

УДК 535.37

ГИПЕРЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ${}^5D_0-{}^7F_2$ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ В ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ

© 2019 г. Д. О. Софич¹, *, С. Г. Доржиева², О. Д. Чимитова², Б. Г. Базаров²,
Ю. Л. Тушинова², Ж. Г. Базарова², Р. Ю. Шендрик¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

*E-mail: sofich-dmitriy@live.com

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Представлены результаты исследования поведения гиперчувствительного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона Eu^{3+} в матрицах двойных молибдатов при разных длинах волн возбуждающего света, а также, при переносе возбуждения с иона Tb^{3+} на ион Eu^{3+} в дважды допированных молибдатах.

DOI: 10.1134/S0367676519030220

ВВЕДЕНИЕ

Основной составляющей спектров люминесценции редкоземельных ионов являются переходы внутри $4f^n$ -оболочки. Локальное окружение редкоземельных ионов слабо влияет на эти переходы, однако, некоторые из них очень чувствительны к окружению иона. Переходы, для которых изменение полного момента электрона выполняется по правилу $\Delta J = \pm 2$ названы гиперчувствительными [1]. В ионах Eu^{3+} разрешено несколько электрических дипольных переходов с возбужденного состояния 5D_0 на уровни 7F_2 , 7F_4 и 7F_6 . Также разрешен магнитный дипольный переход ${}^5D_0-{}^7F_1$. Таким образом, в спектре свечения Eu^{3+} есть один гиперчувствительный к локальному окружению переход: ${}^5D_0-{}^7F_2$.

Свечение Eu^{3+} сильно зависит от правил отбора по симметрии окружения иона, так как они в основном и определяют вид спектра [2]. В некоторых работах [3, 4] ионы Eu^{3+} используют в качестве зондов для определения локальной симметрии вещества, поэтому чрезвычайно важно учитывать все особенности свечения гиперчувствительных переходов.

В данной работе рассматриваются результаты исследования поведения гиперчувствительного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ трехвалентного иона Eu в матрицах двойных молибдатов при различных условиях.

СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез порошков двойных молибдатов проводили по керамической технологии путем ступенчатого отжига смеси стехиометрических количеств Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , MoO_3 и ZrO_2 в течение 150 ч до максимальной температуры 700°C [5]. Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проведен на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Спектры люминесценции были зарегистрированы при помощи двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками $600 \text{ штр} \cdot \text{мм}^{-1}$ и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, возбуждение производилось при помощи ксеноновой лампы высокого давления ДКШ-150 через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой $1200 \text{ штр} \cdot \text{мм}^{-1}$. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, который закрепляли в держателе.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектр люминесценции $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 1) состоит из интенсивных тонких полос, соответствующих излучательным переходам трехвалентного иона европия с уровня 5D_0 на группу уровней 7F_n где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Также в спектре наблюдаются полосы со слабой интенсивностью, относящиеся к запрещенным переходам ${}^5D_1-{}^7F_1$ (535 нм), ${}^5D_1-{}^7F_2$ (555 нм) и ${}^5D_1-{}^7F_3$ (588 нм). Наличие в спектре перехода ${}^7F_0-{}^5D_0$

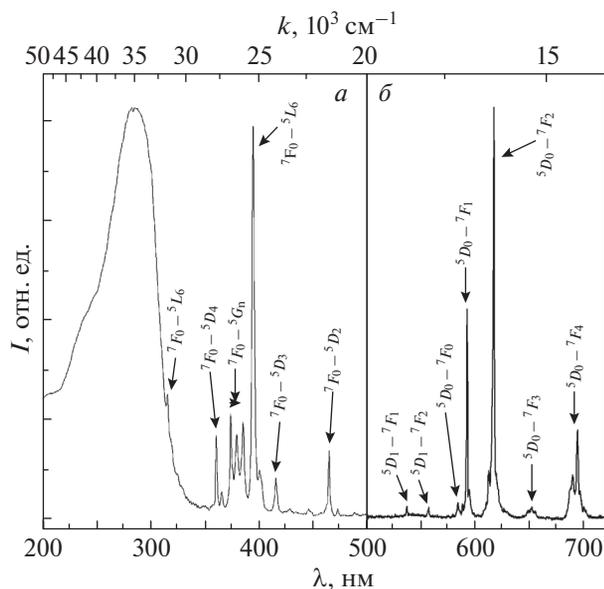


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

(583 нм) и расщепление линий остальных разрешенных переходов группы 7F_n свидетельствует о тригональной сингонии окружения ионов европия [6]. В спектре возбуждения наблюдаются полосы $4f^6-4f^6$ -переходов европия с основного состояния 7F_0 на вышележащие уровни. Наиболее интенсивные переходы происходят на уровни ${}^5D_{2,3,4}$, ${}^5G_{2,3,4,5}$ и ${}^5L_{6,7,8}$. Также присутствует широкая полоса возбуждения, относящаяся к переходам внутри комплекса Mo–O (297 нм) с последующим возбуждением редкоземельного иона.

