

Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи

Киселев Александр Петрович

**Связь спектральных характеристик со структурным
состоянием молибдата европия.**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Шмурак Семен Залманович

Черноголовка - 2008

Оглавление

Введение	5
-----------------------	---

Глава I Литературный обзор

1.1 Физические свойства молибдатов редких земель.....	9
1.2 Основные типы структур молибдатов редкоземельных элементов.....	13
1.3 Свободные ионы РЗЭ.....	16
1.4 Ионы в кристаллах.....	17
1.5 Уровни энергии Eu^{3+} -иона.....	18
1.6 Спектральные характеристики соединений, содержащих Eu^{3+} -ионы.....	22
1.7 Влияние аморфизации на спектральные характеристики $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$	25
1.8 Постановка цели и задач исследований.....	29

Глава II Методика эксперимента

2.1 Выращивание кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	30
2.2 Методика барических воздействий на образцы.....	30
2.3 Структурная аттестация образцов.....	31
2.4 Методика спектроскопических исследований.....	32
2.5 Приготовление образцов для спектроскопических исследований.....	34
2.6 Методика изучения спектров пропускания аморфных образцов.....	35
2.7 Способы отжига аморфных образцов.....	36

Глава III Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3.1 Спектры фотолюминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ до и после барических воздействий.....	38
3.2 Температурная зависимость спектров фотолюминесценции аморфного молибдата европия.....	43
3.3 Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллической и аморфной фаз молибдата европия.....	45
3.4 Оценка красной границы поглощения аморфного образца.....	49
3.5 Возможные механизмы аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	54
3.6 Восстановление исходных спектральных характеристик β' $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфных образцов при 900°C	56
3.7 Выводы.....	57

Глава IV Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

4.1 Эволюция спектров фотolumинесценции аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при разных температурах отжига.....	58
4.2 Рентгенофазовые исследования $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	63
4.3 Последовательность формирования структурных модификаций при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	69
4.4 Особенности зарождения α и β' фаз при отжиге аморфного образца.....	69
4.5 Спектры возбуждения фотolumинесценции аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при разных температурах отжига.....	75
4.6 Спектры люминесценции α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	78
4.7 Оценка красной границы оптического поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	80
4.8 Выводы.....	83

Глава V Спектральные характеристики и структура монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему давлению

5.1 Спектры фотolumинесценции, возбуждения фотolumинесценции и структурное состояние монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после барической обработки.....	84
5.2 Эволюция спектров люминесценции и возбуждения люминесценции при отжиге монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему давлению.....	92
5.3 Выводы.....	99

Глава VI Эволюция спектральных характеристик $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ при термобарических воздействиях

6.1 Спектры фотolumинесценции кристаллической и аморфной фаз $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$	100
6.2 Изменение спектральных характеристик при отжиге аморфного GMO:Eu	106
6.3 Сравнение спектров фотolumинесценции $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	110
6.4 Выводы.....	113
Заключение	114

Литература	117
-------------------------	-----

Список обозначений и сокращений.

- РЗЭ – редкоземельные элементы
 R^{+3} – трехвалентный ион редкой земли
 P_s – величина спонтанной электрической поляризации
 T_c – точка сегнетоэлектрического перехода
 $\Delta\lambda$ – полуширина спектральной линии
 λ_{max} – значение длины волны света, соответствующее максимуму спектральной полосы
 E_g – величина запрещенной зоны кристалла
 E_r – красная граница нерезонансной составляющей СВЛ
 α – коэффициент поглощения света
 Δ – глубина проникновения света в образец
 $\Delta_{Eu^{3+}}$ - глубина проникновения света в образец при λ , соответствующих резонансным полосам поглощения Eu^{3+} -иона
 Δ_{395} – глубина проникновения света в образец с $\lambda=395$ нм
 Δ_{466} - глубина проникновения света в образец с $\lambda=466$ нм
 d_0 – характерный размер частиц порошковых образцов
ППЗ – полоса переноса заряда
СЛ – спектры люминесценции
СВЛ - спектры возбуждения люминесценции
ЕМО- молибдат европия
ЕМО-А-О- молибдат европия после аморфизации и последующего термического отжига при 900^0 - 950^0 С
 β' - ЕМО- исходная кристаллическая фаза $Eu_2(MoO_4)_3$
СРК- сильно разупорядоченный кристалл
ФВД – фаза высокого давления
А – ЕМО аморфный молибдат европия
Р β' -ЕМО- кристалл, подвергнутый всестороннему давлению 9ГПа
GMO:Eu – молибдат гадолия с примесью европия
 λ_k - красная граница поглощения кристалла $Eu_2(MoO_4)_3$
 λ_a – красная граница поглощения аморфной фазы $Eu_2(MoO_4)_3$
 λ_α – красная граница поглощения α фазы $Eu_2(MoO_4)_3$
 $\lambda_{p\beta}$ - красная граница поглощения монокристаллов $Eu_2(MoO_4)_3$ после давления 9ГПа
 λ_{aG} - красная граница поглощения аморфного образца GMO:Eu
Eu-O – расстояние между ионами Eu^{3+} и ионами O^{2-}
Gd-O- расстояние между ионами Gd^{3+} и ионами O^{2-}
Mo-O – расстояние между ионом молибдена и кислорода
R-O – расстояние между ионом редкоземельного элемента и ионом кислорода
 α -ЕМО – α фаза молибдата европия

