров довольно сложен, выпускаются светодиоды с полным “солнечным спектром”, без провалов в интенсивности красного и сине-зелёного цвета, которые были характерны для первых белых светодиодов[17]. В таких светодиодах производители используют органические комплексы металлов, которые в мощных светодиодах деградируют быстрее неорганических люминофоров, что приводит к смещению цветовой температуры в большую сторону. Некоторые авторы сообщают о пригодности использования молибдатов допированных РЗИ в качестве примеси в люминофоре белых светодиодов[18].

Перспективными направлениями развития неорганических люминофоров считаются детектирование раковых клеток, маркеры доставки лекарств, радиолюминофоры, люминесцентная термометрия, биологические и химические сенсоры. Применение в медицине конфокальной микроскопии вкупе с введением в образец люминофоров сильно расширяет возможности исследования биологических процессов и диагностики заболеваний. Важным фактором в таких исследованиях является низкая токсичность люминофора по отношению к клеткам, высокий квантовый выход люминесценции и избирательное возбуждение в узких диапазонах длин волн. Исследования токсичности наночастиц молибдата $\text{Na}(\text{OH})\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}$ показали низкую цитотоксичность в отношении клеток НерG2 карциномы человека, а наночастицы CaMoO_4 не оказали токсического воздействия на мух-дрозофил[19; 20].

1.1.2 Люминесцентные детекторы

Некоторые из переходов 4f оболочки Eu^{3+} чрезвычайно чувствительны к кристаллическому окружению иона. Такие переходы названы гиперчувстви-

тельными[21]. Одним из первых о гиперчувствительности некоторых переходов в спектре поглощения РЗИ доложил Брайан Р. Джадд [22; 23]. На практике гиперчувствительность проявлялась в виде изменения интенсивности некоторых переходов в спектрах поглощения растворов солей РЗИ в зависимости от растворителя. В работах [24–26] ионы Eu^{3+} и Ho^{3+} используют в качестве зондов для определения локальной симметрии вокруг иона. В работе [27] авторы использовали гиперчувствительность перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ для детектирования перекиси водорода. Для этого был взят тетрациклиновый комплекс европия, в котором одним из лигандов была молекула воды. При введении перекиси водорода молекула воды замещалась молекулой H_2O_2 , что приводило к искажению поля лигандов и увеличению интенсивности свечения гиперчувствительного перехода, как показано на рисунке 1.1.

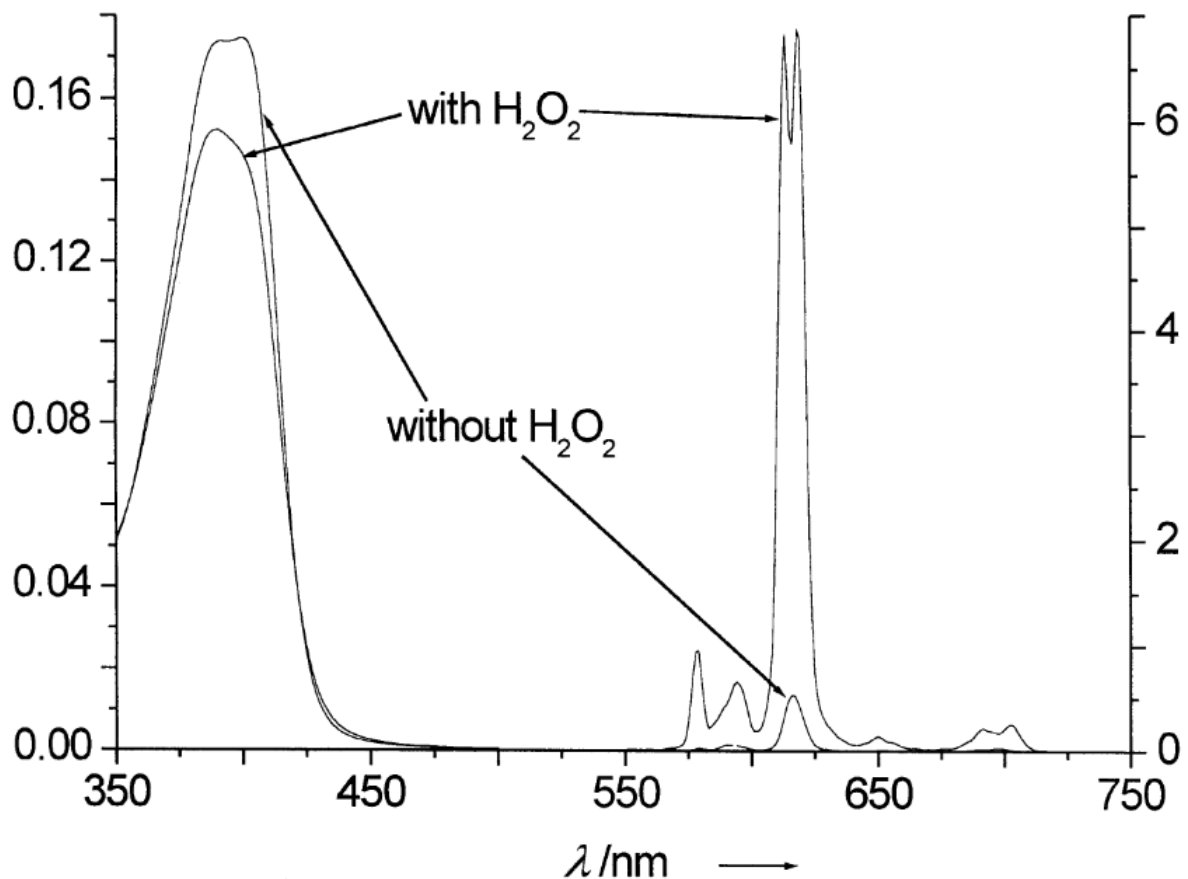


Рисунок 1.1 — Спектр возбуждения и свечения тетрациклинового комплекса европия без перекиси водорода и с ней[27]

Такой метод детектирования достаточно прост и надежен, может использоваться в нейтральных растворах, поэтому может найти применение в различных химических и биологических сенсорах [28]. В работе [29] авторы

используют наночастицы $\text{BaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ для детектирования ионов Cr^{3+} в растворе. За счет большой площади поверхности наночастиц множество ионов европия оказываются у поверхности раздела фаз и могут взаимодействовать с ионами хрома, вызывая изменения в интенсивности свечения гиперчувствительного перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$.

1.1.3 Люминесцентная термометрия

Метод люминесцентной термометрии построен на нескольких явлениях, основой которых является термическое тушение люминесценции. Данное явление наглядно описывает модель потенциальных кривых. Простая двухуровневая модель представлена на рисунке 1.2. Здесь потенциальная кривая возбужденного состояния смещена относительно основного уровня энергии. Вследствие электрон-фононного взаимодействия электрон может принимать состояния с энергиями выше минимальной энергии возбужденного состояния. Для преодоления потенциального барьера и последующей безызлучательной релаксации электрон должен получить избыток энергии, называемый энергией активации (E_a).

Формула 1.1 называется формулой Мотта, которой можно аппроксимировать вероятность излучательного процесса от температуры [31; 32].

$$I = f(T) = \frac{W_{\text{rad}}}{W_{\text{rad}} - W_{\text{nonrad}}} = \frac{1}{1 + A \exp(-E_a/kT)}, \quad (1.1)$$

Где W_{rad} и W_{nonrad} - вероятности излучательного и безызлучательного процессов, A - нормировочный множитель, k - постоянная Больцмана, T - температура. Одними из первых люминесцентных термометров (ЛТ) стали легированные РЗИ сульфиды и фосфатные стекла, хотя в последние годы найдено множество органических, неорганических и комбинированных материалов, например, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ металл-органические координационные полимеры (MOF) [33]. Существуют классификация люминесцентных термометров: при изменении температуры может изменяться интенсивность полос свечения, их положение или время затухания. Также, различают люминесцентные термометры в которых изменяется соотношение между интенсивностью полос для

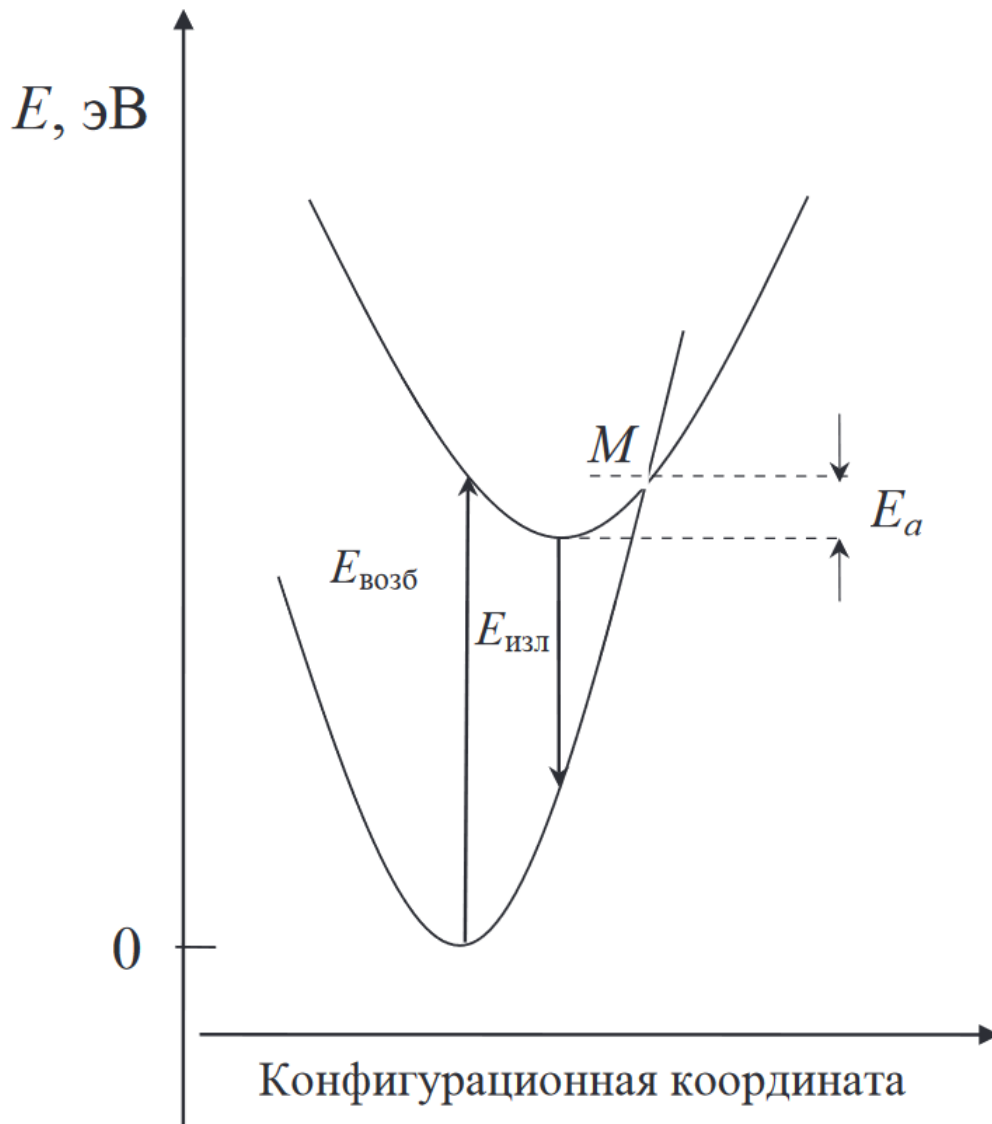


Рисунок 1.2 — Модель потенциальных кривых электронных состояний [30]

одного люминесцентного центра, либо отношение полос свечения двух разнотипных центров. Измерение относительной интенсивности намного удобнее в практическом применении, поэтому в последнее время большое количество исследований посвящено синтезу наноразмерных ЛТ с несколькими РЗИ, например, апконверсионные наночастицы $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [34; 35]. В работе [36] изучались наночастицы La_2MoO_6 активированные Er^{3+} . В данной работе измерялась температурная зависимость интенсивности свечения перехода $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, в диапазоне температур 303 – 463К чувствительность такого сенсора составила 0.0097K^{-1} .

Среди тетрагональных молибдатов пользуется популярностью CaMoO_4 , допированный различными РЗИ. Работа [37] посвящена CaMoO_4 допирован-

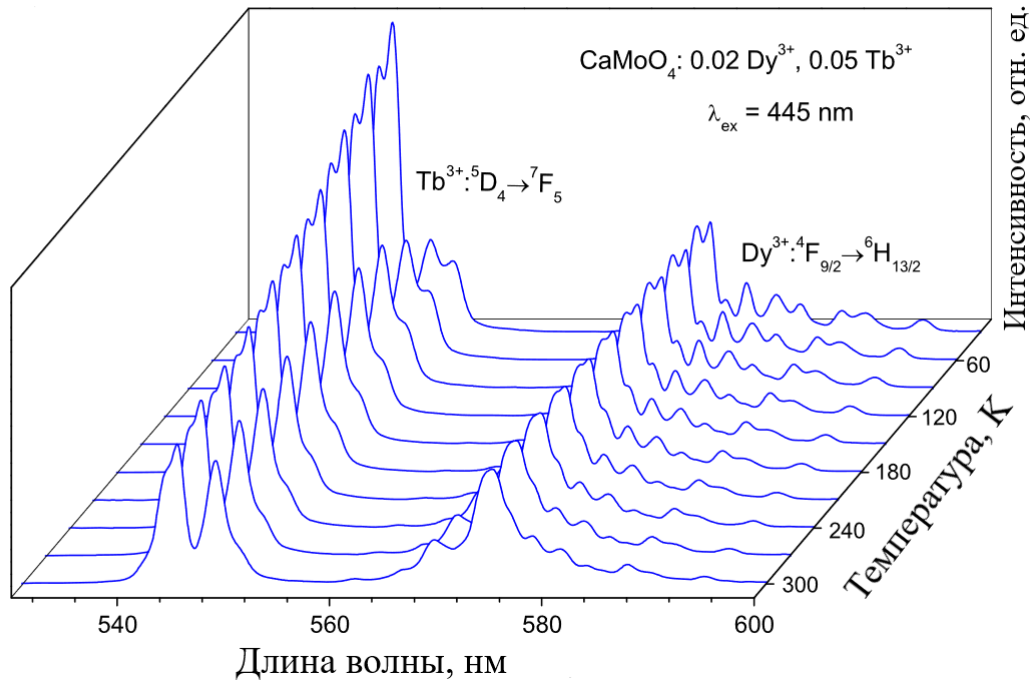


Рисунок 1.3 — Температурная зависимость спектров свечения CaMoO₄ допированного 0,02Dy³⁺/0,05Tb³⁺ [37]

ному Dy³⁺/Tb³⁺, где показана (рисунок 1.3) температурная зависимость интенсивности свечения полосы Tb³⁺:⁵D₄ — ⁷F₅ относительно полосы Dy³⁺:⁴F_{9/2} — ⁶H_{13/2}.

С точки зрения практического применения в термометрии, такой материал имеет сравнительно небольшую чувствительность, однако может использоваться в достаточно агрессивных условиях для измерения температур ниже 300К благодаря устойчивой матрице. Подробный обзор применения лантаноидов в люминесцентной термометрии дан в работе [38].

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.

1.2 Электронная структура и оптические свойства лантаноидов

Лантаноиды - химические элементы побочной подгруппы III группы периодической системы Менделеева. Это металлы с атомными номерами от 58 до 71, от церия до лутеция, соответственно. Лантаноиды вместе со скандием, иттрием и лантаном называют редкоземельными элементами. Это название обусловлено ошибочными представлениями ученых 19-го века о том что минералы, содержащие эти элементы, встречаются достаточно редко. Единственным редкоземельным элементом который практически не встречается в природе является прометий, который, будучи радиоактивным, имеет период полураспада 18 лет (для самого стабильного изотопа - ^{145}Pm). Широкое применение лантаноидов в производстве люминесцентных материалов обусловлено строением их электронных оболочек. У лантаноидов заполненными являются внешние оболочки, а последней заполняется глубоколежащая 4f оболочка, на которой могут разместиться максимум 14 электронов. Электронная структура атомов показана в таблице 1.

Таблица 1 — Электронные конфигурации лантаноидов

Элемент		Атомный номер	Электронная конфигурация
Церий	Ce	58	(Xe)4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Празеодим	Pr	59	(Xe)4f ³ 6s ²
Неодим	Nd	60	(Xe)4f ⁴ 6s ²
Прометий	Pm	61	(Xe)4f ⁵ 6s ²
Самарий	Sm	62	(Xe)4f ⁶ 6s ²
Европий	Eu	63	(Xe)4f ⁷ 6s ²
Гадолиний	Gd	64	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Тербий	Tb	65	(Xe)4f ⁹ 6s ²
Диспрозий	Dy	66	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²
Гольмий	Ho	67	(Xe)4f ¹¹ 6s ²
Эрбий	Er	68	(Xe)4f ¹² 6s ²
Тулий	Tm	69	(Xe)4f ¹³ 6s ²
Иттербий	Yb	70	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²
Лютеций	Lu	71	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

На рисунке 1.4 показаны радиальные функции распределения электронной плотности ионов Pr^{3+} и Eu^{3+} , где видно, что незаполненная 4f оболочка перекрыта внешними 5s, 5p и 5d орбиталями. Такое строение ионов определяет одно из основных спектроскопических качеств лантаноидов: дискретность спектра электронных переходов в рамках оболочки 4fⁿ. Лантаноиды часто выступают в роли активной примеси в кристаллах, и в окружении поля анионов кристаллической решетки, электронные оболочки лантаноидов подвергаются электростатическому, электрон-фононному и спин-орбитальному взаимодействиям. Перекрытие 4f оболочки внешними орбиталями приводит к экранированию f-электронов от сильного поля лигандов, и для этой оболочки реализуется случай слабого поля.

В случае свободного иона электронные термы 4f электронов, как правило, являются вырожденными, но в слабом поле лигандов электронные термы расщепляются на штарковские компоненты и вырождение снимается. Такое расщепление, как правило, значительно меньше чем расстояние между соседними уровнями, а степень расщепления зависит от локальной симметрии кристаллического поля, и максимальное число подуровней на которые может расщепиться

терм, определяется числом вырожденных мультиплетов: $2J + 1$, где J - полный момент электрона.

Для описания конфигурации электронного состояния стоит раскрыть понятие спектрального или электронного терма, который имеет вид: $^{2S+1}L_J$. Он состоит из заглавной буквы, обозначающей значение орбитального момента электрона, мультиплетности, равной $2S + 1$, где S - спиновый момент электрона, а также, J - полный момент электрона. Электронные термы в данной работе будут встречаться в качестве обозначения состояния электрона, либо в виде комбинации двух термов записанных через тире, что обозначает переход электрона из начального состояния в конечное.

Положение термов $4f$ оболочки лантаноидов может сдвигаться в поле лигандов, однако, это смещение столь невелико, что общая структура термов сохраняется и ее можно систематизировать, как это сделал Герхард Хайнрих Дике[1], опубликовав так называемую «Диаграмму Дике» (приложение А). Диаграмма демонстрирует, что спектр переходов внутри $4f$ оболочки свободных трехвалентных ионов представлен ограниченным набором электронных состояний, число и положение которых зависит лишь от количества $4f$ электронов.

Воздействие поля лигандов играет значимую роль в спектроскопических свойствах лантаноидов, некоторые из них будут рассмотрены в следующих главах литературного обзора.

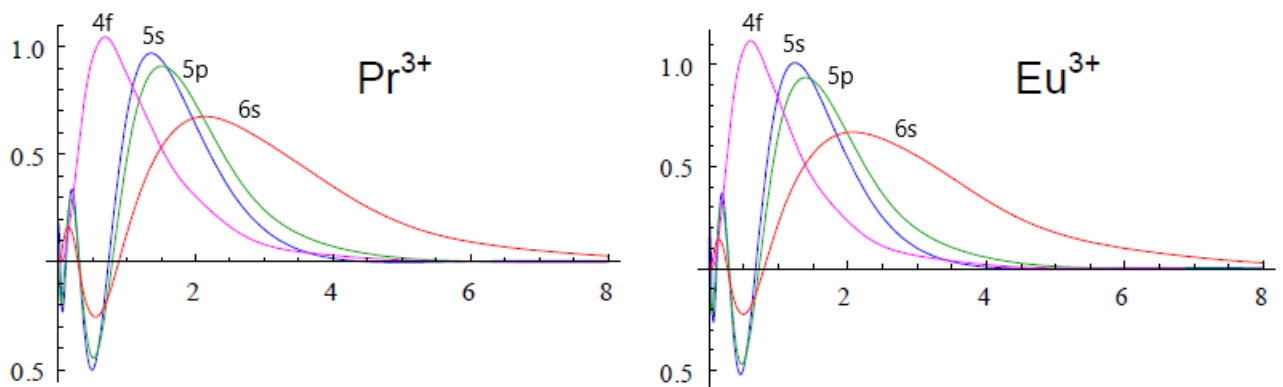


Рисунок 1.4 — Графики распределения радиальной плотности электронных состояний Pr^{3+} и Eu^{3+} [39]

Химические же свойства лантаноидов в основном определяются электронами d - и s - оболочек, поэтому эти элементы находятся в одной группе таблицы

Менделеева. Но, несмотря на одинаковую конфигурацию внешних оболочек, лантаноиды имеют различные значения электроотрицательности и ионного радиуса (рисунок 1.5). Лантаноидная контракция - термин, придуманный Виктором Гольдшмидтом, обозначающий аномально большое сокращение ионных радиусов в ряду лантаноидов[40].

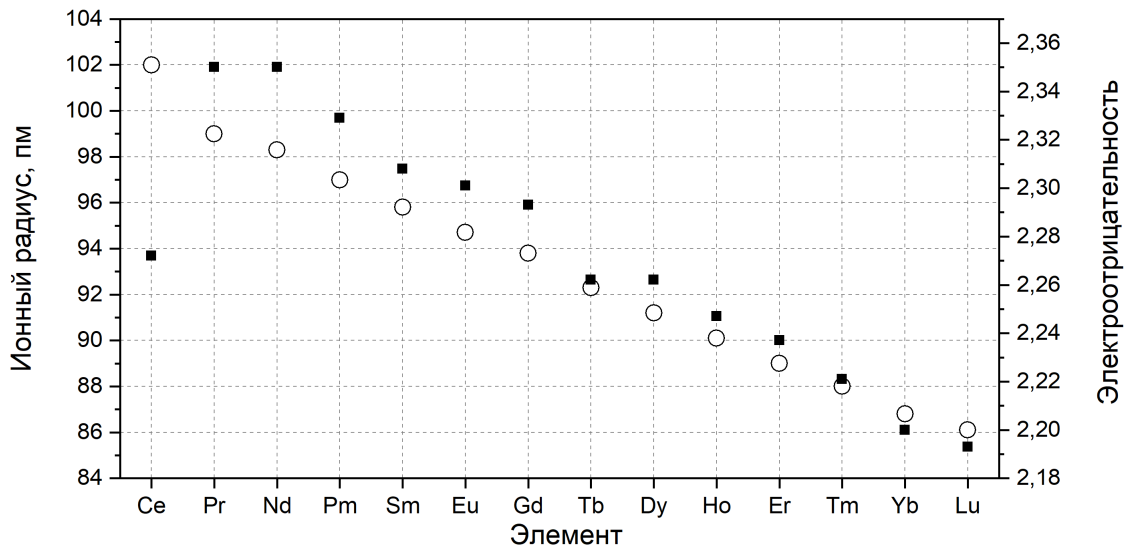


Рисунок 1.5 — Зависимость электроотрицательности по Поллингу (квадраты) и ионного радиуса (круги) в ряду трехвалентных лантаноидов с координационным числом равным 6

Как известно, размер атомов в таблице химических элементов Менделеева уменьшается при движении слева направо (вдоль периода) и увеличивается при движении сверху вниз (по группам). В пределах одного периода у лантаноидов увеличивается число протонов ядра и электронов на 4f оболочке, которая имеет свойство сжиматься по мере заполнения. Изменения этих свойств приводят к некоторым ограничениям в синтезе и появлению областей существования того или иного соединения в ряду лантаноидов.

1.2.1 Передача возбуждения между РЗИ

Концентрационное тушение люминесценции - одно из главных препятствий на пути к увеличению квантовой эффективности люминофора. С одной стороны, необходимы большие концентрации РЗИ для увеличения сечения поглощения возбуждающего излучения. С другой стороны, при увеличении концентрации (C) РЗИ в кристалле происходит сокращение среднего расстояния (r) между ионами. Среднее расстояние между ионами и концентрация связаны отношением $r \sim 1/C^3$, и при достижении критического расстояния, становится возможной миграция энергии по возбужденным ионам (донорам) и передача энергии от донора к акцептору (Рисунок 1.6).

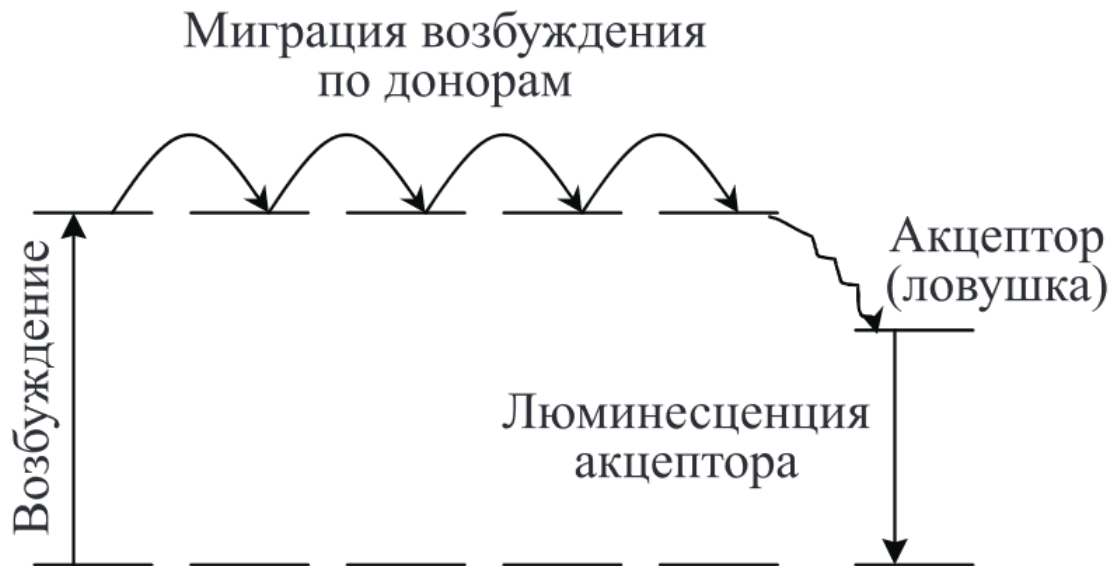


Рисунок 1.6 — Миграция энергии электронного возбуждения [41]

Обычно концентрационное тушение связано с резонансной передачей возбуждения, где один РЗИ переходит в основное состояние за счет передачи энергии (возбуждения) соседнего РЗИ. В цепочке доноров один РЗИ может находиться рядом с акцептором (ловушкой), передача возбуждения акцептору, как правило, приводит к преобразованию части либо всей энергии в колебания решетки, таким образом, люминесценция будет потушена. Акцептором может служить дефект кристалла, примесный ион, или РЗИ который находится у границы кристалла. Критической концентрацией ионов обычно называют

концентрацию при которой квантовый выход люминесценции составляет половину от максимально возможного. Для разных РЗИ критическая концентрация может отличаться на порядки, например для Sm^{3+} в разных матрицах она составляет 0,5 - 1 % [42], [43], в то время как у Eu^{3+} и Tb^{3+} критическая концентрация может достигать десятки процентов[44]. Миграции возбуждения могут сопутствовать такие явления как апконверсия, квантовое расщепление и кросс-релаксация.