При охлаждении образца до температуры жидкого азота происходит небольшое сужение полос вследствие уменьшения вклада температурного уширения линий. Интенсивности полос и их штарковских компонент не меняются. Исключение составляет переход ${}^5D_0-{}^7F_2$ (615 нм), у которого происходит сильное перераспределение интенсивностей между штарковскими компонентами при выполнении ряда условий, а именно, образец находится при температуре жидкого азота и происходит возбуждение в переход ${}^7F_0-{}^5D_2$ (464 нм). Только в этом случае происходит изменение формы полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ как показано на рис. 2.

При возбуждении в других $4f-4f$ полосах Eu^{3+} , а также в полосе возбуждения комплекса Mo–O подобные явления не наблюдаются. Спектры люминесценции при различных длинах волн возбуждения приведены на рис. 3.

Запрещенные переходы ${}^5D_2-{}^7F_6$ (608 нм) и ${}^5D_1-{}^7F_4$ (620 нм) имеют низкую интенсивность, и

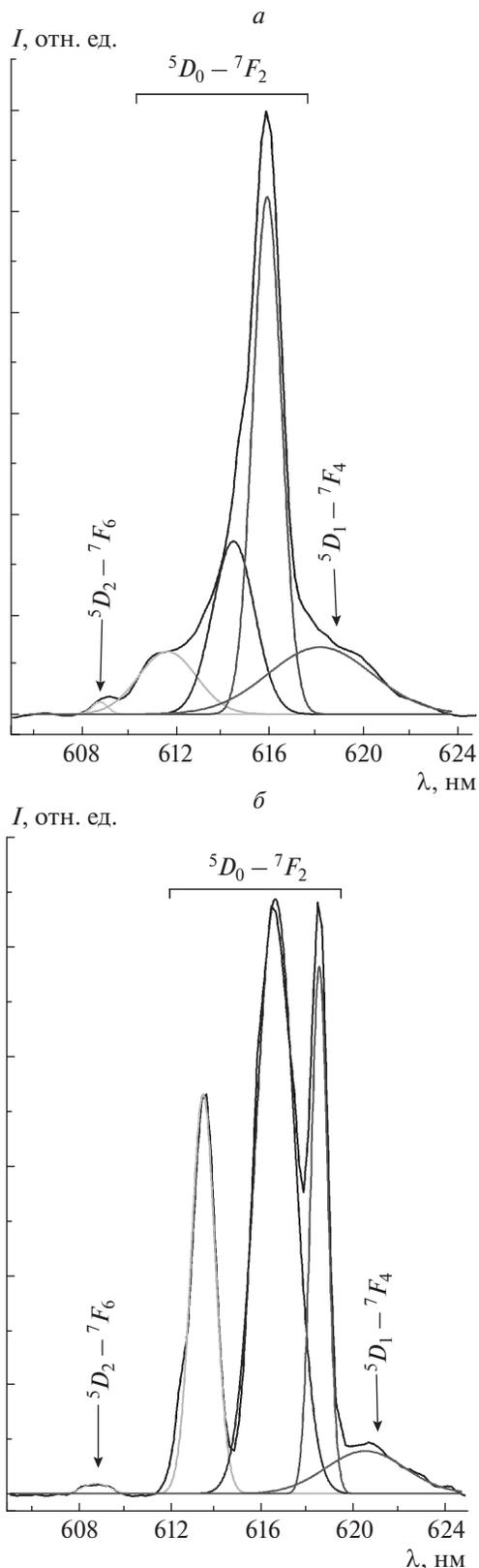


Рис. 2. Аппроксимация функциями Гаусса участка спектра с полосой ${}^5D_0-{}^7F_2$ (615 нм) при возбуждении полосы ${}^7F_0-{}^5L_6$ (395 нм) (а) и ${}^7F_0-{}^5D_2$ (464 нм) (б) при температуре 77 К.

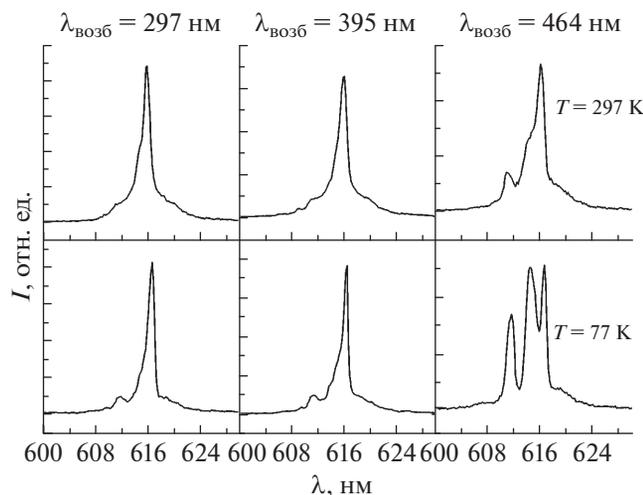


Рис. 3. Вид полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при различных длинах волн возбуждения и температурах.