Введение

Интенсивное развитие микроэлектроники и электронной техники требует как разработки материалов, обладающих рядом новых, подчас уникальных физических свойств, так и поиска способов улучшения характеристик имеющихся соединений. Огромные достижения в модификации свойств широко используемых материалов достигнуты в последние годы благодаря направленным изменениям их структурного состояния, в особенности их аморфизации и нанокристаллизации [1-3]. Одним из главных направлений развития современной физики твердого тела является изучение свойств нанообъектов - систем, размеры которых не превышают 100 нм. Уменьшение размеров кристаллов до размеров нескольких десятков нанометров приводит к новым свойствам, резко отличающимся от свойств объемных материалов. В частности, переход соединений в нанокристаллическое состояние не может не отразиться и на их оптических свойствах.

В наночастицах часто происходит смещение в область больших энергий края фундаментального поглощения. Уменьшение размеров нанокристаллов приводит и к изменению их спектров свечения. Влияние размеров наночастиц на их спектральные характеристики наиболее ярко проявляется при размерах наночастиц меньших 10 нм [1-9]. Детальное исследование люминесцентных свойств было проведено, например, для системы ZnO [4-6]. Показано, что уменьшение размеров частиц ZnO от 4 нм до 2 нм приводит к сдвигу границы фундаментального поглощения от 345 нм до 325 нм. Уменьшение размеров CdSe от 4 нм до 2.1 нм приводит к сдвигу красной границы поглощения от 2 эВ до 2.4 эВ [3]. Спектры люминесценции CdS смещаются в коротковолновую область при уменьшении размеров наночастиц [9]. Таким образом, уменьшение размеров наночастиц позволяет кардинальным образом изменять спектральные характеристики материала.

Другим способом модифицирования физических свойств материалов является их аморфизация. Физические свойства многих полупроводниковых и

диэлектрических аморфных материалов, получаемых путем конденсации из газовой фазы на холодную подложку или быстрой закалкой расплава, активно исследуются долгое время. При наличии в аморфном состоянии того же ближнего порядка, что и в кристалле, основные особенности электронной структуры и определяемые ими физические свойства (тип проводимости, существование оптической щели) при переходе из кристаллического в аморфное состояние сохраняются. Известно, что ближний порядок в аморфном и кристаллическом состояниях совпадают для Ge, Si и некоторых других полупроводниковых соединений [10-12]. Однако, потеря дальнего порядка при переходе из кристаллического состояния в аморфное приводит к появлению существенных различий. Это, в первую очередь, существование в аморфных полупроводниках «хвостов» плотности состояний на краях валентной зоны и зоны проводимости; возникновение в энергетических щелях локализованных состояний; нарушения, основанные на законах сохранения квазиимпульса, правил отбора для оптического возбуждения электронных и колебательных состояний.

Прикладной интерес к аморфным системам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в аморфное состояние, что уже обусловило их широкое практическое применение. Так, например, благодаря прозрачности в длинноволновой области спектра, халькогенидные стекла применяются в оптическом приборостроении [11,12]. Сочетание высокого сопротивления и большой фотопроводимости используется в электрофотографии, для изготовления фото-преобразователей изображений [13]. Эффекты переключения и памяти позволяют получать быстродействующие переключатели и матрицы памяти. Пленки аморфного кремния и других аморфных соединений перспективны для создания солнечных батарей [13].

Кроме широкого практического применения, вещества, находящиеся в аморфном состоянии, могут использоваться для получения

нанокристаллических материалов, столь интенсивно исследуемых в настоящее время. Одним из многих способов получения наноматериалов является кристаллизация аморфного образца при отжиге.