В данной работе будет рассмотрен пример передачи возбуждения между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . Это явление впервые было описано в работе [45], где В. Холловэй обнаружил, что в вольфрамате тербия/европия $(\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_2(\text{WO}_4)_3$ при возбуждении нижнего возбужденного уровня тербия ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_4$ (495 нм) более интенсивным оказывается свечение полос Eu^{3+} . Более поздние работы [46—48] установили что при $4f - 4f5d$ возбуждении тербия в процессе безызлучательной релаксации происходит эффективный перенос энергии на европий. Было установлено, что процесс переноса возбуждения развивается нижнего возбужденного уровня тербия ${}^5\text{D}_4$ и сопровождается образованием фононов[49]. Схема такого процесса показана на рисунке 1.7.

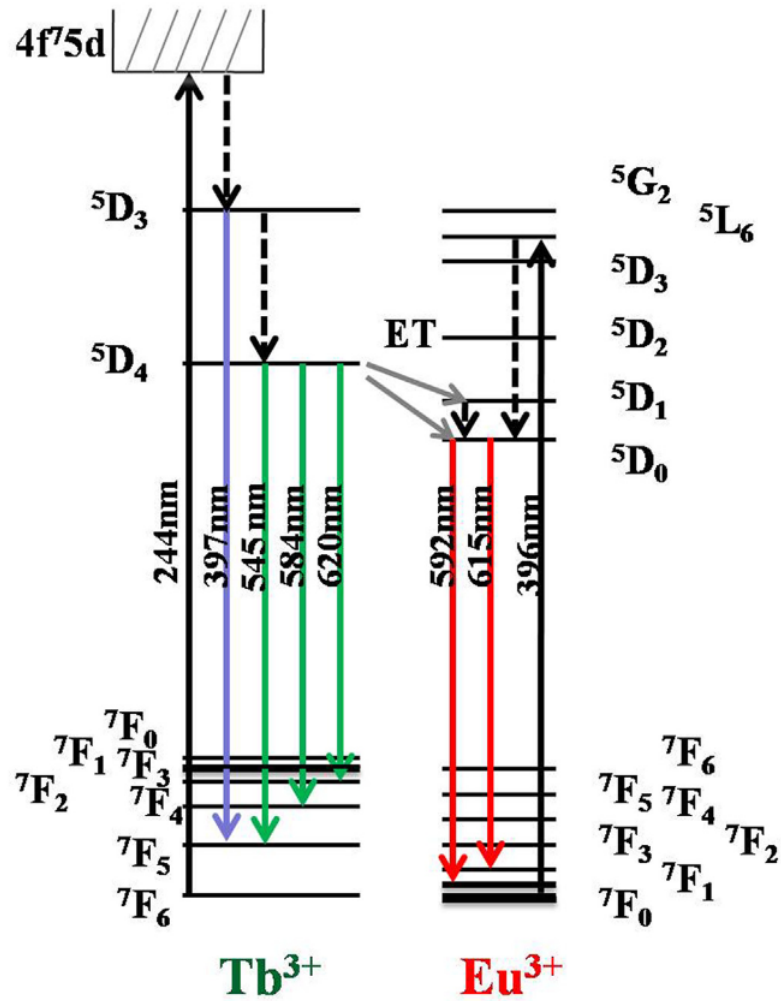


Рисунок 1.7 — Схема электронных переходов между Eu^{3+} и Tb^{3+} [50]

Безызлучательная релаксация с уровня ${}^5\text{D}_3$ тербия при высокой концентрации ионов происходит по схеме кросс-релаксации [51–53], включающей взаимодействие двух ионов по схеме, изображенной на рисунке 1.8. Это очень быстрый и эффективный процесс, конкурирующий с резонансным переносом энергии между тербием и европием.

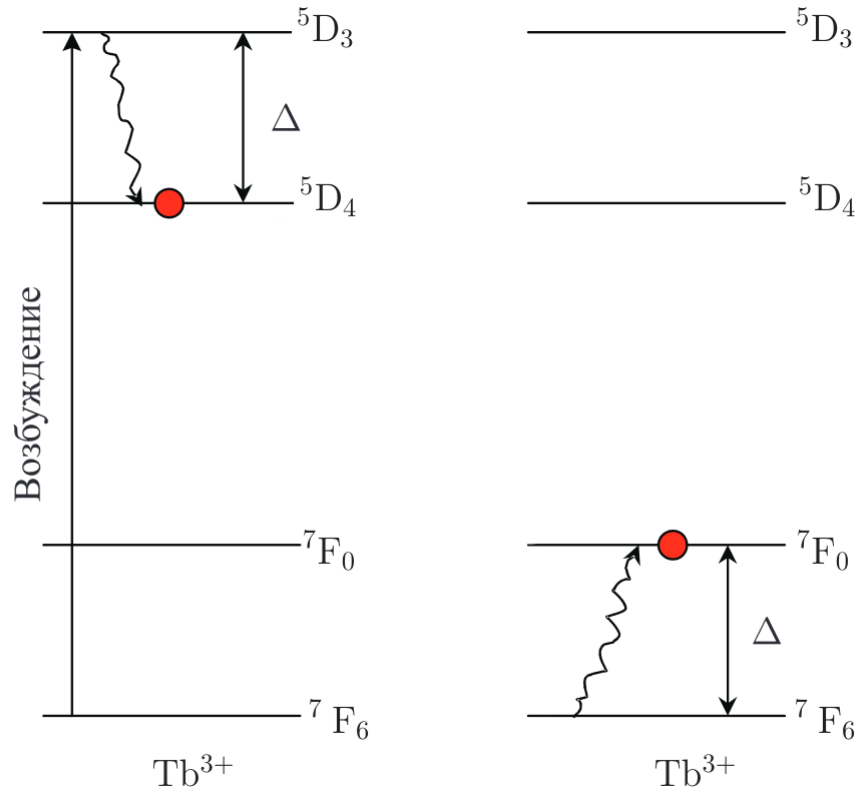


Рисунок 1.8 — Схема кросс-релаксации двух ионов Tb³⁺ [41]

Такие взаимодействия приводят к тому, что в спектре свечения преобладает люминесценция одного из ионов, а люминесценция второго оказывается потушенной. Очевидно, что соотношение в интенсивности свечения двух ионов зависит от концентрации примесей. Такой механизм позволяет создавать кристаллофосфоры в которых можно изменением концентрации примесей регулировать цвет люминесценции [53]. Однако, процесс переноса возбуждения между РЗИ изучен не для всех матриц, как и не описаны другие каналы передачи энергии. Как будет показано в главе 4.2, возможен и обратный процесс переноса возбуждения с Eu³⁺ на Tb³⁺ путем как резонансной передачи, так и с участием фононов. Такие соединения имеют потенциал для применения в люминесцентной термометрии, как было показано в главе 1.1.3 для системы CaMoO₄ : Dy³⁺/Tb³⁺ [37] при дальнейшем изучении процессов передачи энергии и установлении температурной зависимости свечения.

1.2.2 Теория Джадда-Оффельта

Брайан Р. Джадд и Джордж С. Оффельт в 1962 году, с разницей в две недели отправили в печать статьи [54; 55], которые содержали теоретический подход к описанию интенсивностей электронных переходов в 4f оболочке редкоземельных ионов. Их статьи вышли в один день, первого августа 1962 года, а их теория, названная теорией Джадда-Оффельта, произвела революцию в спектроскопии редкоземельных ионов.

Электрические дипольные переходы оказываются запрещенными в рамках одной конфигурации по правилу отбора по четности. В случае РЗИ, большинство переходов 4f-4f являются электрическими дипольными и запрещены в первом приближении. Это значит, что вероятность такого перехода низка по сравнению с разрешенными магнитным дипольным и электрическим квадрупольным переходом в рамках одной конфигурации, однако, эти переходы все-же наблюдаются в эксперименте. Причем, интенсивность электрических дипольных переходов в рамках 4f оболочки лантаноидов сильно зависит от типа кристаллической матрицы и может существенно превосходить интенсивности разрешенных переходов.

Теория Джадда-Оффельта используется для расчета интенсивностей электрических дипольных переходов лантаноидов. Как известно, переход ${}^5D_0 - {}^7F_1$ является разрешенным магнитным дипольным переходом ($\Delta J = 1$) и его интенсивность не зависит от кристаллического окружения. Переход ${}^5D_0 - {}^7F_2$ - гиперчувствительный электрический дипольный переход ($\Delta J = 2$), интенсивность других запрещенных переходов также зависит от кристаллического окружения, но в меньшей степени чем для перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Интенсивность перехода из возбужденного состояния F_J в состояния $F'_{J'}$ характеризуется вероятностью спонтанного перехода A , которая, согласно теории Джадда - Оффельта описывается формулой 1.2.

$$A(\Psi_J, \Psi'_{J'}) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \quad (1.2)$$

Здесь D_{ED} и D_{MD} - силы диполя для электрического и магнитного переходов соответственно, ν - средняя энергия перехода (см^{-1}), n - показатель преломления, h постоянная Планка, $2J+1$ в данном случае равно единице, поскольку

переходы происходят из состояния 5D_0 . Для переходов ${}^5D_0 - {}^7F_{0,3,5}$ D_{ED} и D_{MD} равны нулю, поэтому они не будут фигурировать в дальнейших расчетах.

Сила дипольных электрических переходов ${}^5D_0 - {}^7F_{2,4,6}$ может быть найдена по формуле 1.3. Здесь $|\langle \Psi_J || U^{(\lambda)} || \Psi'_{J'} \rangle|^2$ - квадраты матричных элементов, значения которых представлены в таблице 2.

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi_J || U^{(\lambda)} || \Psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (1.3)$$

Таблица 2 — Значения квадратов матричных элементов для расчета сил дипольных электрических переходов Eu^{3+}

${}^5D_0 \rightarrow$	$ \langle \Psi_J U^{(2)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$	$ \langle \Psi_J U^{(4)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$	$ \langle \Psi_J U^{(6)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$
7F_2	0.0032	0	0
7F_4	0	0.0023	0
7F_6	0	0	0.0002

Европий является единственным из лантаноидов, для которого возможен достаточно точный расчет параметров Джадда-Офельта по спектру свечения из-за наличия магнитного дипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$, для которого известна сила дипольных электрических переходов [56; 57], это дает возможность использовать интенсивность данного перехода в качестве базового значения. Как видно из таблицы 2 матричные элементы для всех случаев кроме $\lambda = 2, 4, 6$ обращаются в ноль, а диагональные значения матричных переходов были вычислены в работе [58]: $U^2 = 0.0032$, $U^4 = 0.0023$, $U^6 = 0.0002$. Таким образом, возможно вычислить параметры Джадда-Офельта для трех переходов, используя интегральные интенсивности электрических дипольных переходов ${}^5D_0 - {}^7F_{2,4,6}$ и магнитного дипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (формула 1.4).

$$\Omega_{\lambda} = \frac{D_{MD} \nu_1^3}{e^2 \nu_{\lambda}^3 U^{\lambda}} \frac{9n_1^3}{n_{\lambda}(n_{\lambda}^2 + 2)^2} \frac{J_{\lambda}}{J_1} \quad (1.4)$$

Здесь J_{λ} - интегральная интенсивность перехода ${}^5D_0 - {}^7F_{\lambda}$, ν - среднее волновое число, n - показатель преломления, $D_{MD} = 9,6 * 10^{-42}$ $\text{Фр}^2 \cdot \text{см}^2$ - числовое значение силы магнитного дипольного перехода в системе СГС.

Параметры Джадда-Офельта дают возможность вычислить вероятности переходов A_{λ} :

$$A_\lambda = \frac{64\pi^4 \nu_\lambda^3 n_\lambda (n_\lambda^2 + 2)^2}{3h} e^2 \Omega_\lambda U^\lambda \quad (1.5)$$

Где: $h = 6,63 * 10^{-27}$ эрг·с - значение постоянной планка в системе СГС, $e = 4.803 * 10^{-10}$ Фр - элементарный заряд в системе СГС. Вероятность перехода обратно пропорциональна времени жизни электрона в возбужденном состоянии: $\tau_{calc} = 1/A_\lambda$. Расчетное время жизни (τ_{calc}), которое включает в себя вероятности излучательного (A_R) и безызлучательного (A_{NR}) процессов:

$$\frac{1}{\tau_{calc}} = A_R + A_{NR} \quad (1.6)$$

Отношение измеренного времени жизни к времени жизни излучательного перехода является расчётным квантовым выходом процесса[59]:

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (1.7)$$

Глава 2. Объекты исследования и техника эксперимента

2.1 Синтез и кристаллическая структура объектов исследования

В качестве образцов были взяты соединения оксидных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$ с кристаллической структурой двойных молибдатов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где $\text{Ln} : \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$, а также, молибдаты состава $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$). Ближайший структурный аналог таких соединений - NZP (Насикон)[60]. Данные соединения получены в Байкальском институте природопользования Сибирского отделения Российской академии наук в г. Улан-Удэ. Молибдаты состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$ могут быть синтезированы в ряду лантаноидов: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb. На рисунке 2.1 показаны области существования составов молибдатов в зависимости от РЗИ.

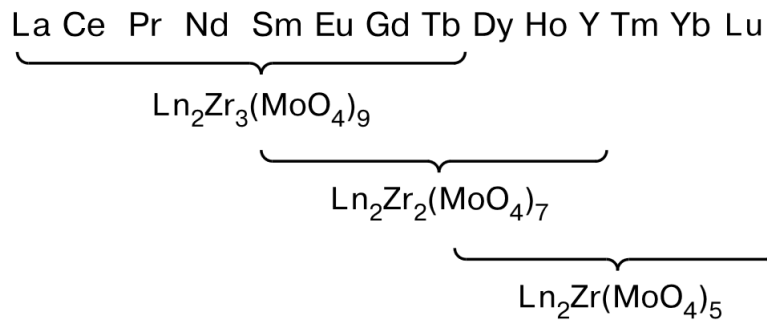


Рисунок 2.1 — Области существования молибдатов [61]

Соединения получены твердофазным синтезом, путем ступенчатого отжига смеси стехиометрических количеств $\text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7, \text{MoO}_3$ и ZrO_2 в течение 150 часов до максимальной температуры 700°C . Рентгенофазовый анализ при помощи дифрактометра Bruker Advance D8 показал, что получены порошки однофазных кристаллитов, образующие изоструктурный ряд соединений[61; 62]. Рентгенограмма $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ с вычисленными значениями для $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ представлена на рисунке 2.2.

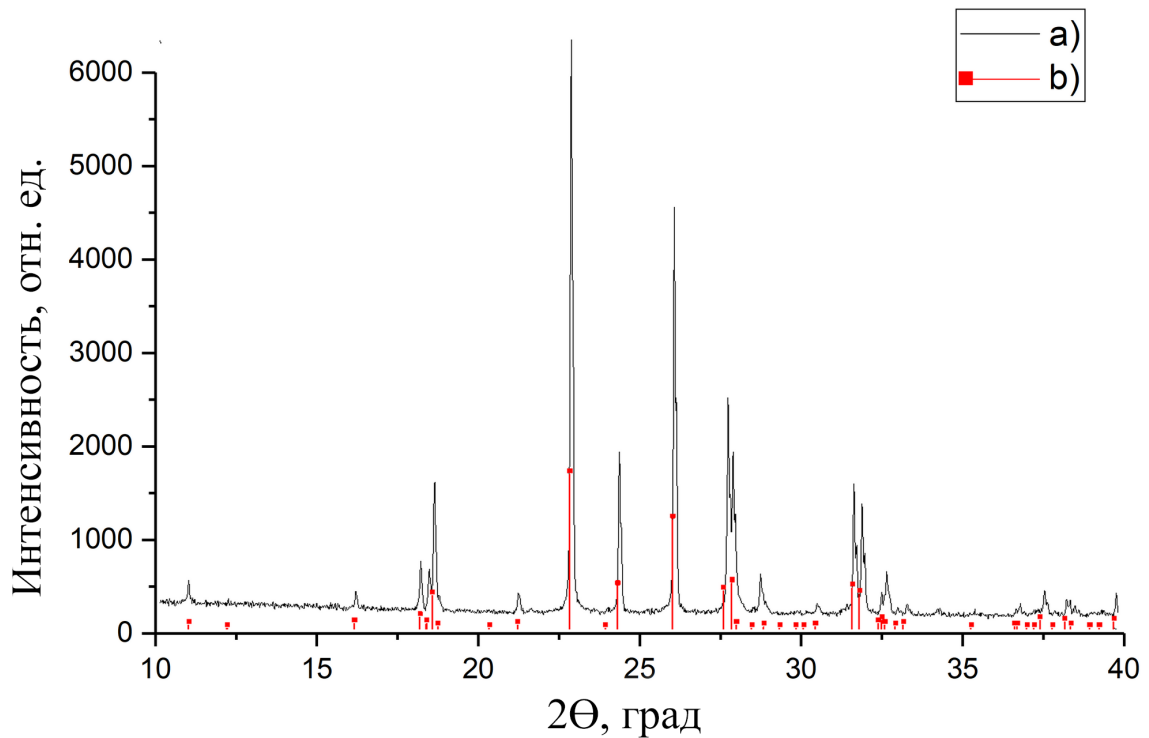


Рисунок 2.2 — Экспериментальная (а) дифрактограмма $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и дифракционные рефлексы (b) соединения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (PDF № 053-0172)

Параметры элементарных ячеек, полученные на основе рентгеноструктурного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Параметры элементарных ячеек

Ln	a/Å	c/Å	V/Å ³	T плав.°C
Pr	9.8205(3)	58.666(2)	4899.87	990
Nd	9.804(1)	58.47(1)	4867	990
Eu	9.7928(5)	58.160(4)	4826.59	970
Tb	9.7803(2)	57.838(2)	4791.24	850

«Кристаллическая структура (рис. 2.3, 2.4) представляет собой трехмерный каркас, в котором расположены в ромбоэдрическом порядке LnO_9 – полиэдры и ZrO_6 – октаэдры, соединенные между собой через общие кислородные вершины мостиковых Мо-тетраэдров двух сортов» [63].

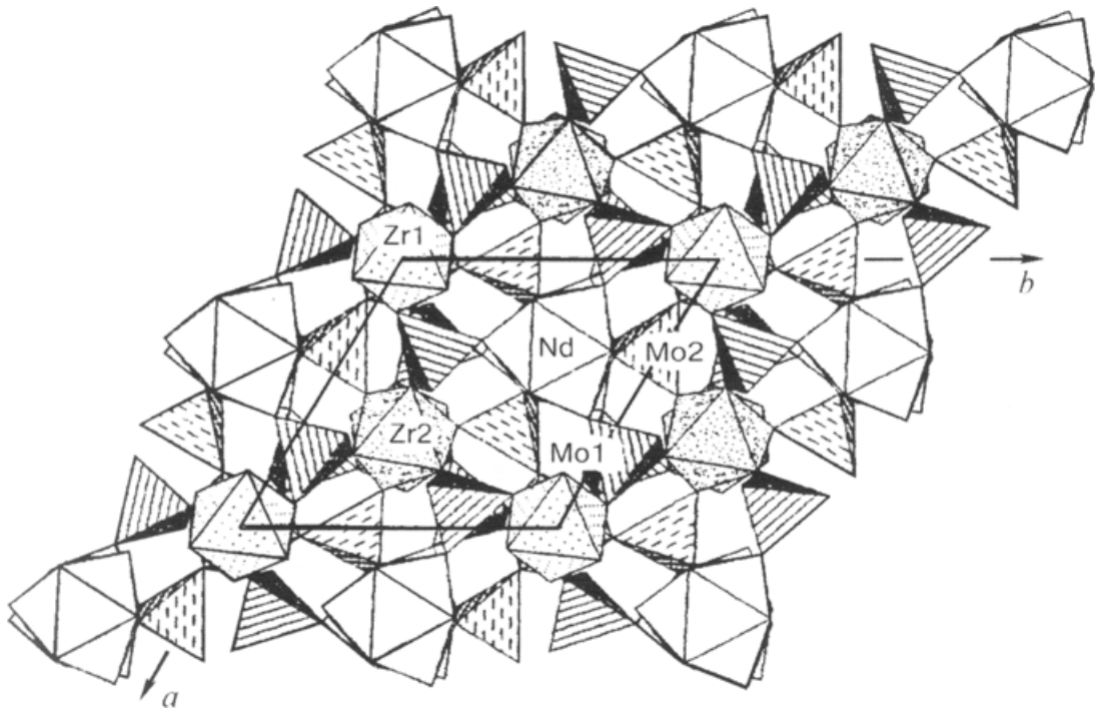


Рисунок 2.3 — Модель кристаллической структуры $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, проекция на плоскость (001) [62]

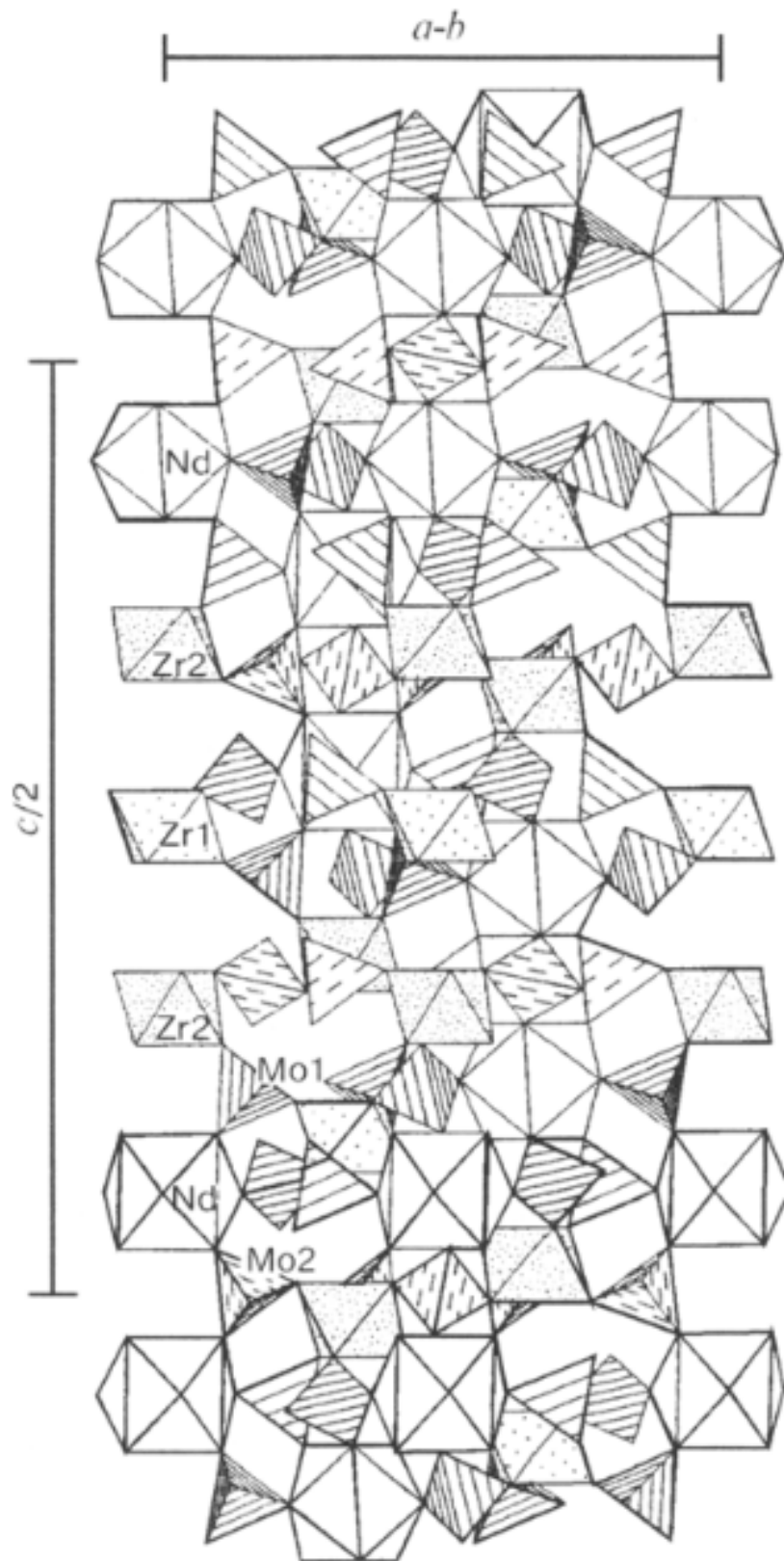


Рисунок 2.4 — Модель кристаллической структуры $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, проекция на плоскость (110)[62]

Выбор образцов для данной работы обусловлен первичными результатами исследований данных соединений [63–65], где было показано, что в оптиче-

ском диапазоне преобладает $4f - 4f$ люминесценция редкоземельных ионов при возбуждении в ультрафиолетовой области. Множество работ по исследованию тетрагональных и тригональных молибдатов и вольфраматов показывают, что в таких материалах кристаллическая матрица активно участвует в процессах переноса и преобразования энергии [66—69]. Подробных спектроскопических исследований данных материалов сравнительно мало, и в данной работе многие аспекты будут рассмотрены впервые.

2.2 Описание установок для спектроскопических исследований

Спектры возбуждения и свечения в диапазоне УФ-ИК измерялись при помощи лабораторного монохроматора МДР-2 и двойного монохроматора СДЛ-1 (рисунок 2.5). Возбуждение производилось при помощи дуговой ксеноновой лампы сверхвысокого давления ДКсШ-150 мощностью 150 Вт через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой 1200 штрихов на мм. Обратная линейная дисперсия для решетки 1200 штрихов составляет 0,84 нм/мм. Выходная щель монохроматора направлена в кварцевое окно криостата, оптическая ось монохроматора МДР-2 пересекается с оптической осью монохроматора СДЛ-1 на образце, закрепленном в медном охлаждаемом держателе. Угол между оптическими осями составляет 135 градусов. Между криостатом и выходной щелью монохроматора устанавливался держатель оптических фильтров (цветных стекол). Держатель образца имеет отверстие для пропускания возбуждающего света. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, толщиной 1,5 мм. Чтобы обеспечить адгезию к подложке, порошки образцов смачивались чистым этанолом и размазывались по подложке. После испарения спирта подложка с нанесенным образцом закреплялась в держателе. Возбуждающий свет от монохроматора МДР-2 проходил через отверстие в держателе и попадал на образец. Воздух из криостата откачивался форвакуумным насосом, а в систему охлаждения образца подавался жидкий азот. Держатель оборудован встроенным датчиком температуры. Свет от образца проходил через второе окно криостата, собирался конденсором и направлялся на входную щель монохроматора СДЛ-1. В более поздних

исследованиях заливной криостат был заменен на криогенный охладитель закрытого цикла Janis Research CCS-100/204 с возможностью охлаждения до температуры 6К, а также, позволяющий удерживать заданную температуру и производить линейный нагрев и охлаждение образца. 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. Разрешение монохроматора определяется ширинами входной и выходной щелей, а также, шириной промежуточной щели между первой и второй решетками. Ширина щелей подбиралась исходя из соотношения сигнал/шум для каждого исследуемого образца. Разрешение монохроматора вычисляется путем умножения ширины щели на значение обратной линейной дисперсии. Во всех случаях ширина для входной и выходной щелей устанавливалась одинаковой. Перед входной щелью устанавливался держатель оптических фильтров.