они разрешаются на спектре отдельно от полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$. Измерения времен затухания в работе [7] позволяют говорить о том, что в данных материалах преобладают центры свечения одного типа.

Похожий эффект проявляется в молибдатах, дважды допированных трехвалентными европием и тербием. Были изучены составы с различным соотношением редкоземельных ионов. Как было показано ранее в работе [7], в данных материалах происходит значительный перенос возбуждения с тербия на европий. В дважды допированных 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+} . Обнаружено, что происходит перераспределение интенсивности между штарковскими компонентами уровня европия ${}^5D_0-{}^7F_2$ при переносе возбуждения с иона Tb^{3+} на Eu^{3+} . На рис. 4 показано, что с увеличением концентрации Tb^{3+} , а также, в зависимости от полосы возбуждения, происходит изменение формы полосы $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_2$ при комнатной температуре.

Еще более сильное изменение полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ происходит при возбуждении ионов Tb^{3+} в полосу ${}^5D_4-{}^7F_6$ (490 нм), 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 рис. 4, происходит перераспределение между штарковскими компонентами, как в случае с $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Таким образом, можно предположить, что в данном случае на поведение гиперчувствительного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона Eu^{3+}

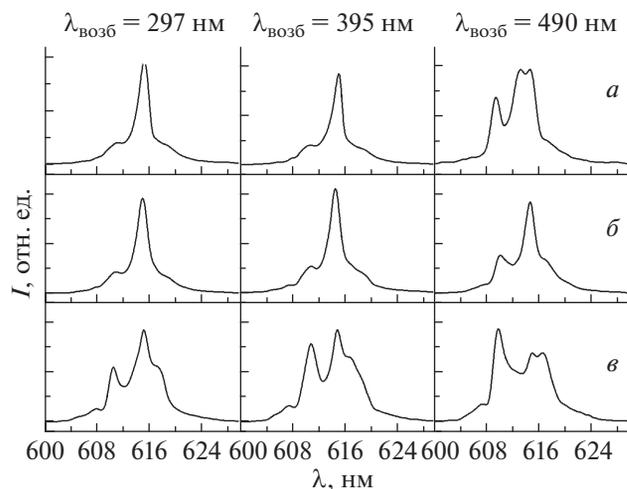


Рис. 4. Вид полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ при комнатной температуре в $(\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (а), $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (б), $(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (в) при различных длинах волн возбуждения.

воздействует как кристаллическое окружение, так и способ возбуждения. Вторая гипотеза в данном случае представляется более вероятной, так как было показано, что для формы полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ определяющим фактором будет длина волны возбуждения. Таким образом, в данной работе возбуждение Eu^{3+} протекает через передачу возбуждения с Tb^{3+} , что вызывает изменение формы полосы перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено поведение гиперчувствительного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона Eu^{3+} в кристаллической матрице двойных молибдатов. Установлено, что при различных видах возбуждения иона Eu^{3+} изменяются интенсивности штарковских компонент данного перехода. Так, при возбуждении иона Eu^{3+} в переход ${}^7F_0-{}^5D_2$ при температуре 77 К происходит значительное увеличение интенсивности коротковолновой штарковской компоненты данного перехода. Подобное явление происходит также при переносе возбуждения $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Вопрос о механизме данного явления остается открытым для дальнейших исследований.

Экспериментальная установка была разработана в рамках госзадания, согласно проекту IX.125.3 0350-2016-0024. Измерения спектров поглощения и определение ширины запрещенной зоны выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00298 мол_а. Спектроскопические исследования кислород-лантаноидных комплексов проводили при поддержке гранта Российского научного фонда № 17-72-10084, РФФИ № 18-08-00799а,

и государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jørgensen C.K., Judd B.R.* // *Molecular Phys.* 1964. V. 8. № 3. P. 281.
2. *Keskar M. et al.* // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 2015. V. 311. P. 59.
3. *Zhao D. et al.* // *J. Phys. B.* 2007. V. 395. № 1–2. P. 10.
4. *Yan C.H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 20. P. 3511.
5. *Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. Т. 79. № 2. С. 300; *Dorzhiyeva S.G., Tushinova Yu.L., Bazarov B.G. et al.* // *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 2015. V. 79. № 2. P. 276.
6. *Tanner P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 12. P. 5090.
7. *Sofich D., Tushinova Yu.L., Shendrik R. et al.* // *Opt. Matt.* 2018. V. 81. P. 71.