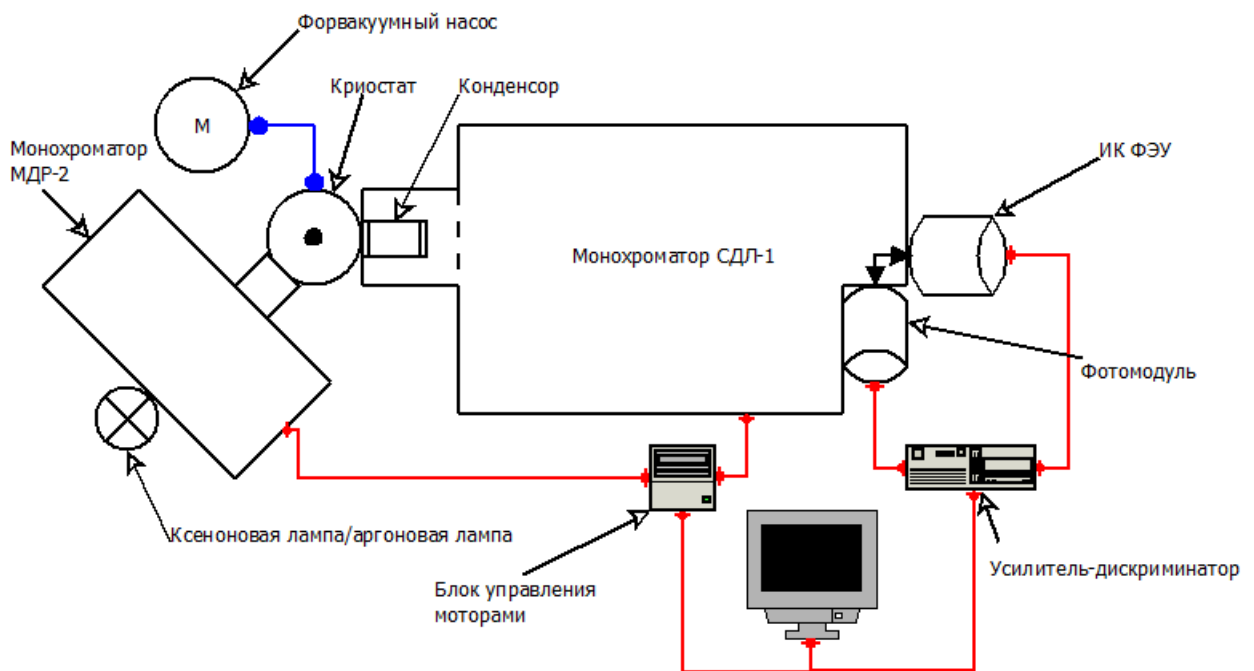


Рисунок 2.5 – Схема лабораторной установки на базе монохроматора СДЛ-1

Монохроматор СДЛ-1 оборудован поворотным зеркалом для переключения между приемниками излучения. Каждый приемник оборудован выходной регулируемой щелью. Первый приемник представляет собой фотомодуль Hamamatsu H10721-04 с интегрированным источником высокого напряжения,

спектральный диапазон прибора: 185-870 нм. Вторым приемником был фотомножитель ФЭУ-83 для измерений в инфракрасной области, с диапазоном спектральной 400-1200 нм и пиком чувствительности при 800 нм. Сигнал с обоих приемников, работающих в режиме счета фотонов, считывался при помощи усилителя - дискриминатора, подключенного к ПК. Усилитель-дискриминатор производил автоматическое усреднение в каждой точке по десяти значениям интенсивности. Шаговые двигатели монохроматоров подключались к электронному блоку управления, получающего сигналы с ПК.

Измерения времени затухания производились при импульсном возбуждении аргоновой лампы с временем импульса 1,5 мкс. Для регистрации кривых затухания люминесценции к выходу фотомодуля Hamamatsu H10721-04 подключался осциллограф Rigol DS1102E, в свою очередь подключенный к ПК. Температурная зависимость измерялась путем считывания значений температуры и интенсивности свечения в выделенной полосе при нагревании образца. Спектры возбуждения корректировались на спектр возбуждения Родамина 6Ж при аналогичной ширине щелей и скорости регистрации.

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. Принципиальная схема установки показана на рисунке 2.6. Оптические оси монохроматоров пересекаются на образце под углом 90 градусов внутри криостата. Данная установка оборудована цифровым управлением шаговыми двигателями монохроматоров с подключением к ПК. Приемником излучения служил фотомодуль Hamamatsu H6780, подключенный к усилителю-дискриминатору и связанный с ПК. Для возбуждения использовалась дейтериевая лампа Hamamatsu L7292. Вакуум обеспечивался форвакуумным и турбомолекулярным насосами.

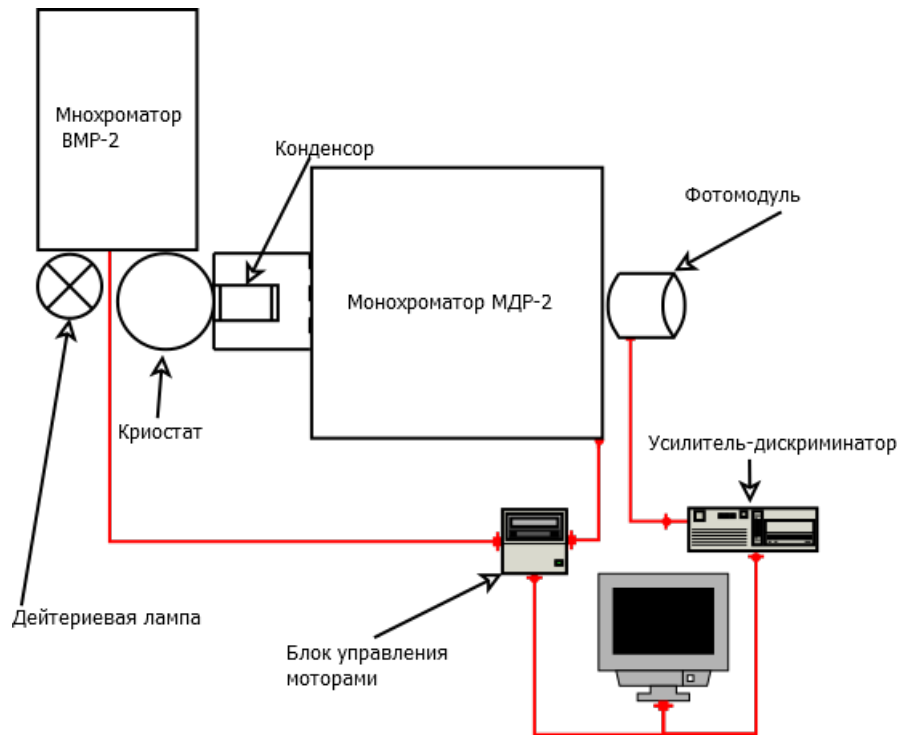


Рисунок 2.6 — Схема лабораторной установки на базе монохроматора ВМР-2

Спектры возбуждения корректировались на спектр возбуждения салицилата натрия при аналогичной ширине щелей и скорости регистрации. 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.

Глава 3. Спектроскопия редкоземельных ионов в двойных молибдатах

3.1 Собственная люминесценция $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Образцы $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ интересны в первую очередь тем, что лантан не имеет электронов на 4f оболочке, следовательно, не образуются 4f уровни в запрещенной зоне кристалла. В работе [65] для молибдатов $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9 : \text{Eu}$ показано изменение объема элементарной ячейки кристалла в зависимости от концентраций La и Eu, так, в крайних точках для молибдатов только с лантаном и только с европием объем элементарной ячейки составил 4,97 и 4,78 nm^3 . Это связано с меньшим ионным радиусом европия (0,109 нм) по сравнению с лантаном (0,117 нм). Однако, исходя из спектров отражения в работе [65], разный объем элементарных ячеек приводит лишь к небольшому сдвигу края фундаментального поглощения в длинноволновую область для $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Таким образом, можно говорить о том, что для остальных исследуемых молибдатов структура уровней, формирующих запрещенную зону в области локализации РЗИ будет во многом схожа.

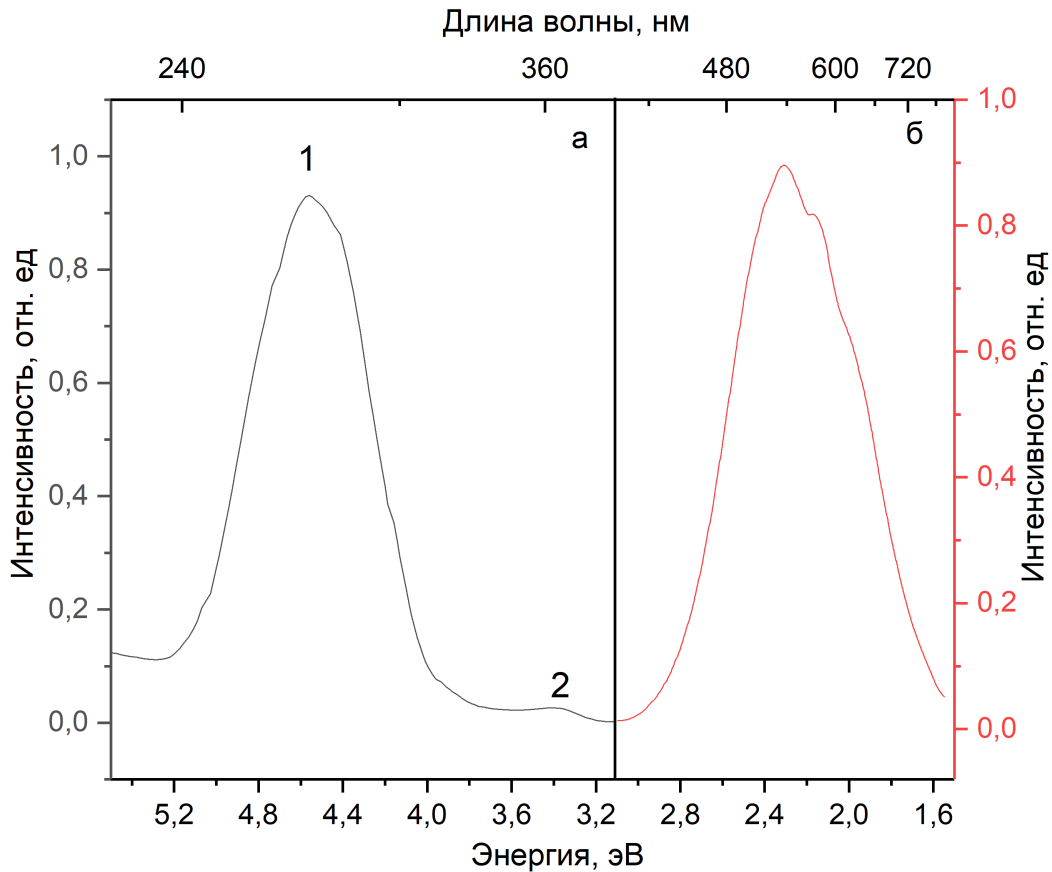


Рисунок 3.1 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре 7,7К

На рисунке 3.1 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 . Спектр возбуждения 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. Из литературы известно, что собственное свечение в данных молибдатах может быть обусловлено переходами лиганд-металл, такими как $\text{O}^{2-} - \text{Mo}^{6+}$ и $\text{O}^{2-} - \text{Zr}^{4+}$. В своей работе[65], Ф. Баур смог выделить три типа полос свечения, и два разных спектра возбуждения при температуре 100К. Однако в наших экспериментах удалось выделить всего один спектр возбуждения, причём положение длинноволнового пика отличается от литературного. Что касается спектра свечения, то в наших экспериментах он действительно оказался суперпозицией нескольких широких полос свечения, которые хорошо согласуются с литературными данными, однако существенных отличий при возбуждении в 273 нм и 364 нм

мы не наблюдали, как и не наблюдалось изменений в полосах спектра возбуждения при длинах волн регистрации 530, 600 и 690 нм. В свою очередь, в статье [70] изучались образцы нанокристаллического $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, и приведённые на спектрах свечения и возбуждения полосы хоть и схожи с нашим экспериментом, однако, сильно смещены в коротковолновую область. Так, пики полос возбуждения находятся в области 245 и 310 нм, а полоса свечения имеет максимум при 399 нм. Можно предположить, что данные разногласия в работах вызваны различными условиями синтеза образцов и разным распределением размеров кристаллических зерен. 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+} .

3.2 Спектроскопические свойства $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Спектр поглощения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при комнатной температуре показан на рисунке 3.2. Он состоит из набора узких интенсивных полос, относящихся к 4f – 4f переходам Pr^{3+} из основного состояния $^3\text{H}_4$, а также, широкой полосы поглощения в области 300 нм.

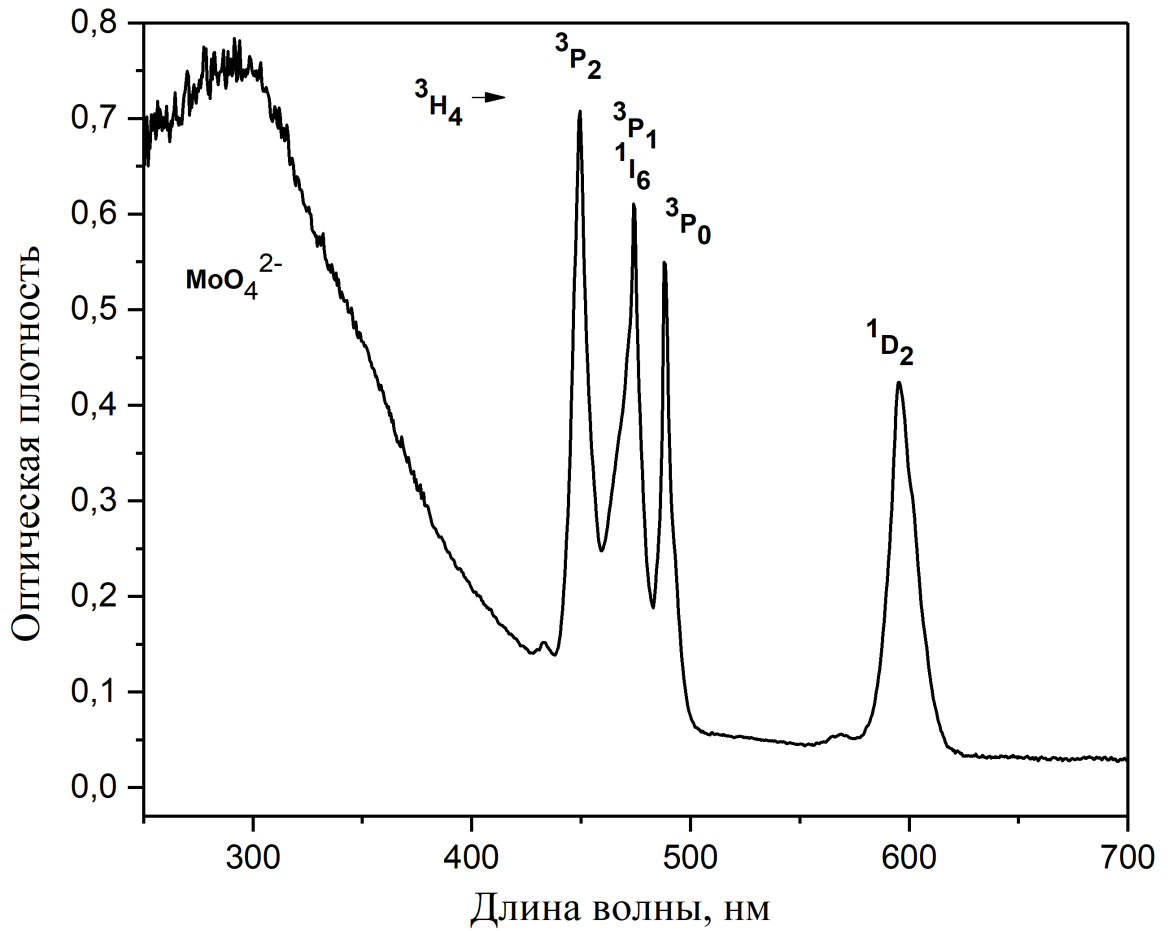


Рисунок 3.2 — Спектр поглощения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Спектр люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 3.3(b)) 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).

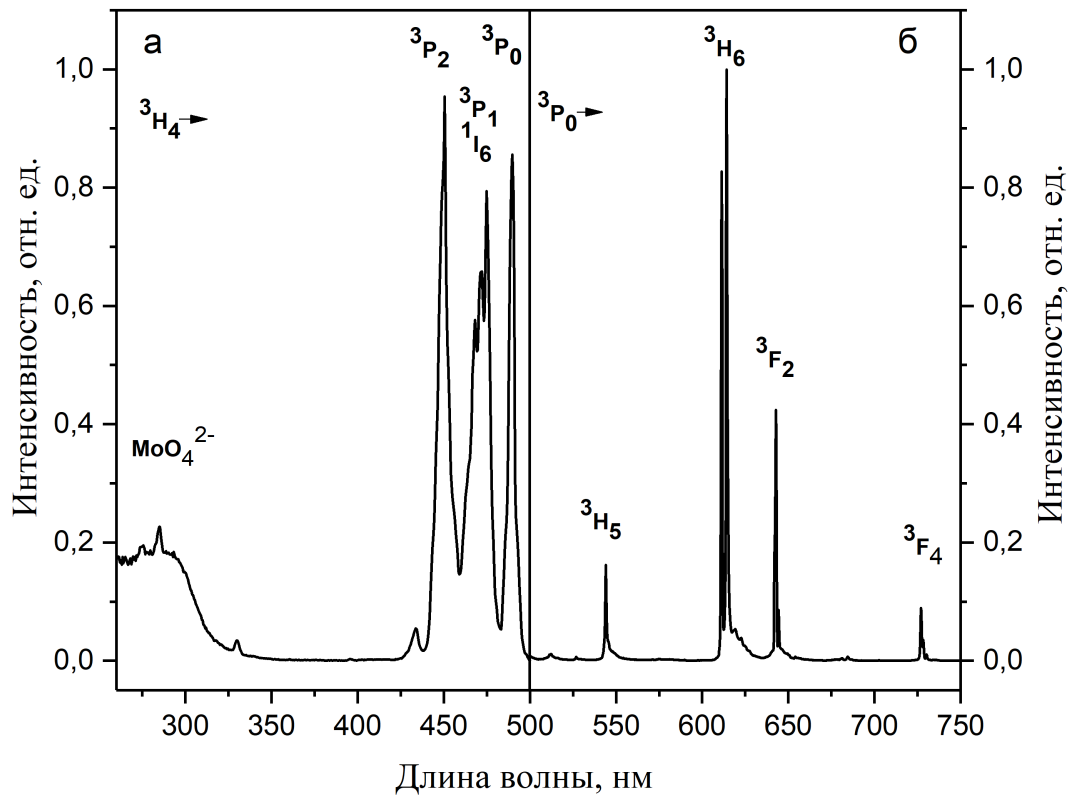


Рисунок 3.3 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

Каждая полоса состоит из интенсивной бесфонной линии и широкого фонного крыла, имеющего смещение относительно бесфонной линии на 150 см^{-1} . В спектре возбуждения (рис. 3.3(а)) наблюдаются полосы $4f - 4f$ переходов празеодима с основного состояния ${}^3\text{H}_4$ на вышележащие уровни: ${}^3\text{P}_0$ (490 нм), ${}^3\text{P}_1$ (473 нм) и ${}^3\text{P}_2$ (450 нм).

Широкая полоса возбуждения соответствует полосе поглощения в области 300 нм, но отличается малой интенсивностью по сравнению с эффективностью прямого возбуждения $4f-4f$ переходов. На рисунке 3.4 показано сравнение спектров люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. При охлаждении образца интегральная интенсивность свечения основных 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.

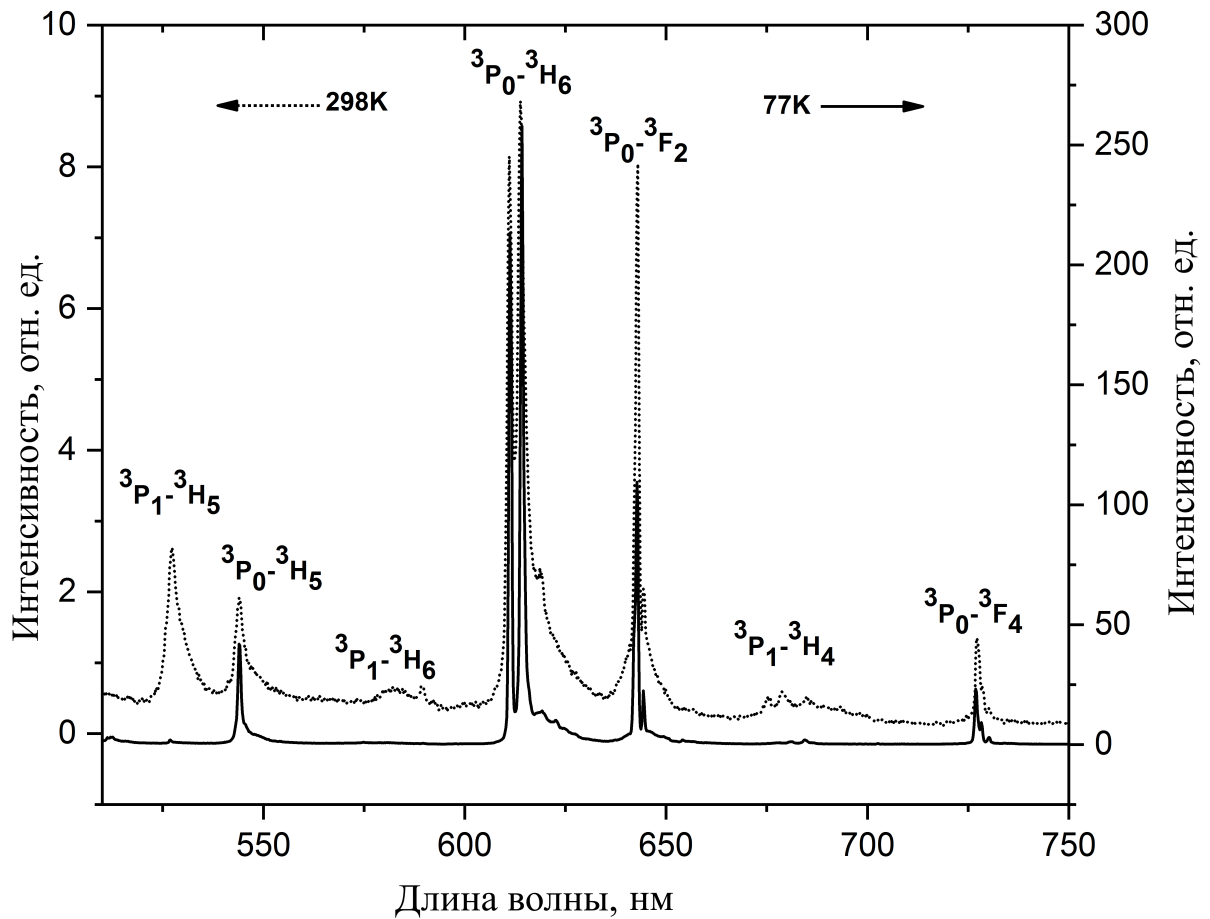


Рисунок 3.4 — Спектры свечения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при 293К и 77К

На рисунке 3.5 показана температурная зависимость интенсивности 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) и свечения $^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_6$. Наблюдается резкое снижение интенсивности свечения при увеличении температуры в диапазоне 110-230 К. Кривая температурной зависимости аппроксимировалась по формуле Мотта (1.1). Нижний график (в) показывает разность между экспериментальными данными и подгоночной кривой. В таблице 4 показаны вычисленные значения энергии активации безызлучательного процесса в различных единицах измерения с погрешностями аппроксимации. Коэффициент детерминации (R^2) показывает соответствие выбранной модели экспериментальным данным.

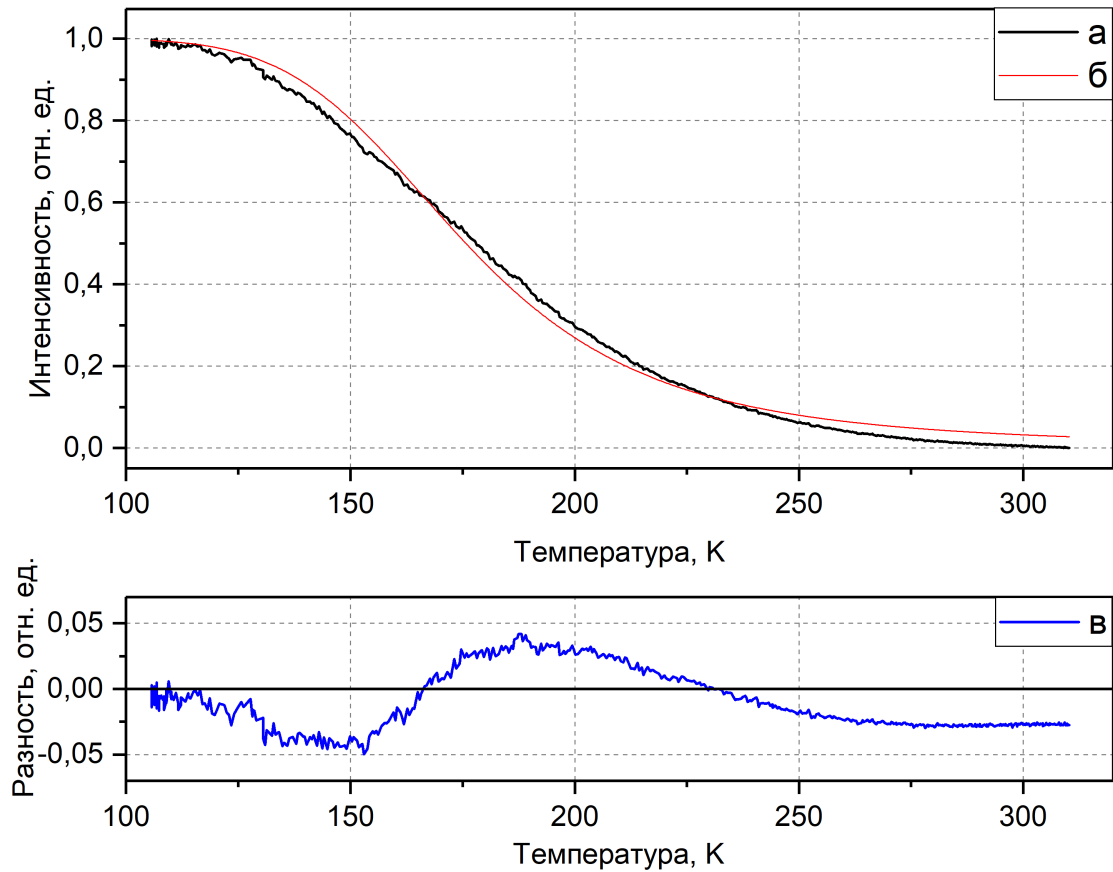


Рисунок 3.5 — Температурная зависимость свечения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (а), подгоночная кривая (б), разность между экспериментальными данными и подгоночной кривой (в)

Таблица 4 — 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

Сильная температурная зависимость объясняется фонон-стимулированными процессами тушения люминесценции. Из литературы известно [71], что ионы Pr^{3+} в различных соединениях зачастую имеют очень небольшую энергию активации безызлучательной релаксации. Критический радиус взаимодействия для ионов Pr^{3+} в $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ имеет величину порядка 28 Å [71], а в $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ наименьшее расстояние между РЗИ составляет 6,6 Å. В дополнение к этому, при больших концентрациях появляется эффективный канал нерезонансной, фонон-стимулированной кросс-релаксации [72]. На рисунке 3.6 показаны одни из возможных путей кросс-релаксации двух

ионов празеодима, которые разменивают энергию возбужденного состояния на безызлучательные переходы. В работах [73; 74] показаны схемы процессов кросс-релаксации, вычислены теоретические значения энергии уровней и несоответствия в энергетических зазорах в возможных процессах обмена энергией между возбужденным и невозбужденным ионом. Величина несоответствия энергетических зазоров является энергией активации безызлучательного процесса, и зависит от степени воздействия кристаллического поля на уровни 4f - оболочки. В работе [74] рассматриваются несколько схем кросс-релаксации и приводятся теоретические значения энергии активации, которые лежат в диапазоне $50\text{-}1480\text{ см}^{-1}$, однако, авторы оценивают ошибку более чем в 100% из за учета мультиплетной структуры уровней. Хотя вычисленная в данной работе энергия активации и укладывается в приведенный выше диапазон, ее значение не позволяет узнать по какой именно схеме происходит кросс-релаксация ионов.

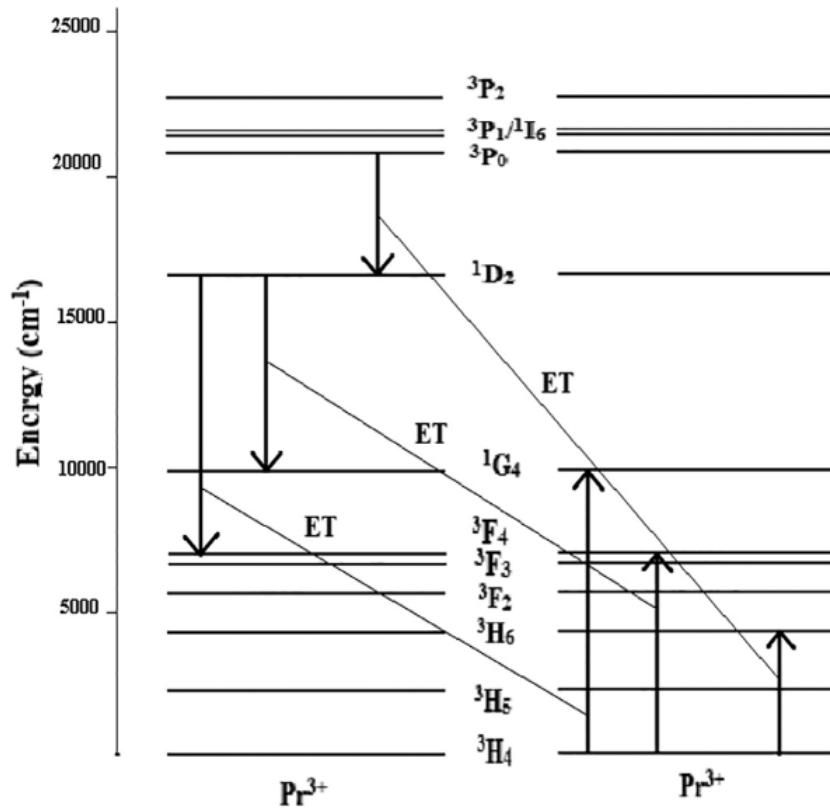


Рисунок 3.6 — Схемы кросс-релаксации ионов Pr^{3+} [71; 75]

3.3 Спектроскопические свойства $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Спектр поглощения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при комнатной температуре показан на рисунке 3.7. Он состоит из набора узких интенсивных полос, относящихся к $4f - 4f$ переходам Pr^{3+} из основного состояния $^3\text{H}_4$, а также, широкой полосы поглощения в области 300 нм.

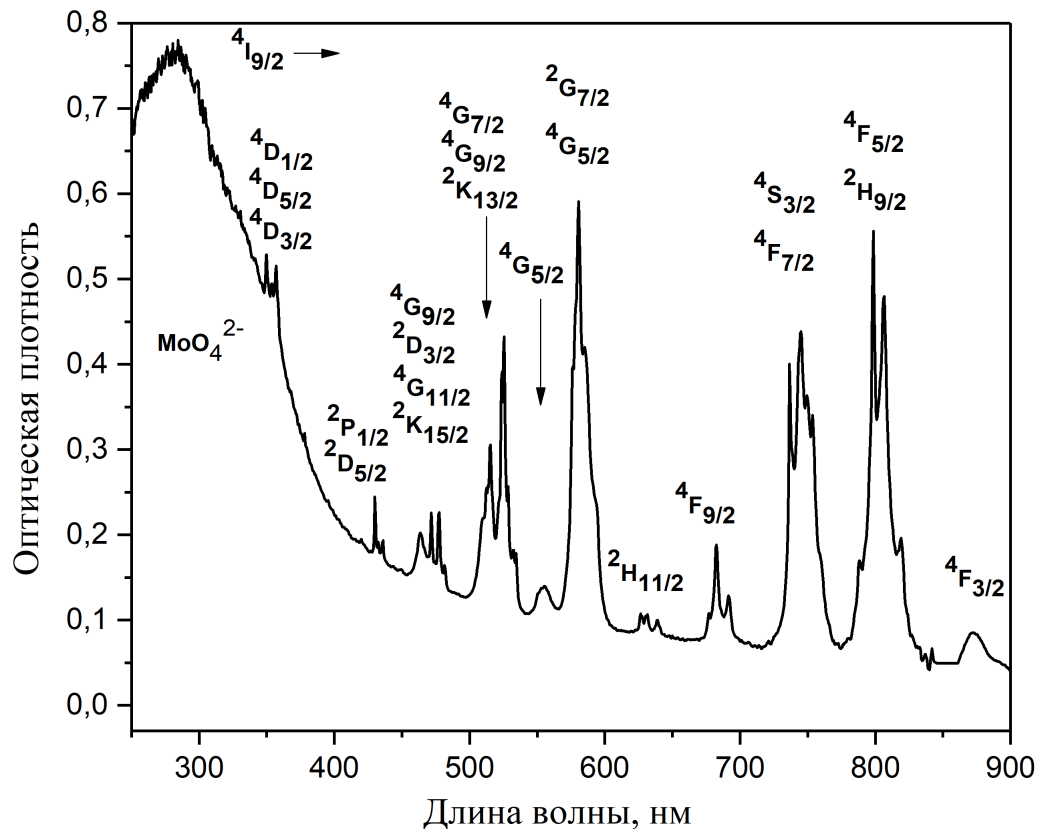


Рисунок 3.7 — Спектр поглощения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Спектры свечения и возбуждения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота показаны на рисунке 3.8. Спектр свечения состоит из интенсивных узких полос излучательных переходов трехвалентного иона неодима с уровня $^4F_{3/2}$ на уровни $^4I_{9/2}$ (880 нм) и $^4I_{11/2}$ (1060 нм). В спектре возбуждения виден набор перекрывающихся полос $4f - 4f$ переходов Nd^{3+} с основного состояния $^4I_{9/2}$ на вышележащие группы уровней 4G , 2G , 4P , 2P , 4F , 4S и 2H с различными значениями полного углового момента электрона.

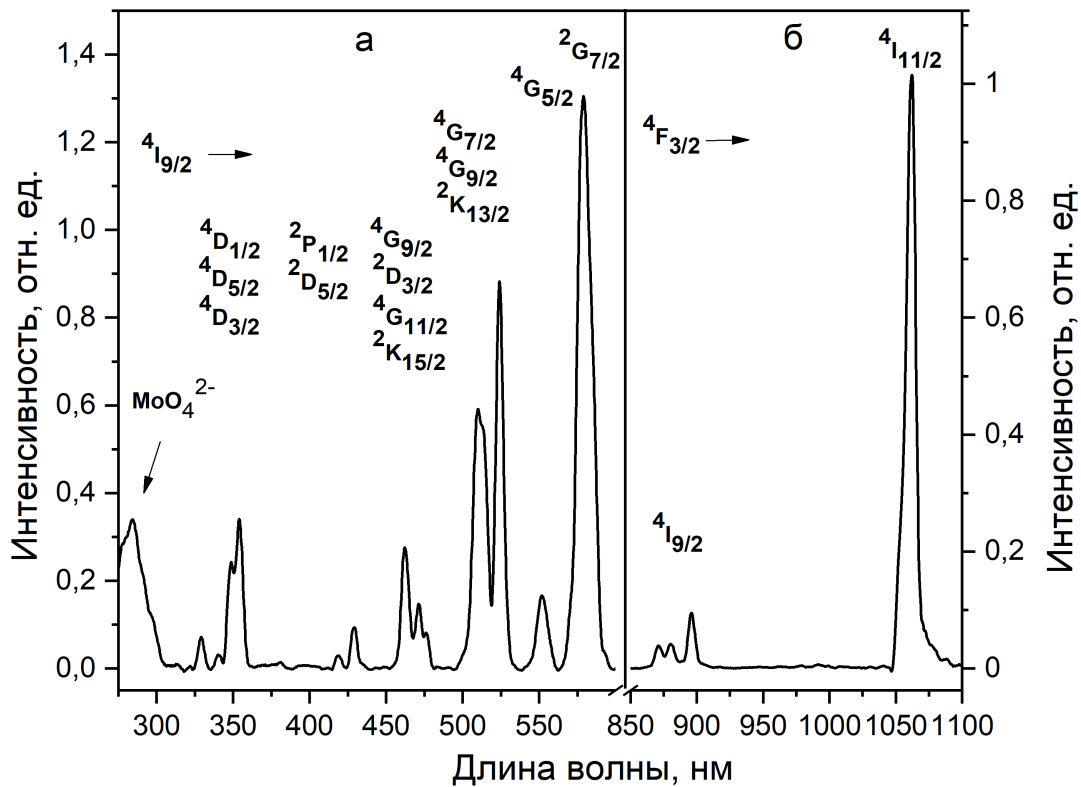


Рисунок 3.8 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

При нагревании образца происходит небольшое тепловое уширение линий в спектре свечения, но в диапазоне температур 77-300К интенсивность свечения практически не меняется. Ионы Nd^{3+} при больших концентрациях имеют канал многофононной кросс-релаксации [76; 77], он показан на рисунке 3.9. Такой процесс возможен при условии что разность максимальной энергии перехода ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ и минимальной энергии перехода ${}^4\text{I}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ другого иона должна быть не больше энергии тепловых фононов. Это условие зачастую выполняется вплоть до очень низких температур. В данном случае, в интервале температур 77-298 К не происходит значительного изменения в интенсивности свечения, что можно связать с тем что канал кросс-релаксации в данном интервале температур полностью насыщен и люминесценция эффективно тушится [78].

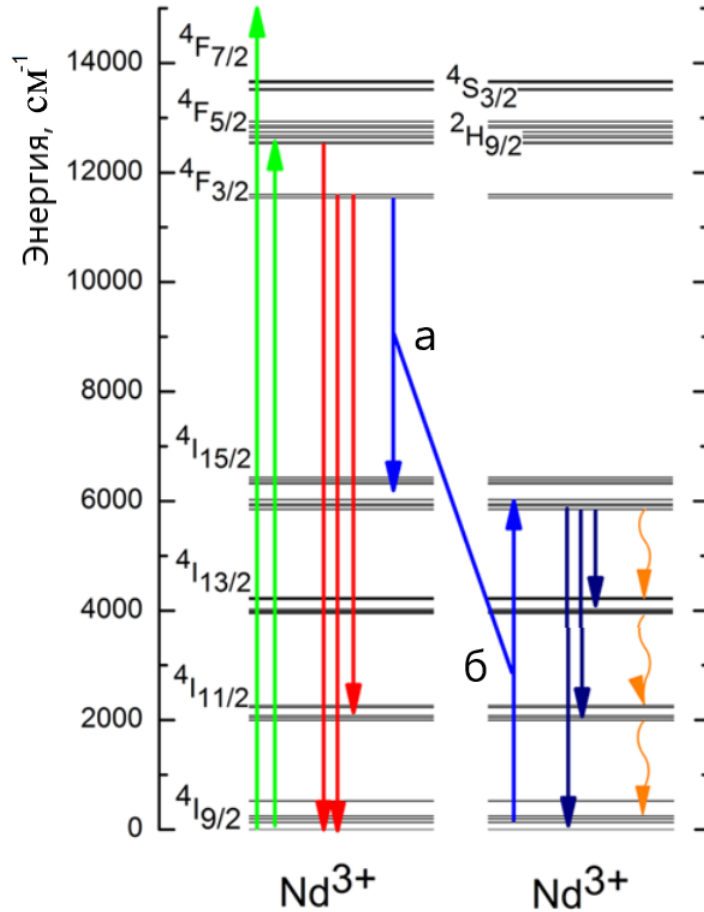


Рисунок 3.9 — Схема кросс-релаксации ионов Nd³⁺

3.4 Спектроскопические свойства Tb₂Zr₃(MoO₄)₉

Спектр поглощения Tb₂Zr₃(MoO₄)₉ приведен на рисунке 3.10, он состоит из широкой полосы поглощения в ультрафиолетовой области и одного узкого пика с низкой интенсивностью, относящегося к 4f – 4f переходу из основного состояния ионов тербия: ⁷F₆ в нижнее возбужденное состояние ⁵D₄. Для переходов Tb³⁺ характерна низкая сила осциллятора, вследствие большинство полос внутрицентровых переходов в спектре поглощения не видны относительно других полос поглощения.

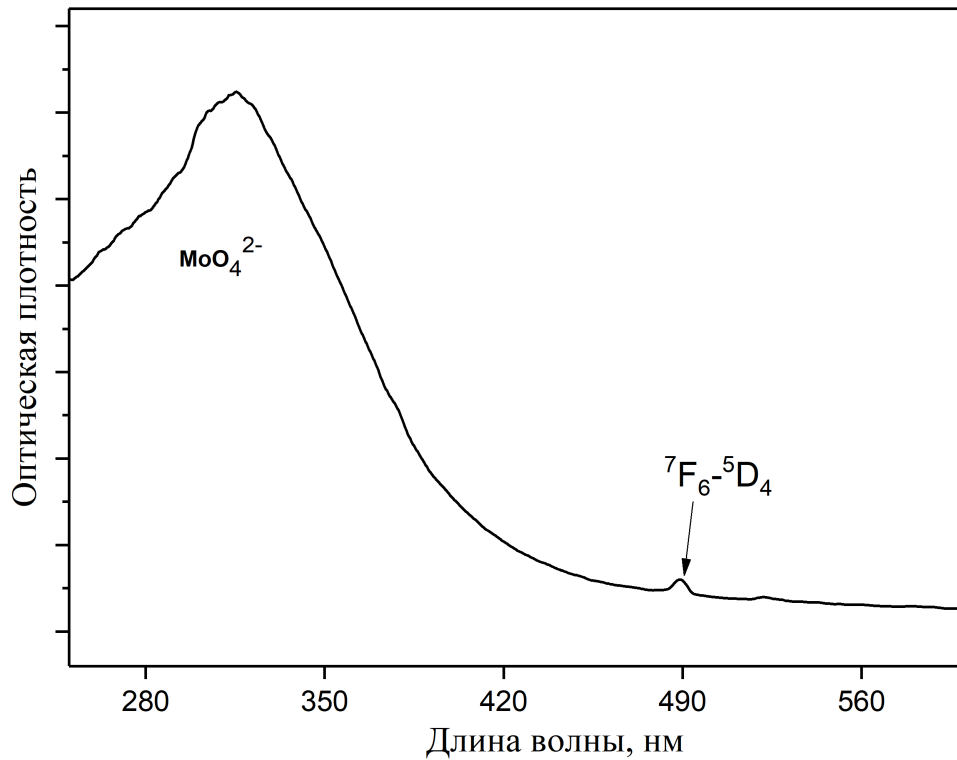


Рисунок 3.10 — Спектр поглощения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

На рисунке 3.11 приведены спектры возбуждения и люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. В области 480-680 нм наблюдаются интенсивные узкие полосы свечения - это характерно для переходов Tb^{3+} с уровня D_4 на нижние уровни ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3; 4; 5$). В спектре возбуждения наблюдаются переходы из основного состояния ${}^7\text{F}_6$. При возбуждении в $4f - 4f$ полосах наибольшая интенсивность люминесценции достигается при длине волны возбуждения 380 нм (переход ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_3$). В области 300 нм наблюдается широкая интенсивная полоса возбуждения. Семь узких линий в спектре свечения относятся к переходам Tb^{3+} - ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_6$ (490 нм), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ (543 нм), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_4$ (582 нм), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_3$ (618 нм), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_2$ (644 нм), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_1$ (663 нм) и ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_0$ (673 нм). Наиболее интенсивная линия, достигающая пика при 543 нм, обеспечивает зеленый цвет люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

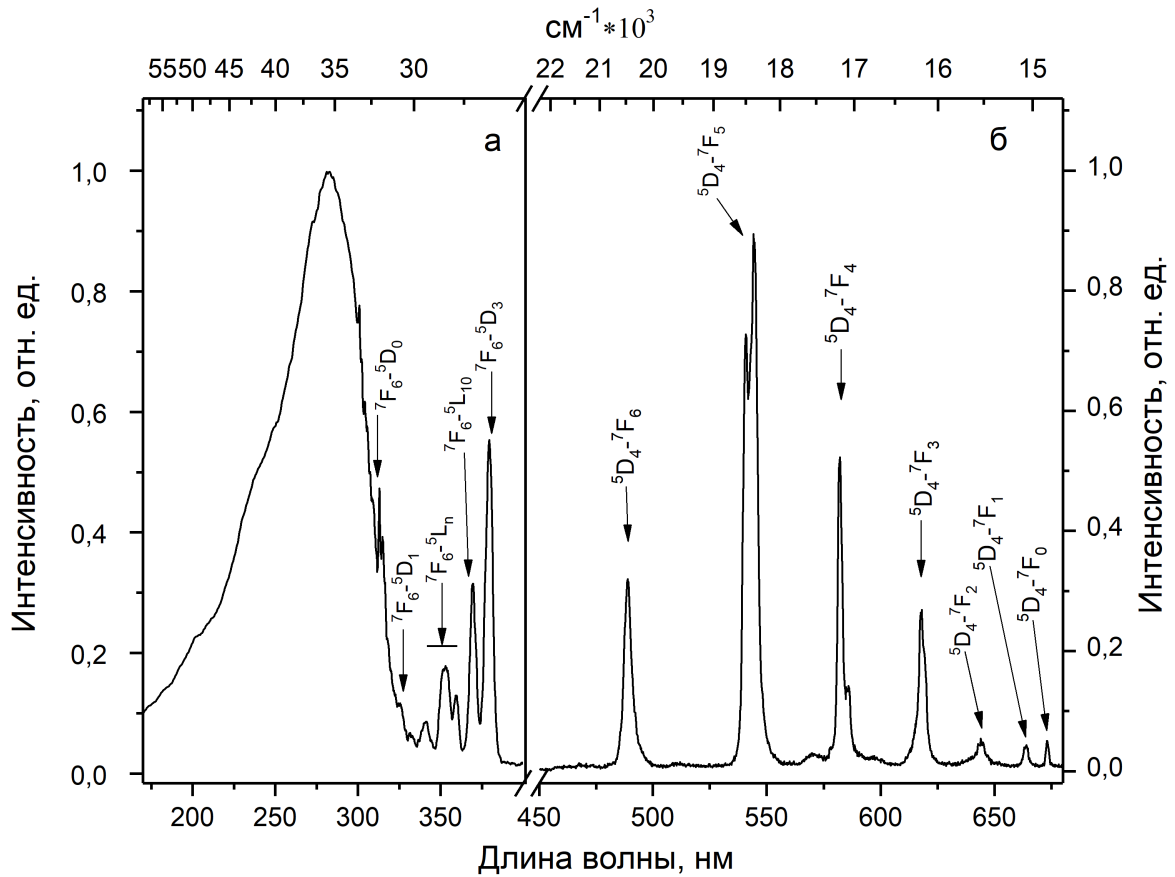


Рисунок 3.11 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

В приложении Г приведена таблица измеренных времен затухания люминесценции при 297 К и 77 К для разных переходов возбуждения и свечения.

3.5 Спектроскопические свойства $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

В $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ полосы поглощения 4f оболочки Eu^{3+} локализируются в области длинноволнового края поглощения кристаллической матрицы и представляют собой переходы из основного состояния ${}^7\text{F}_0$ на вышележащие возбужденные уровни. Также, в спектре есть переходы с уровня ${}^7\text{F}_1$, что говорит о термическом заселении данного уровня вследствие малого энергетического зазора между ним и основным состоянием Eu^{3+} .

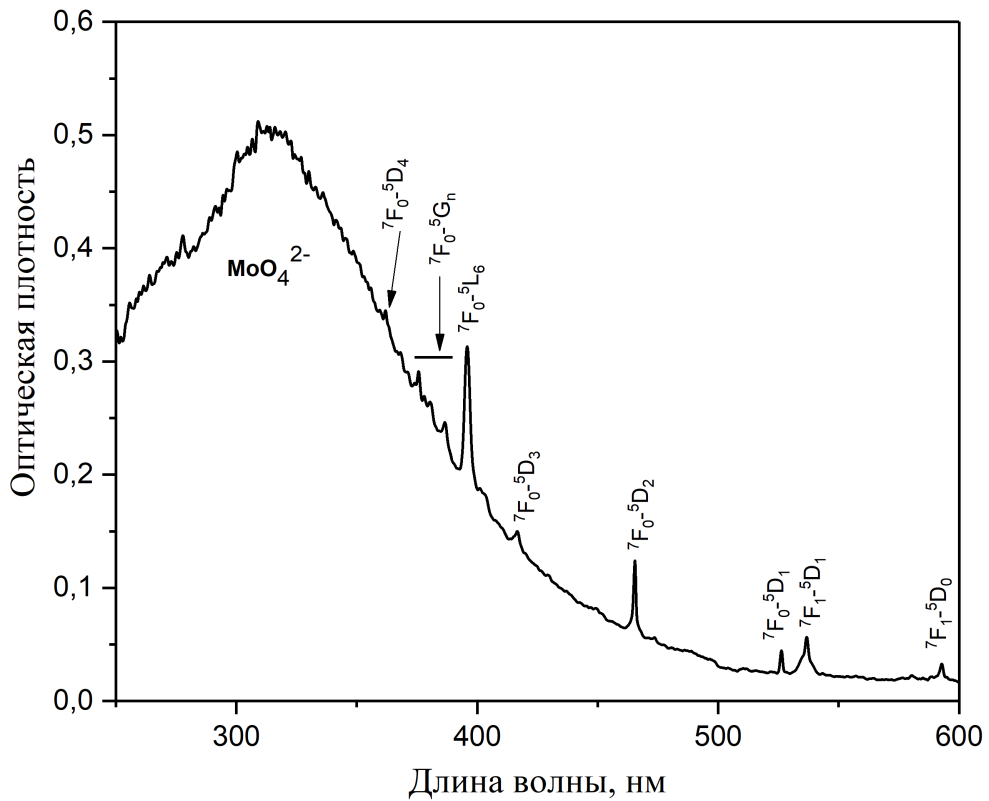


Рисунок 3.12 — Спектр поглощения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Спектр люминесценции $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 3.13) состоит из набора тонких полос с длинами волн 591, 615, 651 и 691 нм, соответствующих переходам ${}^5D_0 - {}^7F_1$, ${}^5D_0 - {}^7F_2$, ${}^5D_0 - {}^7F_3$, ${}^5D_0 - {}^7F_4$ ионов Eu^{3+} . Также, в спектре присутствуют низкоинтенсивные полосы, относящиеся к запрещенным переходам с уровня 5D_1 ионов Eu^{3+} , с длинами волн 536, 556, 583 и 620 нм, соответствующих переходам ${}^5D_1 - {}^7F_1$, ${}^5D_1 - {}^7F_2$, ${}^5D_1 - {}^7F_3$, ${}^5D_1 - {}^7F_4$. Это связано с процессом многофононной релаксации Eu^{3+} [79—81].

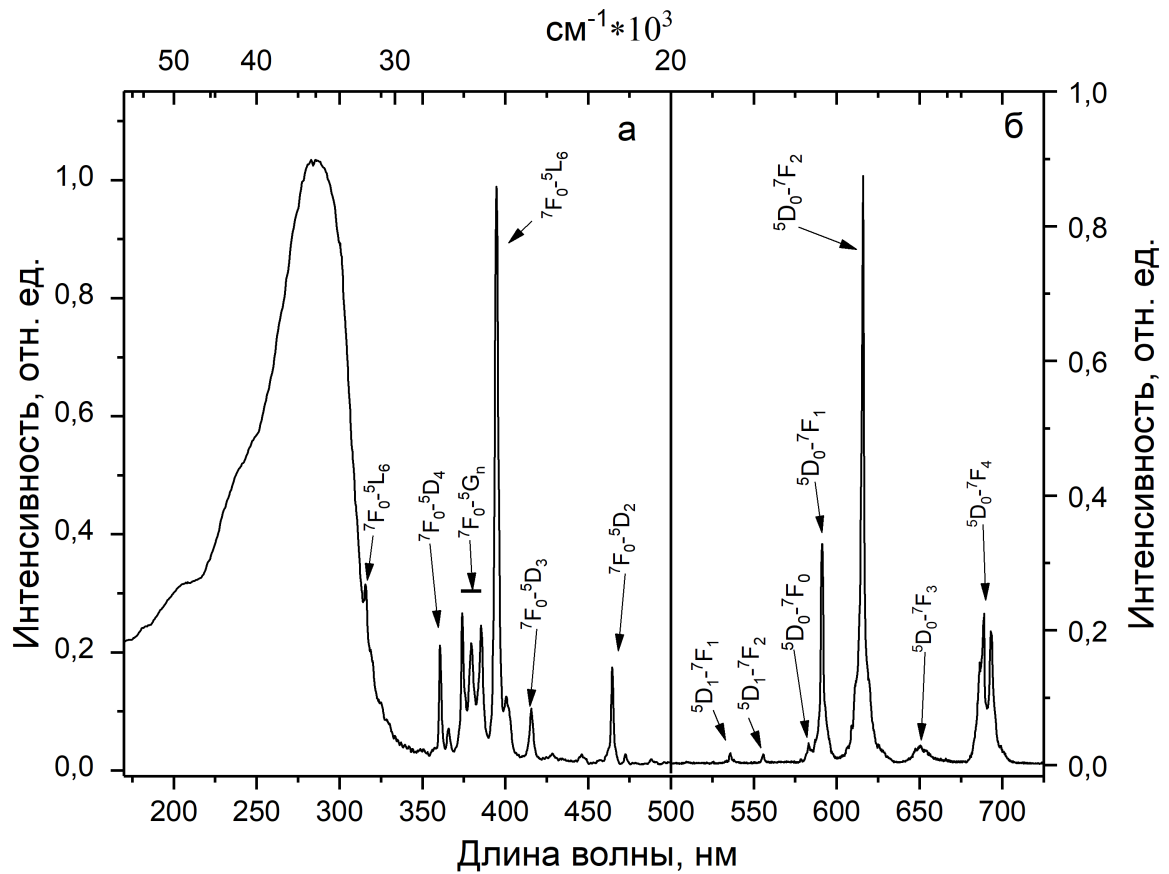


Рисунок 3.13 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота

При повышении температуры в ионах Eu^{3+} происходит температурное заселение уровня $7F_1$, в спектре возбуждения Eu^{3+} (рис. 3.14) есть несколько переходов с уровня $7F_1$ на верхние возбужденные уровни энергии. При охлаждении заселение этого уровня уменьшается, что отражается на интенсивности линий.

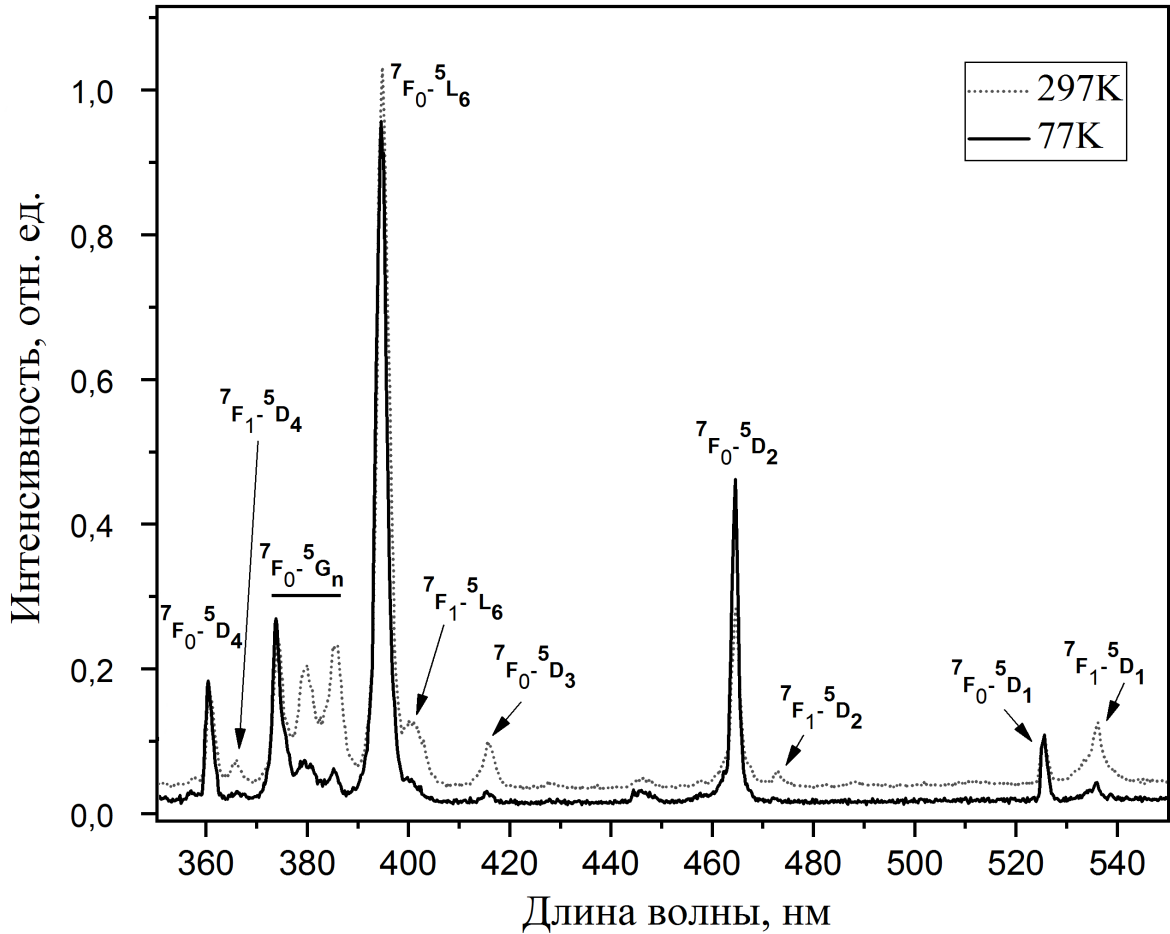


Рисунок 3.14 — Спектры возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре 297 и 77 К

Излучение Eu^{3+} чувствительно к локальной симметрии кристаллического окружения. В работе [82] описали переходы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) для разных неэквивалентных окружений Eu^{3+} (Приложение В). Наличие полосы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ при 583 нм может быть обусловлено только нецентросимметричным окружением европия, так как этот переход разрешен только в полях симметрии без центра инверсии [83]. Магнитный дипольный переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ относительно разрешен правилами отбора, его интенсивность возрастает в центросимметричных полях. ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ является вынужденным электрическим дипольным переходом, чрезвычайно чувствительным к локальной симметрии кристаллического поля. Для вычисления степени асимметричности поля вокруг РЗИ ввели понятие коэффициента асимметрии (R), который равен отношению интенсивностей (I) двух

переходов (формула 3.1).

$$R = \frac{I(^5D_0 - ^7F_2)}{I(^5D_0 - ^7F_1)}, \quad (3.1)$$

Далее следуют переходы $^5D_0 - ^7F_3$ и $^5D_0 - ^7F_4$, которые обычно менее интенсивны. По спектру свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота оказалось, что переходы расщепляются как в таблице 5.

Таблица 5 — Расщепление электронных переходов Eu^{3+}

7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
1	2	2	3	5

Таким образом, в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ионы Eu^{3+} находятся в нецентросимметричном тетрагональном поле, точечная группа C_4 с коэффициентом асимметрии равным 2,6[84]. Анализ времени затухания показал, что среднее время затухания люминесценции при комнатной температуре составляет 400 мкс и аппроксимируется по моноэкспоненциальному закону (Приложение Д). В связи с близким атомным радиусом и эквивалентной электронной конфигурацией внешних оболочек ионов Tb^{3+} предполагается, что та-же самая группа симметрии окружения РЗИ характерна и для других рассмотренных ранее молибдатов. Более подробный анализ расщепления термов кристаллическим полем будет дан в главе 5.1

3.6 Расчет параметров Джадда-Офельта по спектру люминесценции Eu^{3+}

Для расчета параметров Джадда-Офельта использовался спектр свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, измеренный при температуре 7,7К с высоким разрешением, и скорректированный на чувствительность спектрометра. Из спектра было вычтено значение базовой линии. Для $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и других молибдатов из этой серии показатель преломления неизвестен, анализ литературы показал, что большинство монокристаллических молибдатов различного состава имеют схожие показатели преломления: 1,8-2 в области 500-800 нм. Для оценки

погрешности вычисления производились со следующими значениями показателя преломления: 1,8; 1,9; 2. Коэффициенты ветвления люминесценции (β) определены как отношение интегральной интенсивности перехода к интегральной интенсивности всего спектра, равной 4,2. В таблице 6 показаны значения интегральных интенсивностей (J_λ), барицентров и коэффициенты ветвления основных переходов.

Таблица 6 — Интегральные значения интенсивностей, барицентры основных переходов и коэффициенты ветвления

Переход	J_λ	барицентр перехода (см^{-1})	β
$^5D_0 - ^7F_1$	0,62	16920	0,15
$^5D_0 - ^7F_2$	1,59	16244	0,38
$^5D_0 - ^7F_4$	1,56	14478	0,37

Расчет параметров Джадда-Офеля производился по формуле 1.4. Вероятности переходов рассчитаны по формуле 1.5. Расчитанные данные для двух переходов представлены в таблице 7, где n - показатель преломления, Ω - параметры Джадда-Офеля, A_{rad} - вероятность излучательного перехода, τ_{calc} и τ_{meas} вычисленное и измеренное время жизни в возбужденном состоянии, η - вычисленная квантовая эффективность. Для перехода $^5D_0 - ^7F_6$ расчет не производился, поскольку полос, характерных для данного перехода в спектре не наблюдалось.

Таблица 7 — Результаты расчета параметров Джадда-Офеля

Переход	n	$\Omega, (\text{см}^2) * 10^{-20}$	$A_{\text{rad}}, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\text{calc}}, \text{мс}$	$\tau_{\text{meas}}, \text{мс}$	$\eta, \%$
$^5D_0 - ^7F_2$	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
$^5D_0 - ^7F_4$	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

В таблице представлены рассчитанные по формуле 1.6 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, как это

показано в формуле 1.6. Для каждого перехода по формуле 1.7 рассчитана теоретическая квантовая эффективность, для переходов ${}^5D_0 - {}^7F_2$ и ${}^5D_0 - {}^7F_4$, которая лежит в диапазоне 7,7-10,9%. Небольшой квантовый выход объясняется большим вкладом безызлучательных процессов, преимущественно - концентрационным тушением.

Коэффициенты ветвления важны с точки зрения оценки материала как потенциальной лазерной среды. Так, если значение β для конкретного перехода составляет больше 50%, то он, теоретически, может быть использован как лазерный переход. В данном случае ни один из переходов не имеет коэффициента ветвления больше 50%. Это является однозначным признаком того что $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ или молибдаты лантана-европия не могут быть использованы 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. Ограничение связано с полем локальной симметрии вокруг РЗИ, в котором нельзя получить выделенный переход внутри 4f оболочки с коэффициентом ветвления больше 50%.

3.7 Выводы к главе 3

В связи с тем, что положение пика широкой полосы поглощения и возбуждения слабо зависит от РЗИ, то можно сделать вывод что эта полоса обусловлена межзонным возбуждением кристаллической матрицы и не относится к переходам 5d-4f. Наличие аналогичных по положению полос в спектрах возбуждения говорит о том что после поглощения происходит перенос возбуждения с лигандов на РЗИ. Основываясь на этом, а также, на литературных данных для аналогичных соединений, можно сделать вывод что широкие полосы поглощения и возбуждения в данных материалах обусловлены межзонными переходами $\text{O}^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$ с последующей безызлучательной релаксацией на верхние возбужденные уровни РЗИ [65; 85–88]. Эффективность такого возбуждения относительно внутрицентрального возбуждения РЗИ различна для Pr, Nd, Eu и Tb. Это может объясняться различной силой осциллятора 4f переходов РЗИ, что хорошо видно по спектрам поглощения. Интенсивность по-

глощения внутрицентровых переходов ионов тербия и европия очень слаба по отношению к межзонным переходам, тогда как внутрицентровое возбуждение празеодима и неодима существенно больше за счет большой силы осциллятора. С другой стороны, эффективность передачи возбуждения от матрицы кристалла к РЗИ может зависеть от положения 4f уровней РЗИ относительно зоны проводимости. По расщеплению термов Eu^{3+} в спектре свечения удалось определить, что РЗИ расположены в поле тетрагональной сингонии без центра инверсии (C_4). Ионы РЗИ в изученных соединениях являются составной частью кристаллической решетки и имеют значительные концентрации. При среднем параметре элементарной ячейки $9,8 \text{ \AA}$ неизбежны электронные взаимодействия между РЗИ. Так, для $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ найдена сильная температурная зависимость интенсивности свечения на участке температур 110-230 К, что объясняется наличием характерного для ионов Pr^{3+} механизма кросс-релаксации. Расчет параметров Джадда-Офельта показал, что в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ присутствует сильное концентрационное тушение, квантовая эффективность люминесценции составила 11% от теоретически ожидаемой.

Глава 4. Люминесценция европий-тербиевых молибдатов

4.1 Спектроскопические свойства молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

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. 4.1 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+} .

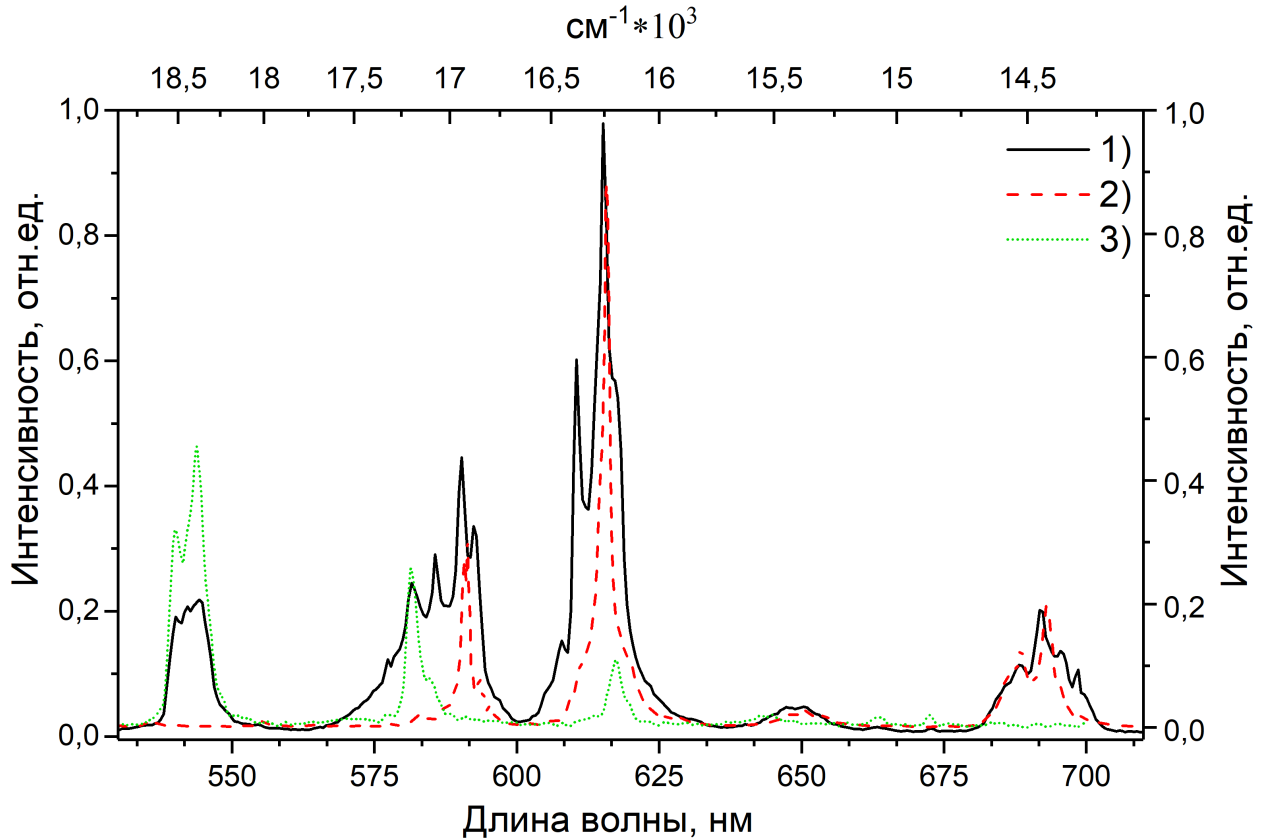


Рисунок 4.1 — Спектры свечения $(\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (1), $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (2), $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (3)

На рисунке 4.2 представлены спектры возбуждения и люминесценции соединений $(\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $(\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $(\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Спектры возбуждения регистрировались в полосе

излучения 616 нм. Эта полоса представляет собой смесь полос: $^5D_4 - ^7F_3$ тербия и $^5D_0 - ^7F_2$ европия. Широкая полоса в спектре возбуждения, связанная с переходами внутри комплекса Мо – О, не меняет своей формы и положения при различных концентрациях редкоземельных ионов.

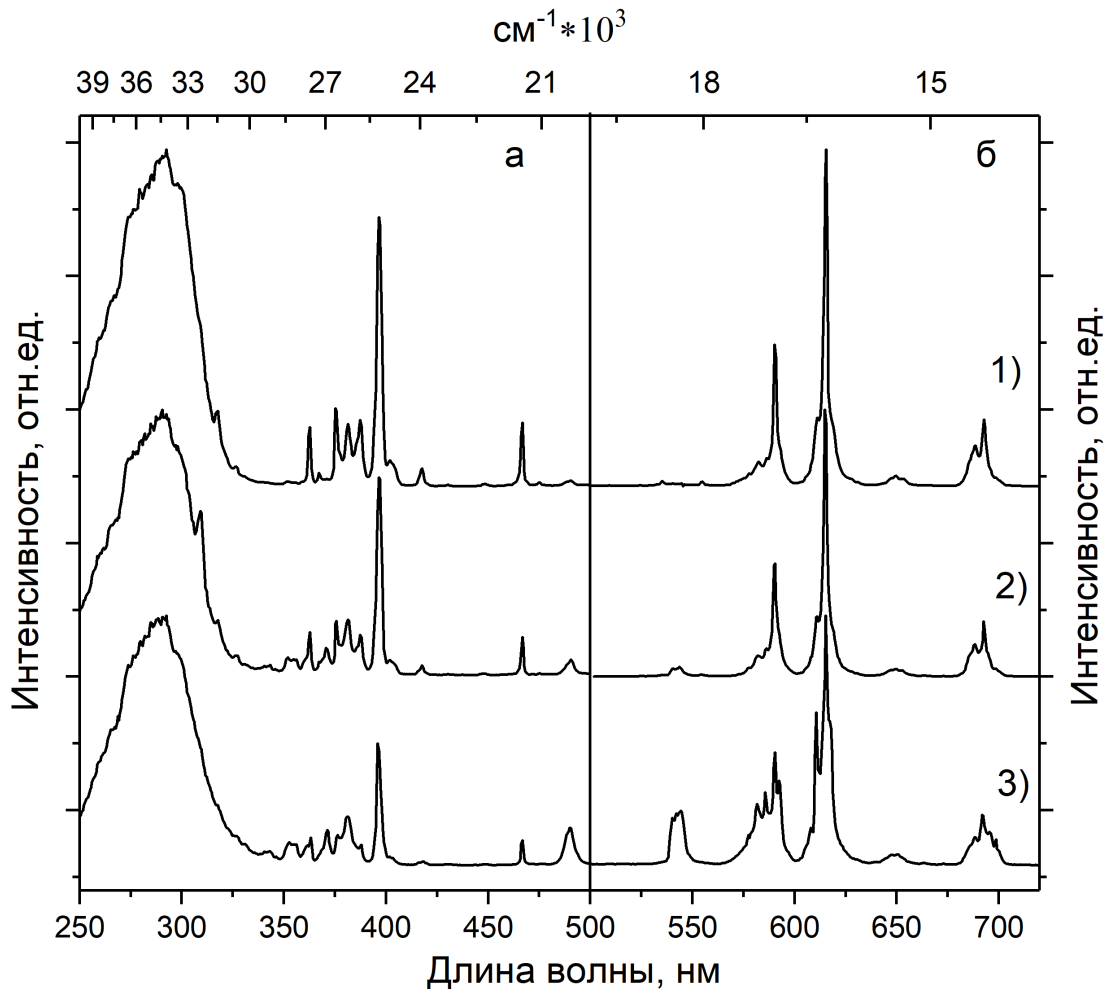


Рисунок 4.2 — Спектры возбуждения (а) и свечения (б) $(Eu_{0.9}Tb_{0.1})Zr_3(MoO_4)_9$ (1), $(Eu_{0.5}Tb_{0.5})Zr_3(MoO_4)_9$ (2) и $(Eu_{0.1}Tb_{0.9})Zr_3(MoO_4)_9$ (3)

Соотношение между интегральной интенсивностью полос $4f^n - 4f^n$ и полосы Мо-О для разных концентраций редкоземельных ионов в спектрах возбуждения остается неизменным. В спектрах люминесценции отношение интенсивностей полос тербия и европия меняются с изменением концентрации ионов. На рисунке 4.3 показаны спектры возбуждения и свечения

$(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ в полосах, характерных для ионов Tb^{3+} , а вертикальные линии показывают положение основных термов Eu^{3+} . Наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения соответствует переходу $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$ (490 нм) ионов Tb^{3+} ; также, присутствуют полосы возбуждения характерные для ионов Eu^{3+} .

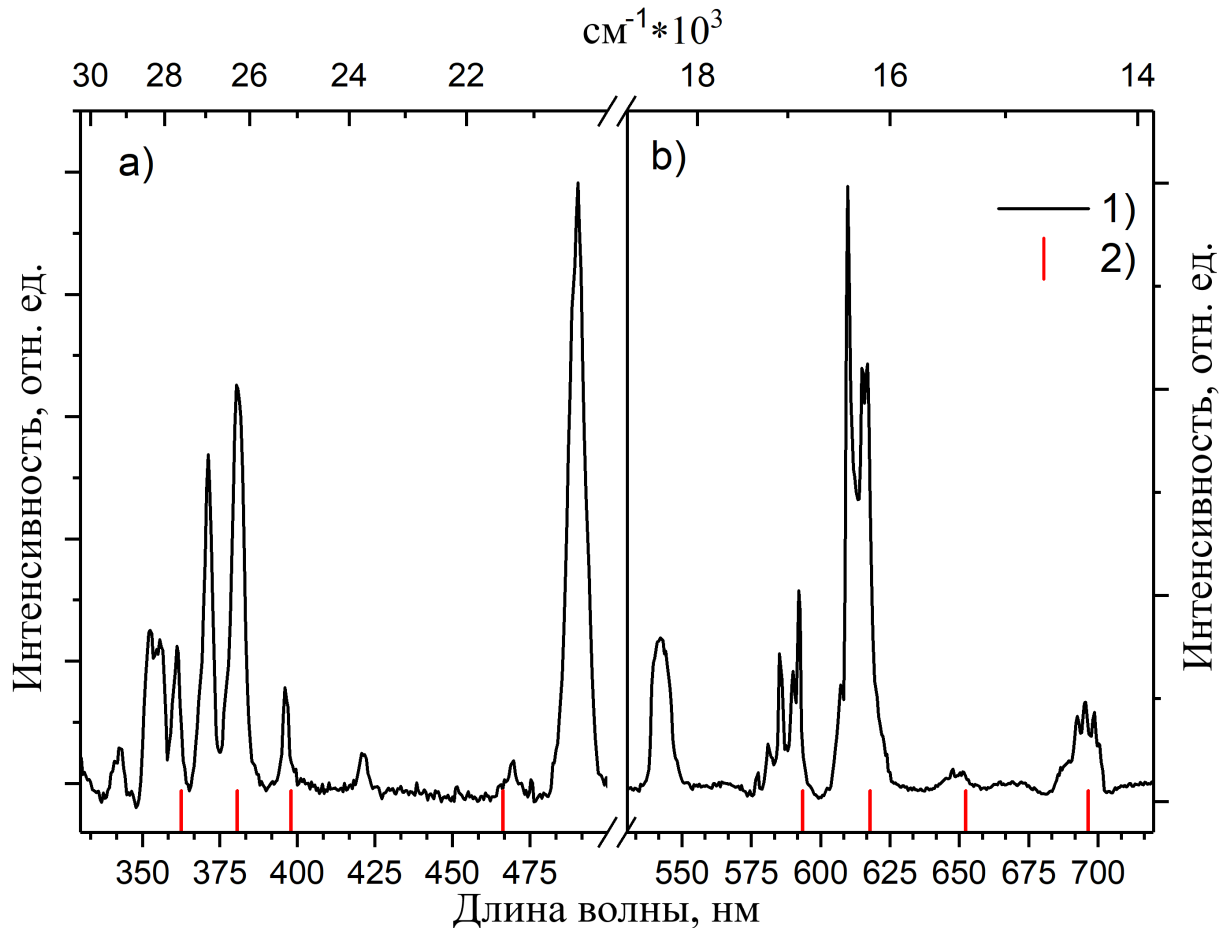


Рисунок 4.3 — Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (1) при возбуждении 490 нм и регистрации 543 нм соответственно, вертикальными полосами показаны длины волн основных переходов Eu^{3+} (2)

Разрешены основные переходы Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 - ^5\text{L}_6$ (395 нм), $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$ (464 нм). Остальные полосы в спектре возбуждения обусловлены смесью полос европия и тербия, где более интенсивными являются полосы возбуждения Tb^{3+} . В спектре люминесценции наиболее интенсивными являются полосы европия $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$. Они не разрешаются отдельно от полос тербия, но из положения пиков можно сделать вывод, что основной вклад в люминес-

ценцию $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ дает $4f^6 - 4f^6$ свечение Eu^{3+} . Из полос Tb^{3+} только переход ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ (543 нм) разрешается отдельно от полос европия.

4.2 Процессы переноса энергии в европий-тербиевых молибдатах

Из рисунка 4.3 видно, что при внутрицентровом возбуждении ионов Tb^{3+} на нижний возбужденный уровень ${}^5\text{D}_4$ происходит возбуждение люминесценции Eu^{3+} . Исходя из этого, можно определить механизм переноса энергии. На рисунке 4.4 изображены спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при длине волны регистрации 615 нм и спектр свечения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении 380 нм. Спектры разнесены по оси ординат для лучшего восприятия информации. Из рисунка видно, что основное возбужденное состояние ионов Tb^{3+} ${}^5\text{D}_4$ (переход ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_6$) не перекрывается с переходами Eu^{3+} в возбужденное состояние. Ближайшие возбужденные состояние ионов Eu^{3+} это ${}^5\text{D}_1$ и ${}^5\text{D}_0$. Переход ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ отображен на рисунке только вертикальной полосой, так как его положение определено по спектру люминесценции. Возможные каналы безызлучательной релаксации показаны пунктирными стрелками. Первый канал - безызлучательная релаксация с уровня ${}^5\text{D}_4$ иона Tb^{3+} на уровень ${}^5\text{D}_1$ иона Eu^{3+} с разностью энергии в 1400 см^{-1} . Второй канал - безызлучательная релаксация с уровня ${}^5\text{D}_4$ иона Tb^{3+} на уровень ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} с разностью энергии в 3300 см^{-1} . Нужно отметить, что разность энергии 3300 см^{-1} соответствует энергетическому зазору между нижними энергетическими уровнями ${}^7\text{F}_6 - {}^7\text{F}_4$ иона Tb^{3+} . Исходя из этого, можно предположить, что при больших концентрациях Tb^{3+} процесс переноса энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} , возможно, сопровождается заселением уровня ${}^7\text{F}_4$ стороннего иона Tb^{3+} .

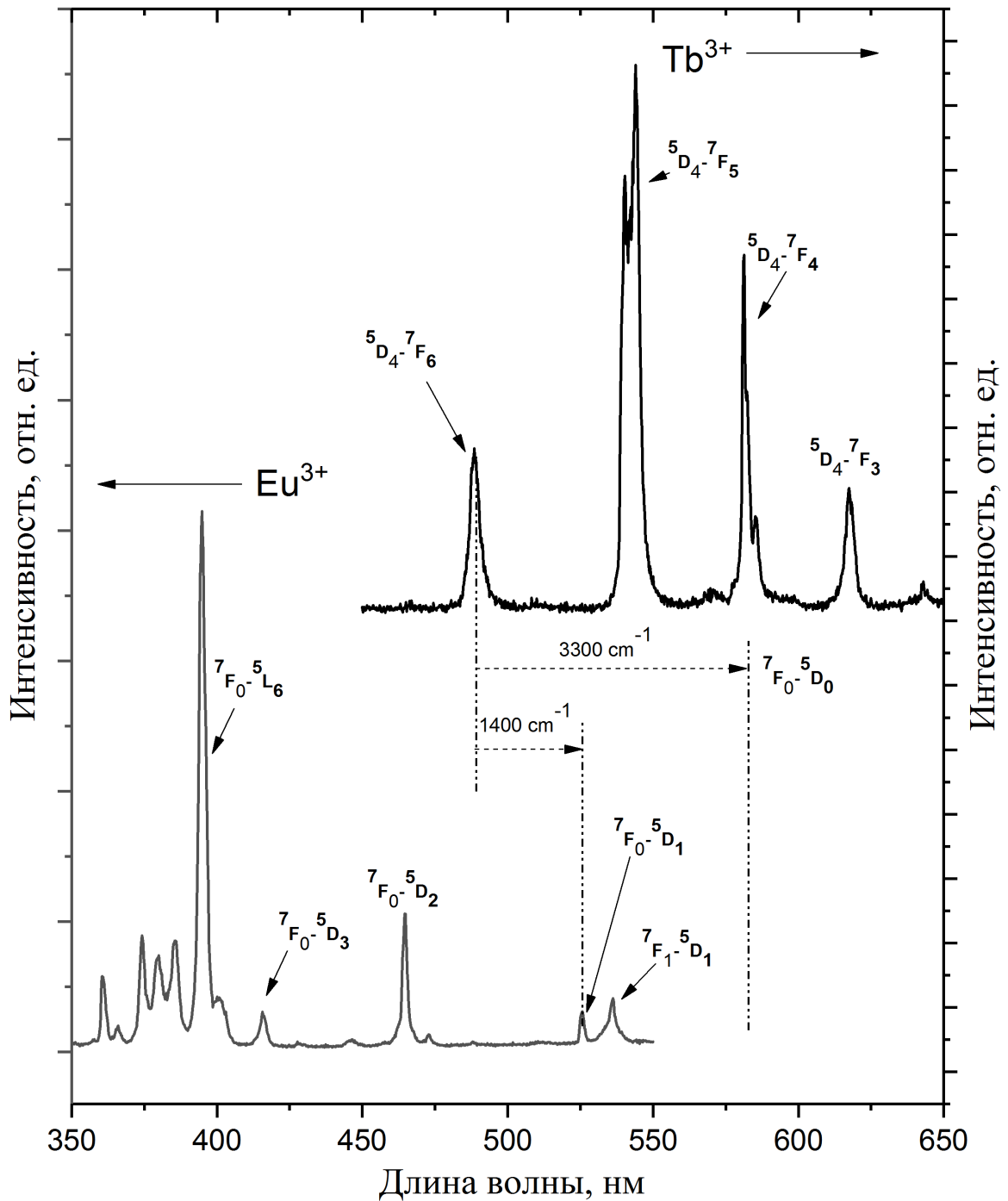


Рисунок 4.4 — Спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и спектр свечения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Рассмотрим обратный процесс, на рисунке 4.3 видно, что в спектре возбуждения Tb^{3+} появляются линии характерные для возбуждения ионов Eu^{3+} . Видны отдельно разрешенные, характерные только для ионов европия переходы ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ (464 нм) и ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ (395 нм). На рисунке 4.5 положения

возбужденных уровней европия (5D_2) и тербия (5D_4) соответствуют переходам из основного состояния в возбужденное, в случае европия, и из нижнего возбужденного в основное состояние, в случае тербия. Пунктирной стрелкой показано направление перехода и разность энергий в случае переноса возбуждения с Eu^{3+} на Tb^{3+} .

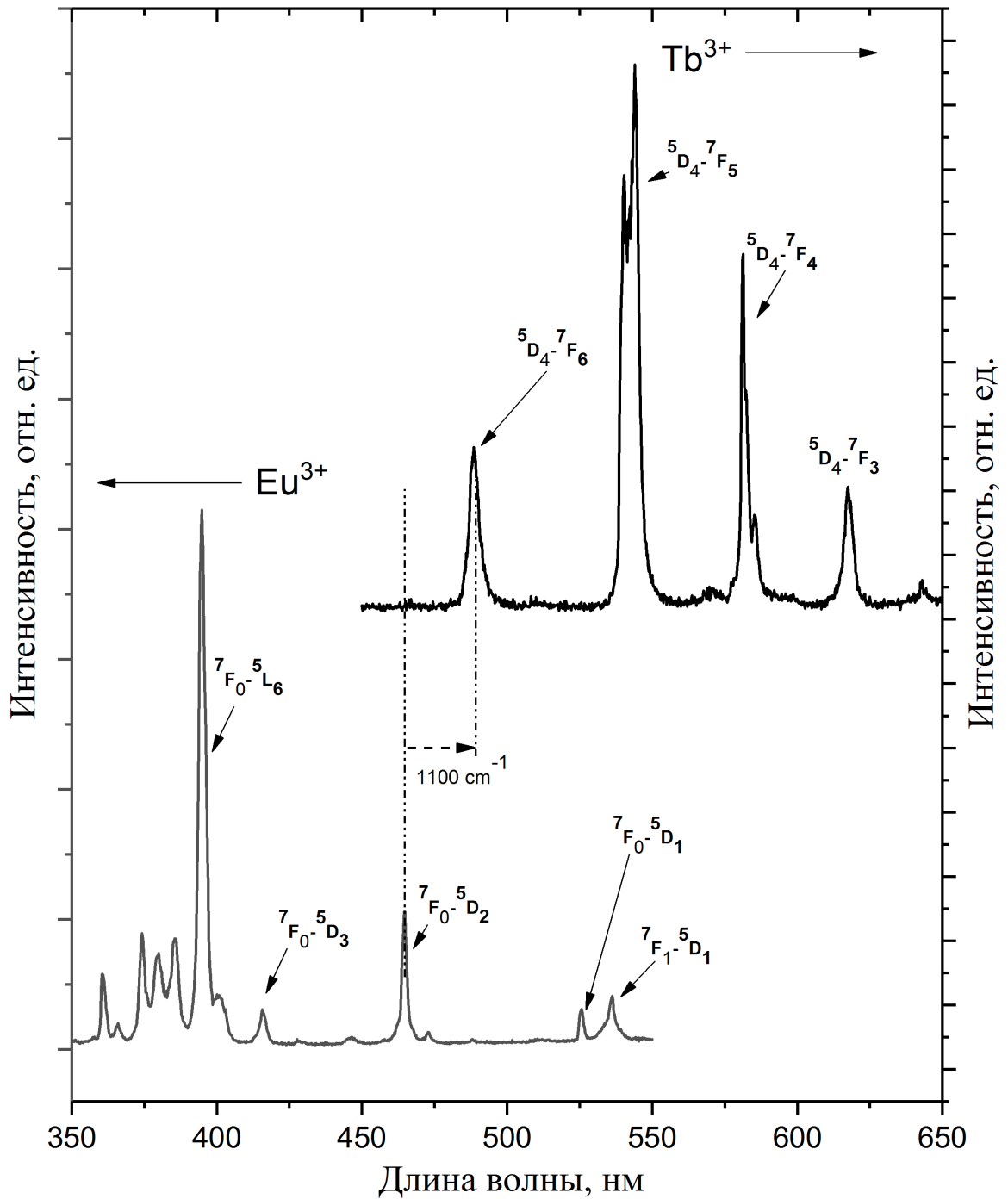


Рисунок 4.5 — Спектр возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и спектр свечения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

На рисунке 4.6 показаны возможные пути переноса энергии между ионами. Пунктирными стрелками показаны внутрицентровые безызлучательные переходы. Под номером 1 - безызлучательный переход с уровня $^5\text{D}_4$ иона Tb^{3+} на уровень $^5\text{D}_1$ 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.

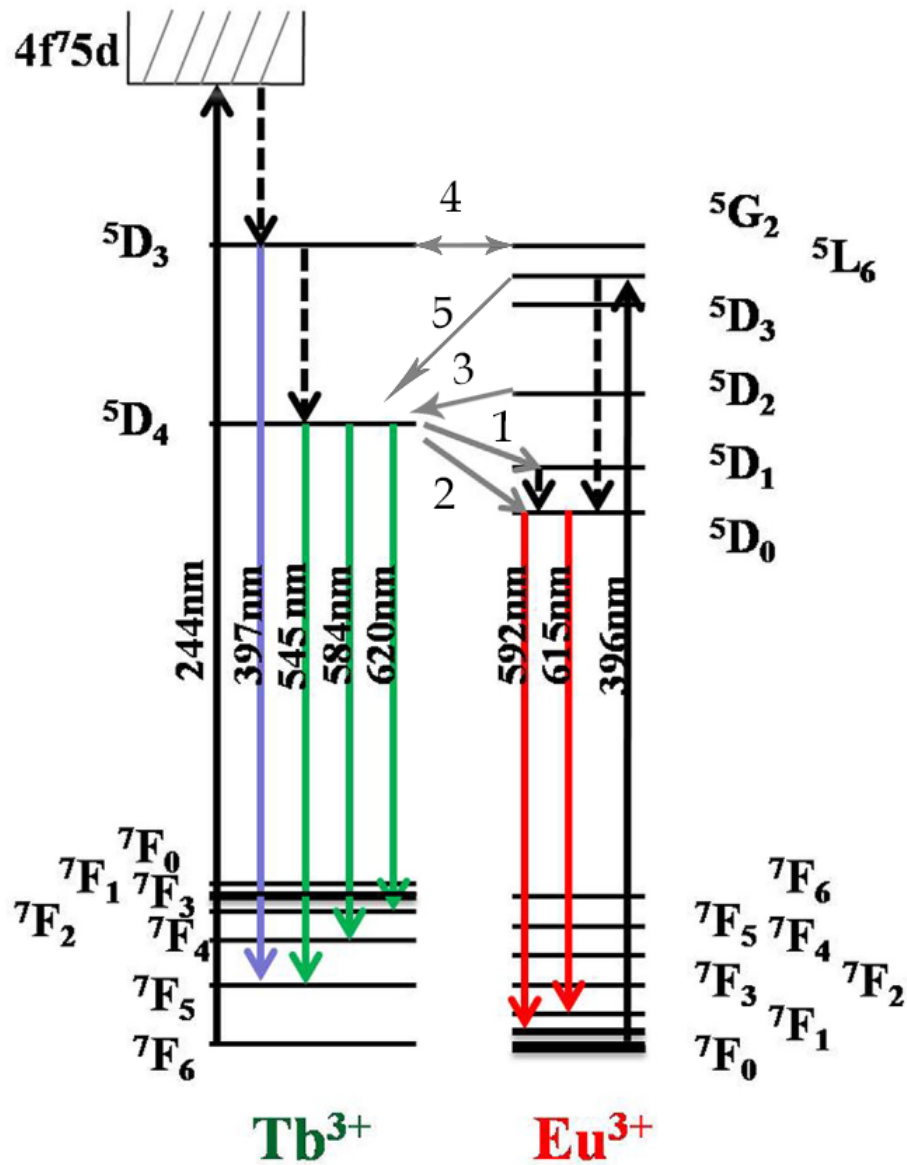


Рисунок 4.6 — Схема электронных переходов между Eu^{3+} и Tb^{3+}

Анализ времени затухания люминесценции европия при возбуждении в полосе 290 нм (O – Mo) и регистрации при 615 нм ($^5D_0 - ^7F_2$) приведен на рисунке 4.7. Затухание люминесценции аппроксимируется формулой 4.1, где I - интенсивность, t - время, τ - время затухания, A - безразмерный коэффициент.

Времена затухания европий-тербиевых молибдатов в полосе европия сведены в таблице 8. В таблице приведены погрешности подгонки и коэффициенты детерминации для оценки правильности подгоночной модели.

$$I = I_0 + Ae^{-(t-t_0)/\tau}; \quad (4.1)$$

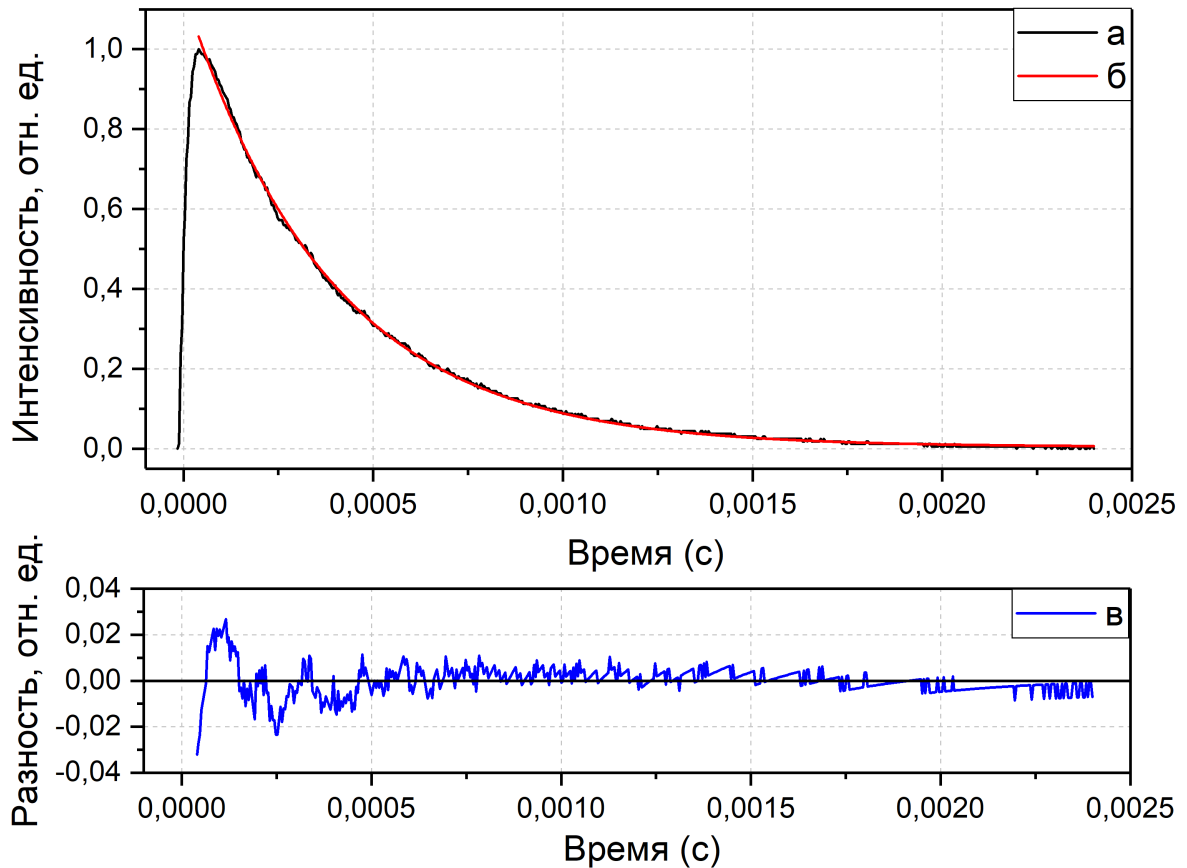


Рисунок 4.7 — Анализ времени затухания, где: а - Кривая затухания люминесценции $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении 290 нм и регистрации 615 нм, б - подгоночная кривая, в - разность между экспериментальными данными и подгоночной кривой

Кривая затухания люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 4.8), измерена при возбуждении 290 нм и в максимуме пика излучения 544 нм ($^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$). Времена затухания европий-тербиевых молибдатов в полосе тербия сведены в таблице 9.

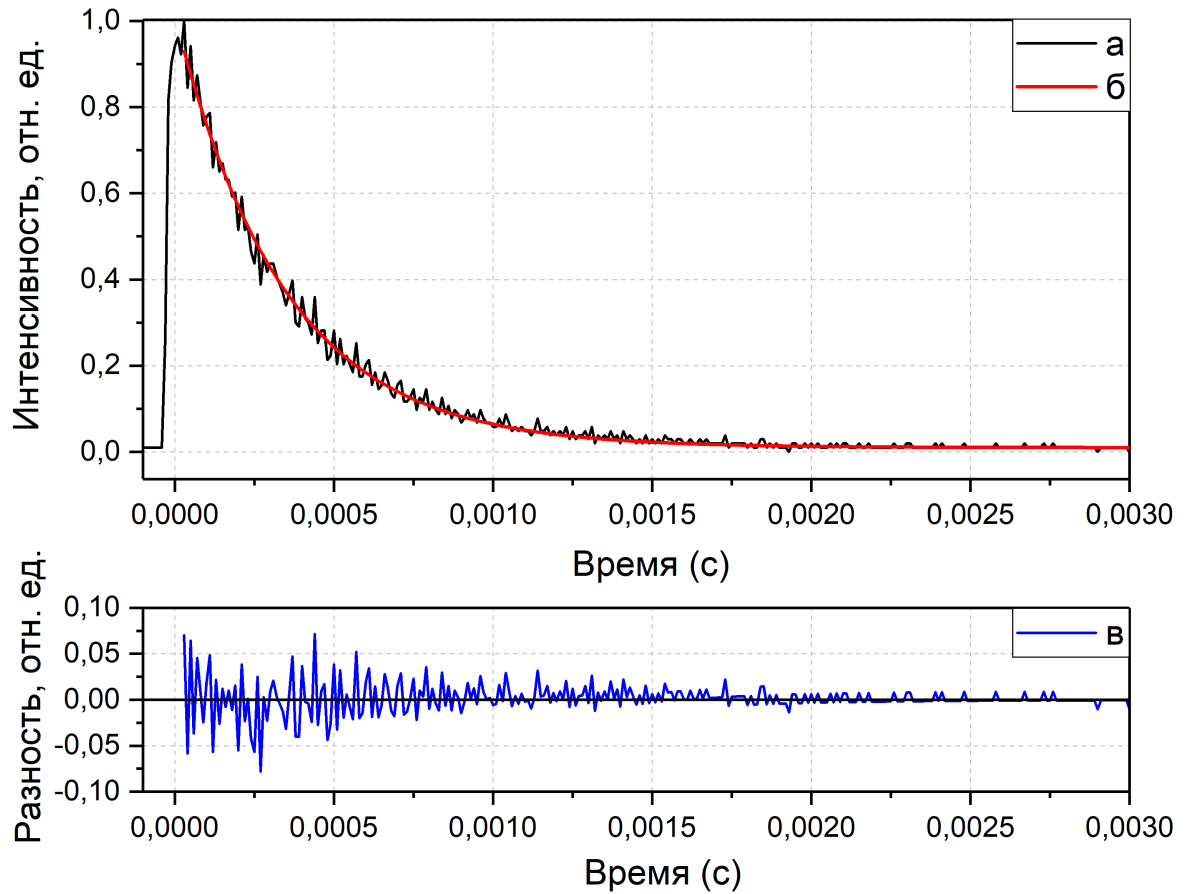


Рисунок 4.8 — Анализ времени затухания, где: а - Кривая затухания люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении 290 нм и регистрации 544 нм, б - подгоночная кривая, в - разность между подгоночной кривой и экспериментальными данными

Таблица 8 — Таблица времен затухания люминесценции в полосе европия при возбуждении 290 нм и регистрации 615 нм

Соединение	τ_1 , мс	τ_2 , мс	R^2
$\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	$0,383 \pm 0,001$	-	0,9993
$(\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	$0,342 \pm 0,003$	-	0,9929
$(\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	$0,495 \pm 0,025$	$1,35 \pm 0,097$	0,9949
$(\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9})\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$	$1,23 \pm 0,008$	-	0,996

Таблица 9 — Таблица времен затухания люминесценции в полосе тербия при возбуждении 290 нм и регистрации 544 нм

Соединение	τ_1 , мс	τ_2 , мс	R^2
$Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$	$0,409 \pm 0,001$	-	0,9994
$(Eu_{0.1}Tb_{0.9})Zr_3(MoO_4)_9$	$0,17 \pm 0,001$	-	0,9936
$(Eu_{0.5}Tb_{0.5})Zr_3(MoO_4)_9$	$0,009 \pm 0,001$	$0,097 \pm 0,002$	0,9894
$(Eu_{0.9}Tb_{0.1})Zr_3(MoO_4)_9$	$0,006 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,001$	0,9976

Анализ времен затухания показал, что с уменьшением концентрации ионов европия его время затухания увеличивается, это связано с возрастающим расстоянием между ионами данного типа, что, как следствие, приводит к уменьшению концентрационного тушения и увеличению времени жизни в метастабильном возбужденном состоянии. В полосе тербия наблюдается обратная картина: при уменьшении его концентрации время жизни в возбужденном состоянии уменьшается. В данном случае с ростом концентрации ионов-акцепторов возрастает вероятность передачи возбуждения от тербия к европию, что вызывает тушение люминесценции ионов Tb^{3+} .

4.3 Цвет люминесценции европий-тербиевых молибдатах

Одной из важнейших характеристик люминофоров является цвет люминесценции. Наиболее интересными с точки зрения практического применения являются люминофоры со сплошным спектром, которые применяются в белых светодиодах, а также, люминофоры с цветами, соответствующими спектральной чувствительности фоторецепторов человеческого глаза. Человек воспринимает цвет при помощи трех типов рецепторов: X (красный), Y (зелёный), Z (синий), для каждого из них известна кривая чувствительности. Соответственно, цвет для каждого рецептора будет восприниматься по-разному, а комбинируя цвета в разных пропорциях, можно добиться покрытия всего цветового пространства.

Для математического описания цвета люминесценции, с учетом особенностей восприятия человеческого глаза, можно воспользоваться цветовой

моделью CIE 1931. Чтобы найти вклад который будет давать каждый тип рецептора в общую картину (цветовые координаты), спектр люминесценции молибдатов корректировался на кривые чувствительности глаза. Затем вычислялись интегральные интенсивности ($I(X), I(Y), I(Z)$) всех трех спектров, а по формулам 4.2 найдены цветовые координаты. Можно заметить, что $x + y + z = 1$, поэтому для описания цвета достаточно двух координат и представления всех цветов на одной плоскости. Стоит отметить, что в данной модели не учитывается яркость, которая может играть существенную роль в восприятии цвета[89].

$$\begin{cases} x = \frac{I(X)}{I(X)+I(Y)+I(Z)}; \\ y = \frac{I(Y)}{I(X)+I(Y)+I(Z)}; \\ z = \frac{I(Z)}{I(X)+I(Y)+I(Z)}; \end{cases} \quad (4.2)$$

На рисунке 4.9 показана рассчитанная по спектрам люминесценции диаграмма цветности, а в таблице 10 сведены цветовые координаты точек, отмеченных на диаграмме. Следует отметить, что цвет свечения молибдатов с Eu^{3+} имеет близкие параметры для красного цвета к общим стандартам sRGB, HDTV, PAL/SECAM/NTSC[90]. В данной работе, помимо представления цвета люминесценции, диаграмма демонстрирует смещение цвета при изменении концентраций РЗИ в европий-тербиевых молибдатах. По диаграмме видно, что красное свечение европия наблюдается даже при более высокой концентрации тербия. И только молибдат состава $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ имеет зеленый цвет люминесценции.

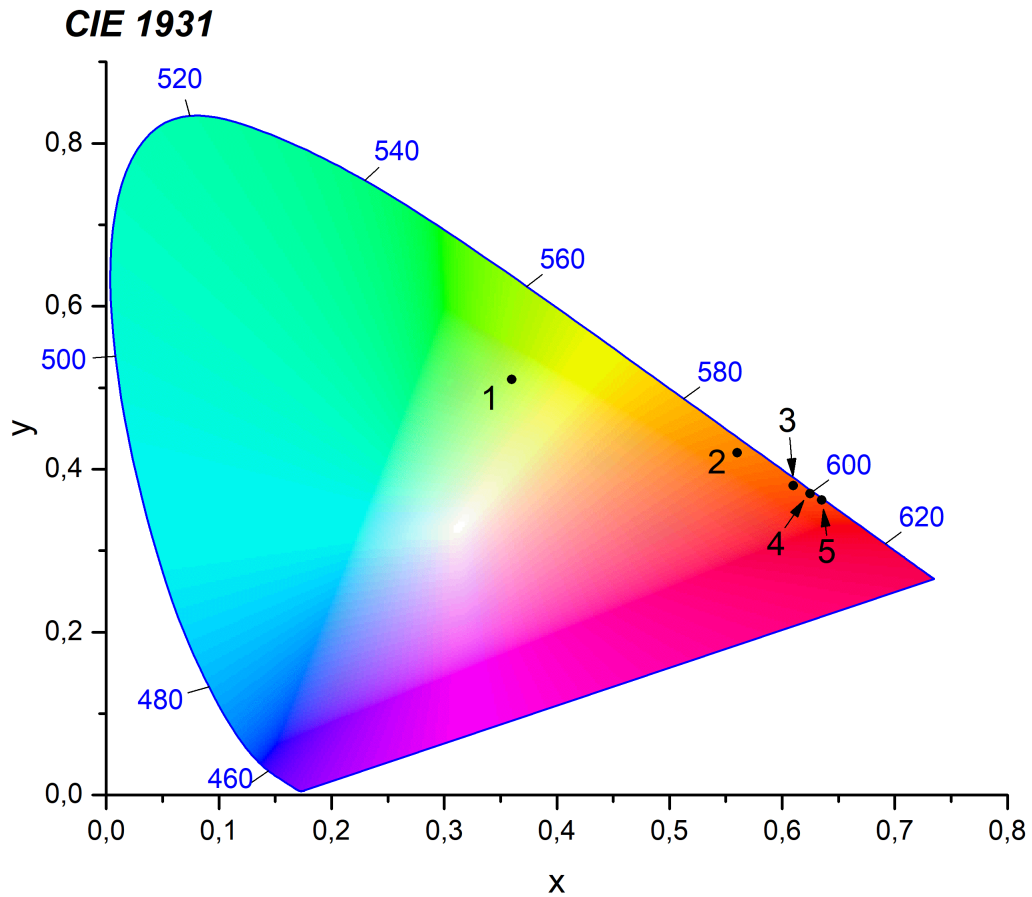


Рисунок 4.9 — Диаграмма цветности CIE 1931 и цветные координаты свечения образцов

Таблица 10 — Цветовые координаты люминесценции молибдатов в цветовом пространстве CIE 1931

Номер точки	Соединение	Цветовые координаты (x; y)
1	$Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$	(0,36; 0,51)
2	$(Eu_{0.1}Tb_{0.9})Zr_3(MoO_4)_9$	(0,56; 0,42)
3	$(Eu_{0.5}Tb_{0.5})Zr_3(MoO_4)_9$	(0,61; 0,38)
4	$(Eu_{0.9}Tb_{0.1})Zr_3(MoO_4)_9$	(0,62; 0,37)
5	$Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$	(0,63; 0,36)

4.4 Выводы к главе 4

В молибдатах тербия и европия найдено несколько каналов передачи возбуждения между разнотипными ионами. Такие явления наблюдаются не только для сложных тригональных и тетрагональных молибдатов и вольфраматов, но и для более простых соединений. 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 ионов Eu^{3+} на Tb^{3+} но интенсивность свечения показывает, что основными акцепторами и, следовательно, центрами свечения являются ионы Eu^{3+} .

Глава 5. Локальное окружение ионов Eu^{3+} в молибдатах

5.1 Гиперчувствительный переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ионов 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 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ (615 нм), у которого происходит сильное перераспределение интенсивностей между штарковскими компонентами при выполнении ряда условий, а именно: образец находится при температуре жидкого азота 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 5.1 показана аппроксимация полосы функциями Гаусса, выполненная в энергетических координатах. После аппроксимации единицы измерения были преобразованы обратно в нанометры.

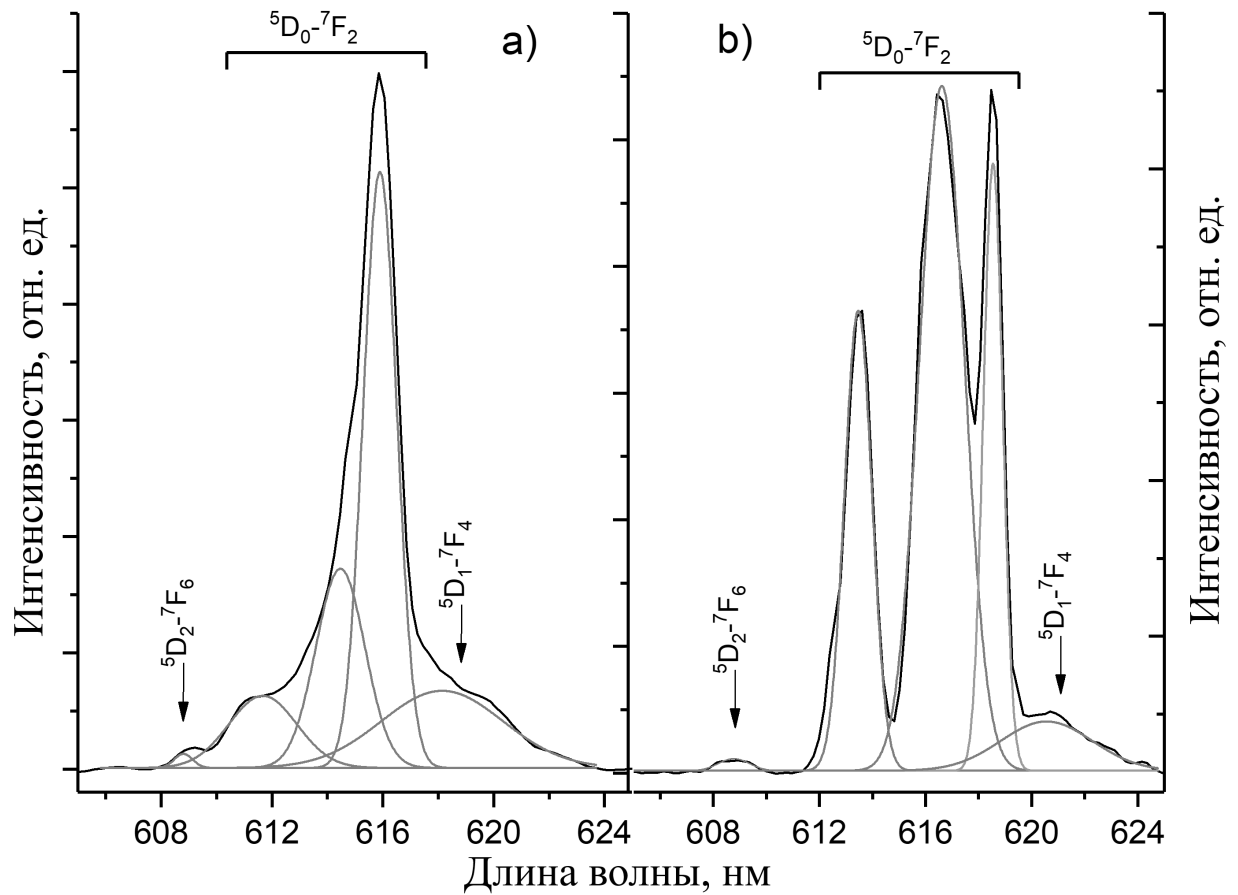


Рисунок 5.1 — Аппроксимация функциями Гаусса участка спектра с полосой ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (615 нм) при возбуждении в полосы ${}^7F_0 - {}^5L_6$ (395 нм) (а) и ${}^7F_0 - {}^5D_2$ (464 нм) (б) при температуре 77 К

При возбуждении в других $4f - 4f$ полосах Eu^{3+} , а также, в полосе возбуждения комплекса $\text{Mo} - \text{O}$ подобных явлений не наблюдается. Спектры люминесценции при различных длинах волн возбуждения и температурах приведены на рисунке 5.2.

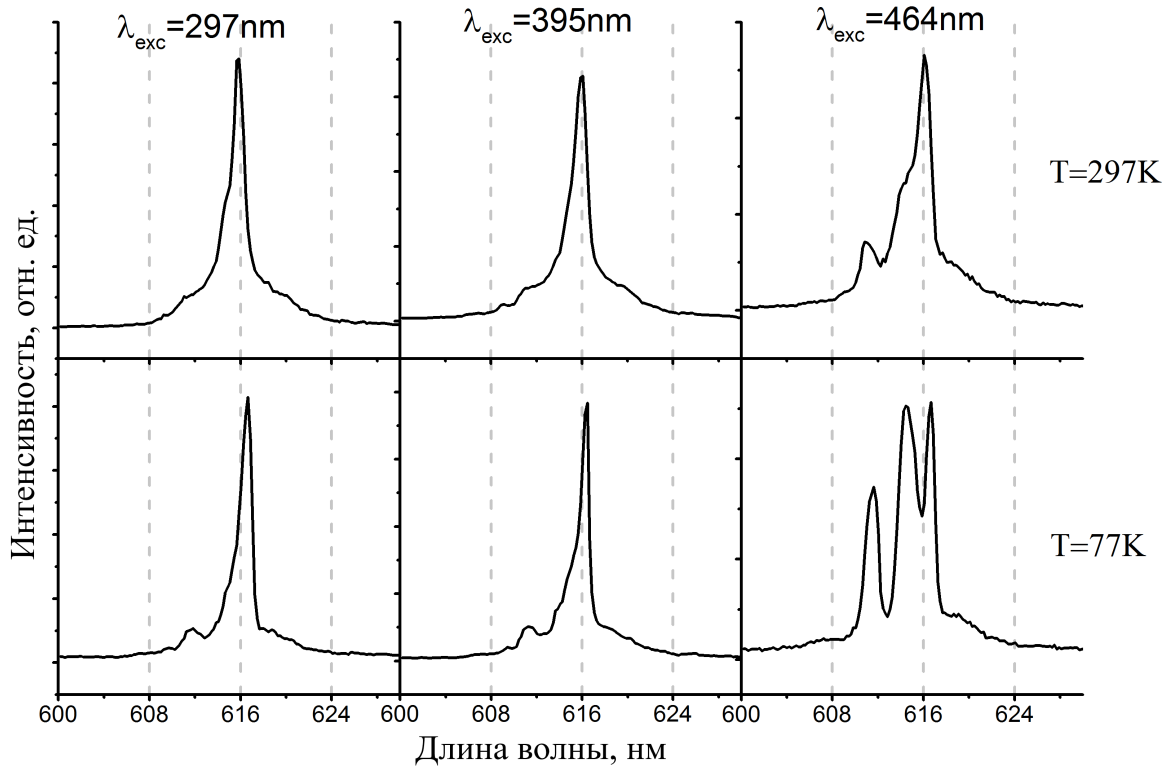


Рисунок 5.2 — Вид полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при различных длинах волн возбуждения и температурах

Переходы ${}^5D_2 - {}^7F_6$ (608 нм) и ${}^5D_1 - {}^7F_4$ (620 нм) имеют низкую интенсивность, и они разрешаются на спектре отдельно от полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Похожий эффект проявляется в молибдатах европия и тербия. Были изучены составы с различным соотношением редкоземельных ионов. Как было показано ранее, в данных материалах происходит значительный перенос возбуждения с тербия на европий. В таких молибдатах полосы люминесценции и возбуждения, в большинстве случаев, являются смесью полос Tb^{3+} и Eu^{3+} , при этом в полосе ${}^5D_0 - {}^7F_2$ мы можем выделить более длинноволновый переход ${}^5D_4 - {}^7F_3$, относящийся к иону Tb^{3+} .

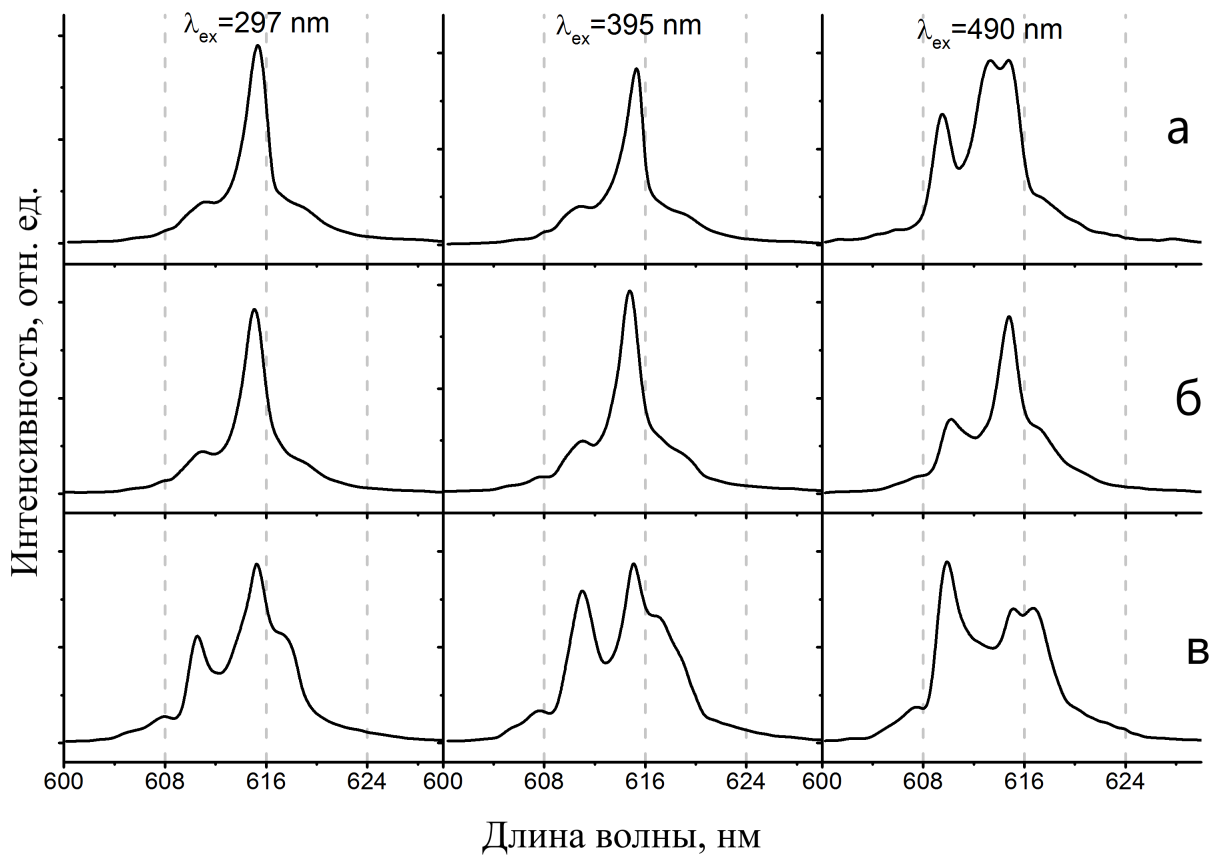


Рисунок 5.3 — Вид полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ при комнатной температуре в $(Eu_{0.9}Tb_{0.1})Zr_3(MoO_4)_9$ (а), $(Eu_{0.5}Tb_{0.5})Zr_3(MoO_4)_9$ (б) и $(Eu_{0.1}Tb_{0.9})Zr_3(MoO_4)_9$ (в) при различных длинах волн возбуждения

Обнаружено, что происходит изменение формы полосы европия ${}^5D_0 - {}^7F_2$ при переносе возбуждения с иона Tb^{3+} на Eu^{3+} . На рисунке 5.3 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.

Еще более сильное изменение полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ происходит при возбуждении ионов Tb^{3+} в полосу ${}^5D_4 - {}^7F_6$, не имеющую общих длин волн с полосами Eu^{3+} . Таким образом, происходит возбуждение только ионов Tb^{3+} , с последующим переносом возбуждения на ионы Eu^{3+} и люминесценцией. Как видно из рисунка 5.3, происходит перераспределение между компонентами полосы как в случае с $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$.

5.2 Два типа центров свечения в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

Изменения интенсивностей штарковских компонент полосы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ при различных условиях возбуждения можно объяснить существованием нескольких неэквивалентных оптических центров в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Для проверки этой теории были произведены измерения спектров возбуждения и свечения молибдатов при температуре 7,7К в режиме высокого разрешения (рисунок 5.4).

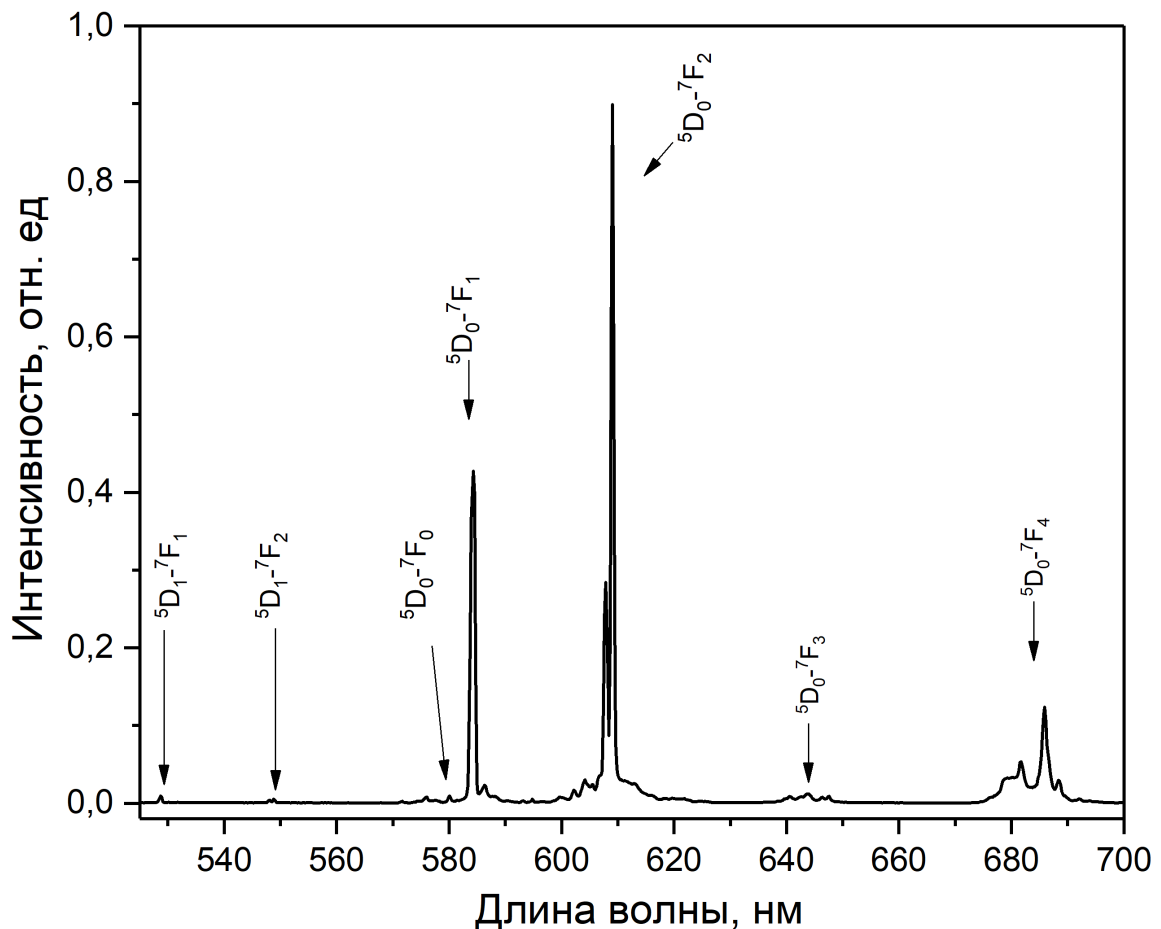


Рисунок 5.4 — Спектр свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре 7,7К и длине волны возбуждения 290 нм

Спектр свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при 7,7К имеет незначительные отличия от показанного в главе 3.5, при низкой температуре происходит лишь сужение линий из-за малого вклада электрон-фононного взаимодействия. Так, в спектрах свечения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рисунок 5.5) 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.

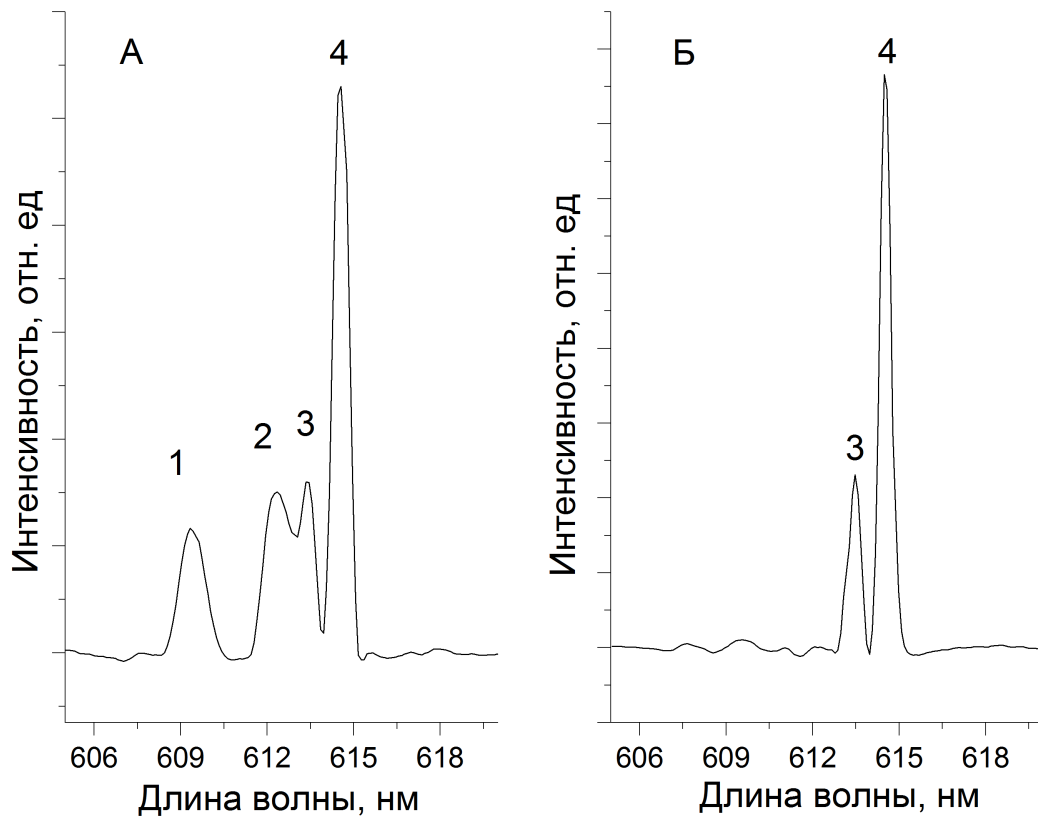


Рисунок 5.5 — Спектр полосы ${}^5D_0 - {}^7F_2$ в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении в переходы ${}^7F_0 - {}^5D_2$ (А) и ${}^7F_0 - {}^5L_6$ (Б)

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. При этом, полоса под номером 4 приобретает некоторое неоднородное уширение в длинноволновую область спектра. Предположим, что существуют два неэквивалентных типа центров свечения, которые отличаются положением и интенсивностью штарковских полос люминесценции гиперчувствительного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$, следовательно, спектры возбуждения этих центров должны отличаться друг от друга. Для упрощения изложения обозначим как тип «а» центры свечения, относящиеся к полосам 1 и 2, которые

наблюдаются в спектре свечения при возбуждении в полосу ${}^7F_0 - {}^5D_2$ (464 нм) при температурах ниже 100 К. Наиболее интенсивные полосы 3 и 4 которые имеют наибольшую интенсивность и наблюдаются в диапазоне температур 7,7-300 К отнесем к центрам типа «б». Так, центры типа «б» являются доминирующими в спектрах свечения, в то время как центры типа «а» наблюдаются только при соблюдении ряда условий, изложенных выше. Более подробную информацию об этих центрах свечения можно извлечь из спектров возбуждения, измеренных для каждого центра отдельно. Для селективной регистрации спектров каждого из центров свечения, щели приемного монохроматора были подобраны таким образом, чтобы в полосу регистрации попадала только одна штарковская компонента полосы. Спектры возбуждения для штарковских компонент 1 (центры типа «а») и 4 (центры типа «б»), измеренных при 7,7К показаны на рисунке 5.6.

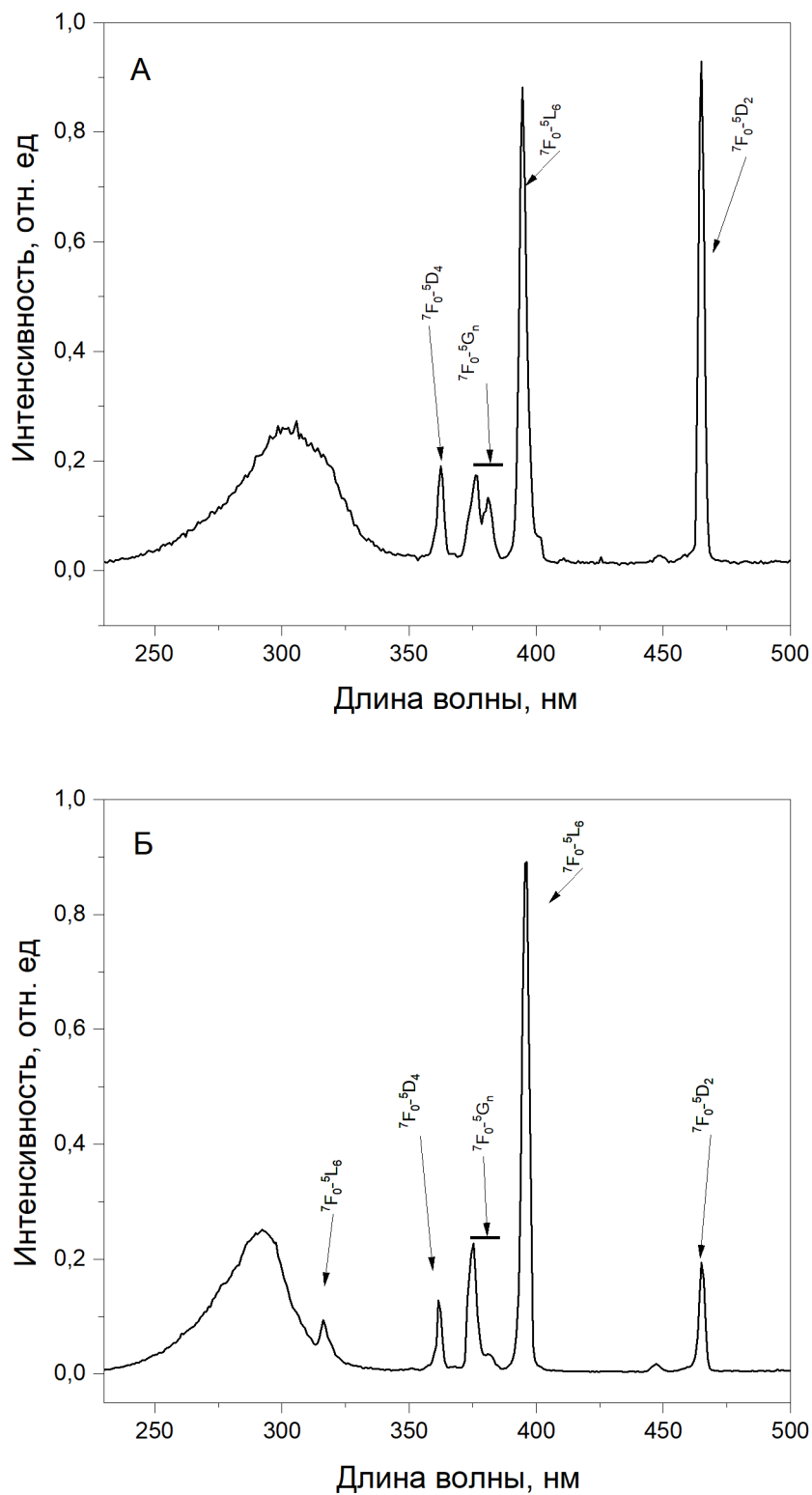


Рисунок 5.6 — Спектры возбуждения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при длинах волн регистрации 609,6 (А) и 614,6 (Б)

Для центров типа «а» наиболее интенсивным является структурночувствительный переход ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$, тогда как для центров типа «б» самый интенсивный переход - ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$. Из полученных данных становится понятно,

что абсолютно селективного возбуждения центров добиться не удастся, из-за наложения полос возбуждения разных центров друг на друга, поэтому спектр свечения в любом случае будет являться суперпозицией полос центров типа «а» и «б». В спектре видны смещения полос 4f-4f переходов ${}^7F_0 - {}^5L_8$, ${}^7F_0 - {}^5L_6$, центров типа «а» относительно тех-же полос в спектре возбуждения центров типа «б». Полоса межзонного возбуждения центров типа «а» уширена и смещена в длинноволновую область относительно центров типа «б».

Сравнение со спектром возбуждения собственной люминесценции у $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рисунок 5.7) показывает, что широкая полоса в спектре возбуждения центров типа «б» имеет наибольшее сходство с полосой возбуждения собственной люминесценции, хотя и смещена в длинноволновую область. У центров «а» область межзонного возбуждения расположена в более длинноволновой области, и перекрывает переход ${}^7F_0 - {}^5H_6$, который наблюдается в спектре возбуждения центров «б».

5.3 Выводы к главе 5

Результаты исследования спектров свечения 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 согласуются с литературными данными, поэтому данные центры можно отнести к регулярной структуре молибдата $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (центры типа «б»). 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 лишь определить наличие данных центров по гиперчувствительному переходу, однако объяснить их существование и однозначно определить точечную группу симметрии не удалось. Предположим, что существует еще одна фаза в массе образца с другой кристаллической структурой. Однако, возбуждение этих центров от ионов Tb^{3+} в дважды допированных молибдатах ставит эту теорию под сомнение, поскольку передача возбуждения через грани-

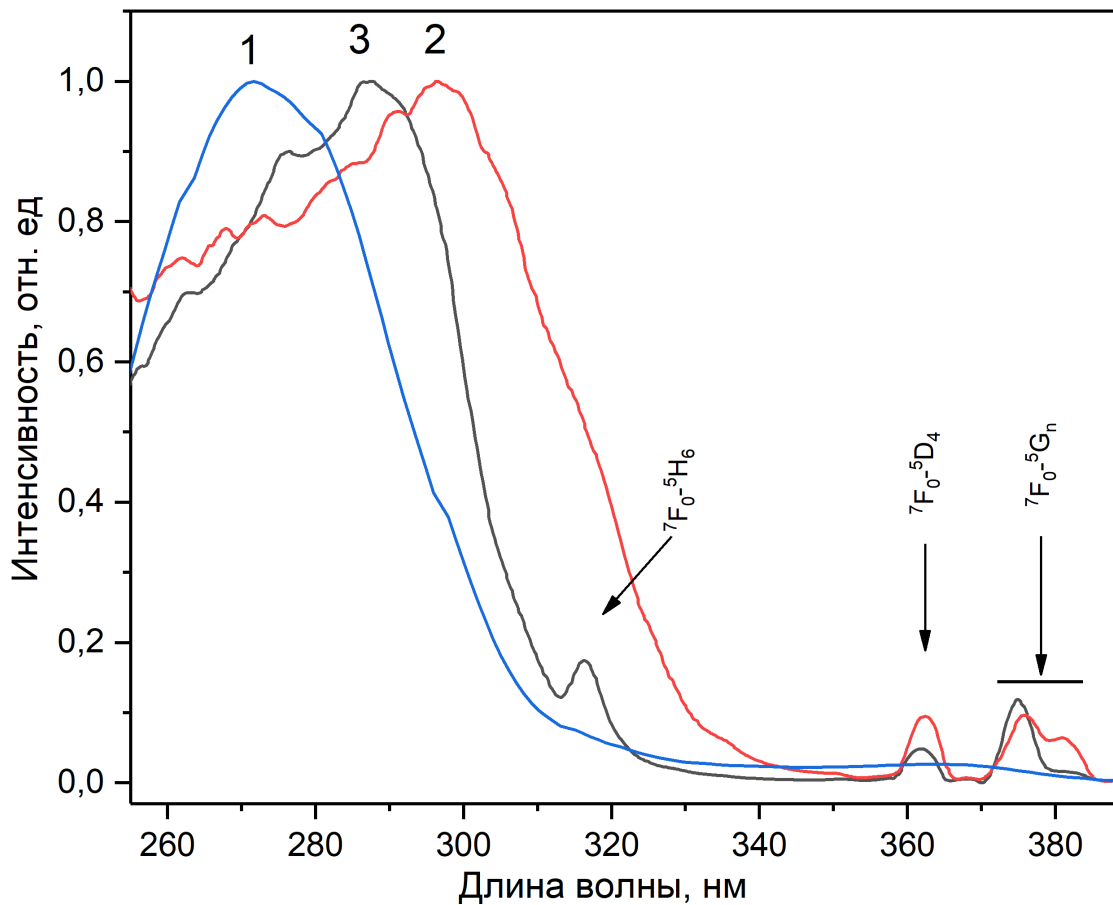


Рисунок 5.7 — Спектры возбуждения $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (1), и центров типа «а» (2) и «б» (3) для $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

цы раздела фаз маловероятна. Таким-же образом можно опровергнуть теорию о том, что неизвестные центры свечения принадлежат остаткам оксида европия Eu_2O_3 в образце, который, теоретически, мог остаться в процессе твердофазного синтеза. Для оксида европия также не характерно существование полосы межзонного возбуждения, край которой наблюдался в спектре возбуждения центров типа «б» (рисунок 5.7). Перечислим основные свойства найденных центров свечения типа «а»:

1. Центры свечения типа «а» имеют отличный от «регулярных» центров «б» спектр свечения, возбуждения и температурную зависимость, однако оба типа принадлежат ионам Eu^{3+} .

2. Они участвуют в процессах переноса энергии в молибдатах, допированных европием и тербием.
3. В спектре возбуждения данных центров найдена широкая полоса, схожая с полосой межзонного возбуждения центров «б».

Исходя из этого, можно сделать вывод что центры типа «а» являются структурными для всех молибдатов, содержащих ионы Eu^{3+} , поскольку участвуют в процессах обмена энергией с соседними РЗИ, а также, с кристаллической матрицей.

Как было показано в главе 3.5, 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 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ и одна не разрешенная, найденная по неоднородному уширению полосы, относящейся к другому типу центров. Три штарковских полосы перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 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 5.8)[91]. Эти полиэдры соответствуют тригональной и тетрагональной сингонии соответственно. В работе[92] показана операция перехода от трехшапочной тригональной призмы к одношапочной квадратной антипризме путем выстраивания четырех узлов в одну плоскость, при этом, разница в энергии между двумя такими кластерами оказалась минимальной. Существуют девятивершинные полиэдры еще более низкой симметрии, например: одноплоскостная трехгранная тригональная призма (C_{2v}). Таким образом, спектральные данные показывают, что в молибдатах европия помимо регулярных центров свечения существуют центры с другой симметрией поля лигандов. Механизм образования таких центров, как и их точную группу симметрии достоверно выяснить не удалось.

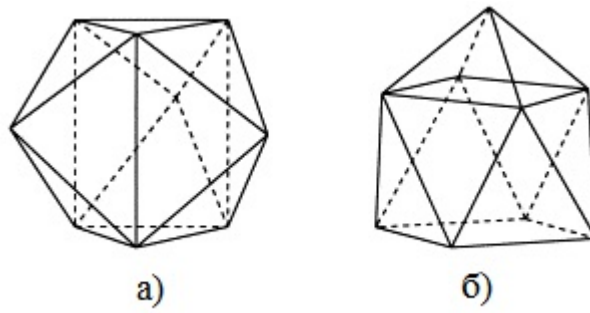


Рисунок 5.8 — Типы девятивершинных полиэдров: трехшапочная тригональная призма (а) и одношапочная квадратная антипризма (б)[91]

Заключение

Двойные циркониевые молибдаты, содержащих ионы РЗИ, синтезировались методом твердофазного синтеза путем спекания смеси оксидов, исследованы образцы следующих составов: $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($x = 0.9, 0.5, 0.1$), $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ где $\text{Ln} : (\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$. На основе результатов спектроскопических исследований были сделаны следующие выводы:

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.

Список сокращений и условных обозначений

РЗИ	редкоземельный ион
NZP	структурный тип соединения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (Насикон)
УФ	ультрафиолет
ВУФ	вакуумный ультрафиолет
ИК	инфракрасный
YAG	алюмо-иттриевый гранат
YLF	фторид иттрия-лития
LiCAF	LiSrGaF_6
LiSAF	LiSrAlF_6

Список литературы

1. Dieke, G. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / G. Dieke // N.Y.:Wiley-Interscience. — 1968.
2. Mattocks, J. A selective, protein-based fluorescent sensor with picomolar affinity for rare earth elements / J. Mattocks, J. Ho, J. Cotruvo // Journal of the American Chemical Society. — 2019.
3. Levine, A. K. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor ($\text{YVO}_4 : \text{Eu}$) for color television / A. K. Levine, F. C. Palilla // Applied Physics Letters. — 1964. — Т. 5, № 6. — С. 118—120.
4. Chadeyron, G. Luminescence of the orthoborate $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Relationship with crystal structure / G. Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi // Journal of luminescence. — 1997. — Т. 72. — С. 564—566.
5. Sovers, O. Fluorescence of trivalent-europium-doped yttrium oxysulfide / O. Sovers, T. Yoshioka // The Journal of Chemical Physics. — 1968. — Т. 49, № 11. — С. 4945—4954.
6. Alt, P. M. Thin-film electroluminescent displays: device characteristics and performance / P. M. Alt // Proceedings of the society for information display. — 1984. — Т. 25, № 2. — С. 123—146.
7. Софич, Д. Гиперчувствительный переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 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.
8. 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.
9. Sofich, D. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln} : \text{Eu}, \text{Tb}$) / D. Sofich, Y. Tushinova, R. Shendrik, B. Bazarov, S. Dorzhieva, O. Chimitova, J. Bazarova // Optical Materials. — 2018. — Т. 81. — С. 71—77.

10. 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.
11. 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.
12. Soares, A. P. V. Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts / A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann // Catalysis Reviews. — 2005. — Т. 47, № 1. — С. 125–174.
13. Xie, Y. Electrochemical performance of carbon paper supercapacitor using sodium molybdate gel polymer electrolyte and nickel molybdate electrode / Y. Xie, Y. Zhang // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2019. — Т. 23, № 6. — С. 1911–1927.
14. Cevik, E. High performance flexible supercapacitors including redox active molybdate incorporated Poly (vinylphosphonic acid) hydrogels / E. Cevik, A. Bozkurt, M. Dirican, X. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Т. 45, № 3. — С. 2186–2194.
15. Ponomarev, B. Anomalously high photo-stresses in terbium molybdate / B. Ponomarev, V. Negrij, G. Vizdrik, B. Red'kin, I. Kornev // Fizika Tverdogo Tela. — 1998. — Т. 40, № 4. — С. 719–721.
16. Nishiura, S. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // Optical Materials. — 2011. — Т. 33, № 5. — С. 688–691.
17. Worku, M. Sunlike white-light-emitting diodes based on zero-dimensional organic metal halide hybrids / M. Worku, Y. Tian, C. Zhou, S. Lee, Q. Meisner, Y. Zhou, B. Ma // ACS applied materials & interfaces. — 2018. — Т. 10, № 36. — С. 30051–30057.
18. Thomas, K. NUV/blue LED excitable intense green emitting terbium doped lanthanum molybdate nanophosphors for white LED applications / K. Thomas, D. Alexander, S. Sisira, P. Biju, N. Unnikrishnan, M. Ittyachen, C. Joseph // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2017. — Т. 28, № 23. — С. 17702–17709.

19. Nobre, F. Calcium molybdate: Toxicity and genotoxicity assay in *Drosophila melanogaster* by SMART test / F. Nobre, R. Muniz, F. Martins, B. Silva, J. de Matos, E. da Silva, P. Couceiro, W. Brito, Y. Leyet // *Journal of Molecular Structure*. — 2020. — T. 1200. — C. 127096.
20. Jain, N. Synthesis and rational design of europium and lithium doped sodium zinc molybdate with red emission for optical Imaging / N. Jain, R. Paroha, R. Singh, S. K. Mishra, S. K. Chaurasiya, R. Singh, J. Singh // *Scientific reports*. — 2019. — T. 9, № 1. — C. 1–14.
21. Jain, S. An explanation of hypersensitive transition (HST) through Judd-Ofelt covalency and symmetry parameters / S. Jain // *Int. J. Theor. Appl. Sci.* — 2009. — T. 1. — C. 38.
22. Jørgensen, C. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides / C. Jørgensen, B. Judd // *Molecular Physics*. — 1964. — T. 8, № 3. — C. 281–290.
23. Judd, B. R. Hypersensitive transitions in rare-earth ions / B. R. Judd // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — T. 44, № 2. — C. 839–840.
24. Zhao, D. Local vibration around rare earth ions in $\text{SiO}_2 - \text{PbF}_2$ glass and glass ceramics using Eu^{3+} probe / D. Zhao, X. Qiao, X. Fan, M. Wang // *Physica B: Condensed Matter*. — 2007. — T. 395, № 1/2. — C. 10–15.
25. Yan, C. Eu^{3+} ion as fluorescent probe for detecting the surface effect in nanocrystals / C. Yan, L. Sun, C. Liao, Y. Zhang, Y. Lu, S. Huang, S. Lü // *Applied physics letters*. — 2003. — T. 82, № 20. — C. 3511–3513.
26. Chrissanthopoulos, A. Probing the structure of $\text{GdCl}_3 - \text{KCl}$ melt mixtures by electronic absorption spectroscopy of the hypersensitive $f \leftarrow f$ transitions of Ho^{3+} and by Raman spectroscopy / A. Chrissanthopoulos, G. Papatheodorou // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2000. — T. 2, № 16. — C. 3709–3714.
27. Wolfbeis, O. A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide / O. Wolfbeis, A. Dürkop, M. Wu, Z. Lin // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2002. — T. 41, № 23. — C. 4495–4498.

28. Zhao, H. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots / H. Zhao, L. Liu, Z. De Liu, Y. Wang, X. Zhao, C. Huang // *Chemical Communications*. — 2011. — Т. 47, № 9. — С. 2604–2606.
29. Saif, M. BaZrO₃ : Eu³⁺ nanophosphor: A potential fluorescent sensor for highly selective and sensitive detection of chromium ions from tannery leather and wastewater / M. Saif, R. Kamal, H. Hafez // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Т. 803. — С. 658–663.
30. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров. — Издательство Уральского университета, 2017.
31. Mott, N. Silicon dioxide and the chalcogenide semiconductors; similarities and differences / N. Mott // *Advances in Physics*. — 1977. — Т. 26, № 4. — С. 363–391.
32. Гурвич, А. Введение в физическую химию кристаллофосфоров: учеб. пособ. для вузов / А. Гурвич. — М. : МГУ, 1982. — 376 с.
33. Cadiau, A. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln³⁺-organic framework / A. Cadiau, C. Brites, P. Costa, R. Ferreira, J. Rocha, L. Carlos // *ACS nano*. — 2013. — Т. 7, № 8. — С. 7213–7218.
34. Li, T. Highly sensitive optical thermometry of Yb³⁺ – Er³⁺ codoped AgLa(MoO₄)₂ Green Upconversion Phosphor / T. Li, C. Guo, S. Zhou, C. Duan, M. Yin // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2015. — Т. 98, № 9. — С. 2812–2816.
35. Pandey, A. Optical thermometry using FIR of two close lying levels of different ions in Y₂O₃ : Ho³⁺ – Tm³⁺ – Yb³⁺ phosphor / A. Pandey, V. Rai // *Applied Physics B*. — 2013. — Т. 113, № 2. — С. 221–225.
36. Du, P. Near-ultraviolet light induced visible emissions in Er³⁺-activated La₂MoO₆ nanoparticles for solid-state lighting and non-contact thermometry / P. Du, J. Yu // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — Т. 327. — С. 109–119.

37. Li, X. Efficient sensitization of Tb³⁺ emission by Dy³⁺ in CaMoO₄ phosphors: energy transfer, tunable emission and optical thermometry / X. Li, M. Dong, F. Hu, Y. Qin, L. Zhao, X. Wei, Y. Chen, C. Duan, M. Yin // *Ceramics International*. — 2016. — Т. 42, № 5. — С. 6094—6099.
38. Brites, C. Lanthanides in luminescent thermometry / C. Brites, A. Millán, L. Carlos // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Т. 49. — Elsevier, 2016. — С. 339—427.
39. Hatanaka, M. Theoretical study on the f-f transition intensities of lanthanide trihalide systems : PhD thesis / Hatanaka M. — Keio University, Yokohama, 2011.
40. Xue, D. Electronegativity and structural characteristics of lanthanides / D. Xue, S. Zuo, H. Ratajczak // *Physica B: Condensed Matter*. — 2004. — Т. 352, № 1—4. — С. 99—104.
41. Знаменский, Н. Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах / Н. Знаменский, Ю. Малюкин. — М.:ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 144 с.
42. Baur, F. Synthesis and optical properties of Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ : Sm³⁺ powders for pcLEDs / F. Baur, A. Katelnikovas, S. Sakirzanovas, R. Petry, T. Juestel // *Zeitschrift für Naturforschung B*. — 2014. — Т. 69, № 2. — С. 183—192.
43. Zhang, X. Luminescence properties of novel Sm³⁺, Dy³⁺ doped LaMoBO₆ phosphors / X. Zhang, H. J. Seo // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — Т. 509, № 5. — С. 2007—2010.
44. Wang, Z. Multi-photon processes in lanthanide-doped nanocrystals : PhD thesis / Wang Z. — Utrecht University, 2019.
45. Holloway Jr, W. Direct evidence for energy transfer between rare earth ions in terbium-europium tungstates / W. Holloway Jr, M. Kestigian, R. Newman // *Physical Review Letters*. — 1963. — Т. 11, № 10. — С. 458.
46. Tran, K. Energy transfer between Tb³⁺ and Eu³⁺ in rare earth pentaphosphates / K. Tran, D. Nguyen, H. Nquy, M. S. Nguyen // *Physica Status Solidi. A, Applied Research*. — 1984. — Т. 84, № 2. — K159—K163.

47. Laulicht, I. Fluorescent linewidths and excitation transfer in $\text{Tb}_{0.66}\text{Eu}_{0.33}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals / I. Laulicht, S. Meirman, B. Ehrenberg // *Journal of Luminescence*. — 1984. — T. 31. — C. 814–816.
48. Laulicht, I. Direct evidence for excitation transfer from the $^5\text{D}_4$ manifold of Tb^{3+} to the $^5\text{D}_1$ manifold of Eu^{3+} in $\text{Tb}_{0.66}\text{Eu}_{0.33}\text{P}_5\text{O}_{14}$ / I. Laulicht, S. Meirman // *Journal of luminescence*. — 1986. — T. 34, № 6. — C. 287–293.
49. Mi, R. Luminescence and energy transfer of a color tunable phosphor: Tb^{3+} and Eu^{3+} co-doped ScPO_4 / R. Mi, J. Chen, Y. Liu, M. Fang, L. Mei, Z. Huang, B. Wang, C. Zhaob // *RSC Advances*. — 2016. — T. 6, № 34. — C. 28887–28894.
50. Di, K. Energy transfer and luminescence properties of $\text{KZnF}_3 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) phosphors / K. Di, X. Li, X. Jing, S. Yao, J. Yan // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — T. 661. — C. 435–440.
51. Robbins, D. The mechanism of $^5\text{D}_3 - ^5\text{D}_4$ cross-relaxation in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$ / D. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, J. Glasper // *Solid State Communications*. — 1976. — T. 20, № 7. — C. 673–676.
52. Mani, K. Structural and spectral investigation of terbium molybdate nanophosphor / K. Mani, G. Vimal, P. Biju, C. Joseph, N. Unnikrishnan, M. Ittyachen // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2015. — T. 148. — C. 412–419.
53. Carrasco, I. Luminescence of Tb-based materials doped with Eu^{3+} : case studies for energy transfer processes / I. Carrasco, F. Piccinelli, M. Bettinelli // *Journal of Luminescence*. — 2017. — T. 189. — C. 71–77.
54. Judd, B. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. Judd // *Physical review*. — 1962. — T. 127, № 3. — C. 750.
55. Ofelt, G. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. Ofelt // *The journal of chemical physics*. — 1962. — T. 37, № 3. — C. 511–520.
56. Görrler-Walrand, C. Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra / C. Görrler-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W. Carnall // *The Journal of chemical physics*. — 1991. — T. 95, № 5. — C. 3099–3106.

57. Görrler-Walrand, C. Spectral intensities of f-f transitions / C. Görrler-Walrand, K. Binnemans // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. — 1998. — T. 25. — С. 101—264.
58. Carnall, W. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 / W. Carnall, G. Goodman, K. Rajnak, R. Rana // The Journal of Chemical Physics. — 1989. — T. 90, № 7. — С. 3443—3457.
59. Đačanin, L. Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method / L. Đačanin, S. Lukić, D. Petrović, M. Nikolić, M. Dramićanin // Physica B: Condensed Matter. — 2011. — T. 406, № 11. — С. 2319—2322.
60. Hong, H. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / H. Hong // Materials Research Bulletin. — 1976. — T. 11, № 2. — С. 173—182.
61. Bazarova, J. Double molybdates of rare earth elements and zirconium / J. Bazarova, Y. Tushinova, B. Bazarov, S. Dorzhieva // Russian Chemical Bulletin. — 2017. — T. 66, № 4. — С. 587—592.
62. Klevtsova, R. A new type of mixed framework in the crystal structure of binary molybdate $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ / R. Klevtsova, S. Solodovnikov, Y. Tushinova, B. Bazarov, L. Glinskaya, Z. Bazarova // Journal of Structural Chemistry. — 2000. — T. 41, № 2. — С. 280—284.
63. Доржиева, С. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов / С. Доржиева, Ю. Тушинова, Б. Базаров, А. Непомнящих, Р. Шендрик, Ж. Базарова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2015. — T. 79, № 2. — С. 300—303.
64. Zhang, Y. Crystal structure, infrared spectra and microwave dielectric properties of novel extra low-temperature fired $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics / Y. Zhang, J. Sun, N. Dai, Z. Wu, H. Wu, C. Yang // Journal of the European Ceramic Society. — 2019. — T. 39, № 4. — С. 1127—1131.
65. Baur, F. New red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9 : \text{Eu}^{3+}$ and the influence of host absorption on its luminescence efficiency / F. Baur, T. Jüstel // Australian Journal of Chemistry. — 2015. — T. 68, № 11. — С. 1727—1734.

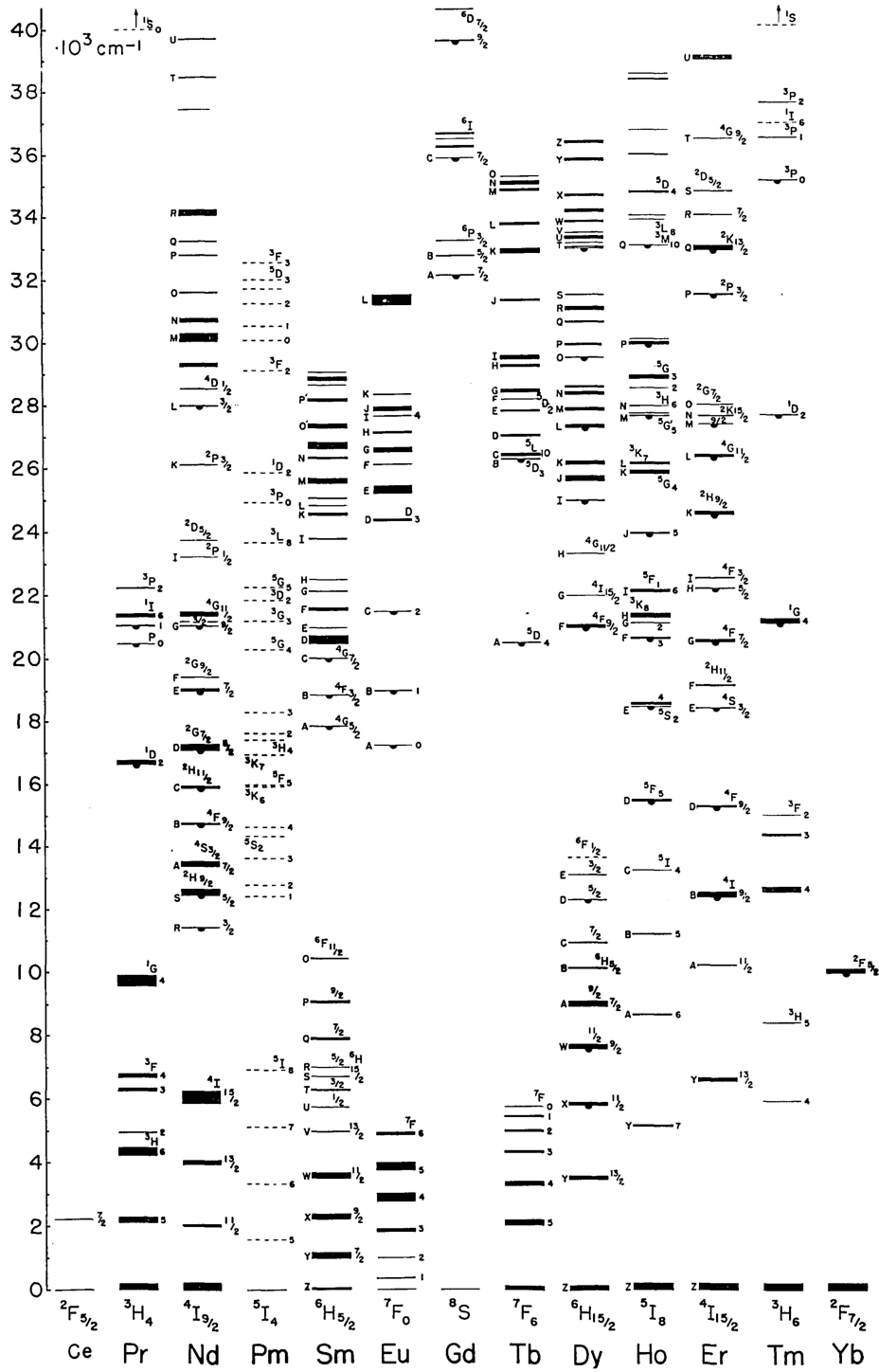
66. Soni, A. K. Promising light converting $\text{BaMoO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ phosphors for display and optical temperature sensing / A. K. Soni, V. K. Rai // *Journal of Rare Earths*. — 2018. — T. 36, № 12. — C. 1256—1263.
67. Lei, F. Molten salt synthesis of color-tunable and single-component $\text{NaY}_{(1-x-y)}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}_x^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ y phosphor for UV LEDs / F. Lei, L.-J. Huang, Y. e. a. Shi // *Journal of Materials Research*. — 2017. — T. 32, № 8. — C. 1548—1554.
68. Zhao, D. Crystal structure and luminescent properties of two lithium lanthanide tungstate $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2 : (\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu})$ / D. Zhao, J. Shi, C. e. a. Nie // *Optik*. — 2017. — T. 138. — C. 476—486.
69. Donega, C. D. M. Non-radiative relaxation processes of the Pr^{3+} ion in solids / C. D. M. Donega, A. Meijerink, G. Blasse // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1995. — T. 56, № 5. — C. 673—685.
70. Feng, J. Multi-color luminescence evolution of $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$ and/or Eu^{3+}) nanocrystalline phosphors for UV-pumped white light-emitting devices / J. Feng, W. Xie, X. Liu, X. Tang, L. Yan, H. Guo, A. Al Kheraif, H. Jang, J. Lin // *Journal of Luminescence*. — 2018. — T. 203. — C. 179—188.
71. Dornauf, H. Concentration-dependent fluorescence-quenching in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ / H. Dornauf, J. Heber // *Journal of Luminescence*. — 1980. — T. 22, № 1. — C. 1—16.
72. Naccache, R. Cross-relaxation and upconversion processes in Pr^{3+} singly doped and $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped nanocrystalline $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: the sensitizer/activator relationship / R. Naccache, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Capobianco // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — T. 112, № 20. — C. 7750—7756.
73. Eyal, M. Spectroscopy of praseodymium (III) in zirconium fluoride glass / M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, N. Spector // *Chemical physics letters*. — 1985. — T. 117, № 2. — C. 108—114.
74. Brown, M. Ion—Ion Interactions in Rare-Earth-Doped LaF_3 / M. Brown, J. Whiting, W. Shand // *The Journal of Chemical Physics*. — 1965. — T. 43, № 1. — C. 1—9.

75. Fanai, A. Luminescence enhancement of Pr^{3+} doped sol-gel silica glass as a result of Al^{3+} co-doping / A. Fanai, U. Khan, S. Rai // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2019. — T. 503. — C. 89–93.
76. Bednarkiewicz, A. Optically stimulated heating using Nd^{3+} doped NaYF_4 colloidal near infrared nanophosphors / A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, M. e. a. Nyk // *Applied Physics B*. — 2011. — T. 103, № 4. — C. 847–852.
77. Wawrzynczyk, D. Neodymium (III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors / D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. e. a. Nyk // *Nanoscale*. — 2012. — T. 4, № 22. — C. 6959–6961.
78. Macalik, L. Optical Spectra of Neodymium and Europium Tungstates and Molybdates / L. Macalik, J. Hanuza, J. Legendziewicz // *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*. — 1993. — T. 84, № 5. — C. 909–916.
79. Tian, Y. Self-assembled 3D flower-shaped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ microarchitectures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties / Y. Tian, B. Chen, R. Hua, N. Yu, B. Liu, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong // *CrystEngComm*. — 2012. — T. 14, № 5. — C. 1760–1769.
80. Dutta, P. Eu^{3+} activated molybdate and tungstate based red phosphors with charge transfer band in blue region / P. Dutta, A. Khanna // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. — 2013. — T. 2, № 2. — C. 3153–3167.
81. Hatanaka, M. Theoretical Study on the f-f Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Systems / M. Hatanaka, S. Yabushita // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — T. 113, № 45. — C. 12615–12625.
82. Tanner, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium / P. A. Tanner // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — T. 42, № 12. — C. 5090–5101.
83. Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra / K. Binnemans // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2015. — T. 295. — C. 1–45.
84. Yan, B. Photoluminescence of rare earth phosphors $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4 : \text{RE}^{3+}$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_4 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$) / B. Yan, L. Lin, J. e. a. Wu // *Journal of fluorescence*. — 2011. — T. 21, № 1. — C. 203–211.

85. Guzik, M. Eu^{3+} luminescence from different sites in a scheelite-type cadmium molybdate red phosphor with vacancies / M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. e. a. Guyot // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — T. 3, № 33. — C. 8582—8594.
86. Dorenbos, P. Charge transfer bands in optical materials and related defect level location / P. Dorenbos // *Optical Materials*. — 2017. — T. 69. — C. 8—22.
87. Janulevicius, M. Luminescence and luminescence quenching of highly efficient $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15} : \text{Eu}^{3+}$ phosphors and ceramics / M. Janulevicius, P. Marmokas, M. e. a. Misevicius // *Scientific reports*. — 2016. — T. 6. — C. 26098.
88. Krupa, J. UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: 4f–5d transitions / J. Krupa, M. Queffelec // *Journal of alloys and compounds*. — 1997. — T. 250, № 1/2. — C. 287—292.
89. Guild, J. The colorimetric properties of the spectrum / J. Guild // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*. — 1931. — T. 230, № 681—693. — C. 149—187.
90. Mohapatra, M. Rare earth doped lithium titanate (Li_2TiO_3) for potential phosphor applications / M. Mohapatra, Y. Naik, V. Natarajan, T. Seshagiri, Z. Singh, S. Godbole // *Journal of Luminescence*. — 2010. — T. 130, № 12. — C. 2402—2406.
91. Bianchi, A. Thermodynamic and structural properties of Gd (III) complexes with polyamino-polycarboxylic ligands: basic compounds for the development of MRI contrast agents / A. Bianchi, L. Calabi, F. Corana, S. Fontana, P. Losi, A. Maiocchi, L. Paleari, B. Valtancoli // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2000. — T. 204, № 1. — C. 309—393.
92. King, R. Density functional theory study of nine-atom germanium clusters: effect of electron count on cluster geometry / R. King, I. Silaghi-Dumitrescu // *Inorganic chemistry*. — 2003. — T. 42, № 21. — C. 6701—6708.

Приложение А

Диаграмма Дике



Приложение Б

Распространенные лазерные среды на основе лантаноидов

Ион	Лазерная среда	Длины волн излучения
Nd^{3+}	YAG, YVO_4 , YLF, кварц	1.03–1.1 мкм, 0.9–0.95 мкм, 1.32–1.35 мкм
Yb^{3+}	YAG, вольфраматы, кварц	1.0–1.1 мкм
Er^{3+}	YAG, кварц	1.5–1.6 мкм, 2.7 мкм, 0.55 мкм
Tm^{3+}	YAG, кварц, фторидное стекло	1.7–2.1 мкм, 1.45–1.53 мкм, 0.48 мкм, 0.8 мкм
Ho^{3+}	YAG, YLF, кварц	2.1 мкм, 2.8–2.9 мкм
Pr^{3+}	кварц, фторидное стекло	1.3 мкм, 0.635 мкм, 0.6 мкм, 0.52 мкм, 0.49 мкм
Ce^{3+}	YLF, LiCAF, LiLuF, LiSAF, и пр.	0.28–0.33 мкм

Приложение В

Количество полос излучения трехвалентного европия в зависимости от группы симметрии кристаллического окружения

Группа симметрии	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
C_1	1	3	5	7	9
C_s	1	3	5	7	9
C_2	1	3	5	7	9
C_{2v}	1	3	4	5	7
C_i	0	3	0	0	0
C_{2h}	0	3	0	0	0
D_2	0	3	3	6	6
D_{2h}	0	3	0	0	0
D_{2d}	0	2	2	3	3
D_3	0	2	2	4	4
C_3	1	2	3	5	6
C_{3v}	1	2	3	3	5
C_{3h}	0	2	1	3	4
C_{3i}	0	2	0	0	0
D_{3d}	0	2	0	0	0
D_{3h}	0	2	1	2	3
C_4	1	2	2	3	5
C_{4h}	0	2	0	0	0
C_{4v}	1	2	2	2	4
D_{4h}	0	2	0	0	0
D_{4d}	0	2	0	1	2
S_4	0	2	3	4	4
D_4	0	2	1	3	3
C_6	1	2	2	2	2
C_{6v}	1	2	2	2	2

Приложение Г

Таблица времен затухания основных переходов Tb³⁺ при 297 и 77 К

Длина волны (нм)		Время затухания (мкс), при температуре (К):	
Свечение	Возбуждение	297 К	77 К
489	290	412	401
489	352	385	366
489	370	428	402
489	380	425	390
544	290	409	401
544	352	462	415
544	370	452	401
544	380	459	402
581	290	421	401
581	352	502	396
581	370	425	371
581	380	429	411

Приложение Д

Таблица времен затухания основных переходов Eu^{3+} при 297 и 77 К

Длина волны (нм)		Время затухания (мкс), при температуре (К):	
Свечение	Возбуждение	297 К	77 К
591	290	400	385
591	380	392	360
591	395	395	385
591	464	409	390
615	290	383	360
615	380	402	376
615	395	401	388
615	464	432	399