Существует большое количество способов получения аморфных систем, например, упоминавшиеся выше конденсация из газовой фазы на холодную подложку или быстрая закалка расплава [11]. В последние годы были развиты и некоторые другие нетрадиционные методы получения аморфных материалов, в том числе, так называемый метод твердофазной аморфизации (ТФА) - путем воздействия на кристаллический образец высокого всестороннего давления. В настоящее время найдено уже несколько десятков веществ, переходящих в аморфное состояние под действием всестороннего давления [14-26]. Как изменяются электронные свойства материала при таком способе аморфизации и какова связь между электронной структурой исходного кристалла и получаемым аморфным состоянием известно крайне мало. Настоящая работа посвящена исследованию влияния твердофазной аморфизации и последующего термического отжига на спектральные характеристики молибдатов редкоземельных элементов. Основные результаты были получены на молибдате европия. Соединение $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ЕМО) было выбрано по следующим соображениям.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), являются весьма эффективными в качестве структурно - чувствительных меток. Свечение РЗЭ катионов обусловлено переходами внутри $4f^n$ электронной конфигурации. Переходы в $4f^n$ оболочке в значительной степени экранируются внешними замкнутыми $5s^2$ и $5p^6$ электронными оболочками, что обуславливает малую ширину линий (меньше 1нм) в спектрах люминесценции [27,28]. Согласно правилам отбора, такие электронные переходы являются, вообще говоря, запрещенными. Однако кристаллическое поле частично снимает запрет. В то же время, энергия взаимодействия $4f$ – электронов с кристаллическим полем значительно больше, чем ширина переходов между $4f^n$ состояниями. Это приводит к существенным

изменениям спектральных характеристик ионов РЗЭ при изменении их локального окружения, что позволяет использовать ионы РЗЭ в качестве структурно-чувствительных меток с целью изучения ближайшего окружения РЗЭ. Молибдат европия имеет несколько структурных модификаций, что позволяет переводить его из одной структурной модификации в другую и изучать взаимосвязь спектральных характеристик с его структурой.

Молибдаты РЗЭ используются в качестве преобразователей ионизирующих излучений, поэтому исследование взаимосвязи спектральных свойств и структуры таких материалов является актуальной задачей. Максимум свечения молибдата европия находится в красной области спектра, что весьма удобно для регистрации свечения при использовании кремниевых детекторов, имеющих максимум чувствительности в ближней инфракрасной области спектра. Важно также отметить, что кристаллы и стекла, активированные РЗЭ, применяются в лазерной технике, а также используются в качестве эффективных люминофоров.

Целью данной работы является изучение зависимости спектральных характеристик материала от его структурного состояния, а также изучение физической природы такой зависимости, позволяющей в дальнейшем управлять люминесцентными свойствами твердых тел. В настоящей работе исследуется влияние аморфного состояния и различных кристаллических модификаций молибдата европия на его спектральные характеристики.

В работе показано, что переход в аморфное состояние приводит к значительному изменению спектров люминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также сопровождается смещением красной границы оптического поглощения в область меньших энергий на ~ 0.8 эВ. Впервые исследованы спектры люминесценции и проведена оценка границы оптического поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Показана возможность использования спектральных методик для исследования начальных стадий формирования кристаллической структуры при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Глава I. Литературный обзор.

1.1 Физические свойства молибдатов редких земель.

Соединения редкоземельных элементов известны довольно давно. Впервые молибдаты редких элементов были описаны Hitchcock в 1895 г [29]. Большая часть молибдатов редких земель $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ имеет одинаковые структурные модификации [29]. Большинство монокристаллов этого класса соединений редкоземельных элементов представляют собой твердые, прозрачные кристаллы с плотностью ~ 5 г/см³. Для примера, плотность α фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет 5.450 г/см³, плотность β' фазы 4.405 г/см³ [29]. Для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ плотности β' и α фаз равны соответственно 4.555 и 5.647 г/см³ [30]. Многие молибдаты РЗЭ имеют несколько структурных модификаций. При выращивании из расплава, монокристаллы $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R= \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ находятся в высокотемпературной тетрагональной β фазе, которая устойчива при температурах $\sim 900^\circ\text{C}$ и выше вплоть до температуры плавления образца. При охлаждении образца, при температурах от 961°C (для Pr) до 805°C (для Dy), должен происходить переход из тетрагональной β фазы в моноклинную α модификацию, термодинамически устойчивую при T , меньших 961°C (для Pr) - 805°C (для Dy). Однако, так как переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается большим ($\sim 25\%$) изменением удельного объема материала, то он в этих веществах имеет крайне медленную кинетику. Поэтому кристалл можно переоохладить и он остается в β фазе при температурах ниже температуры $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. При дальнейшем охлаждении осуществляется еще один подгрупповой фазовый переход в метастабильную, орторомбическую β' фазу при температурах $\sim 200^\circ\text{C}$ [29-33]. При комнатной температуре молибдаты редкоземельных элементов $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ находятся в орторомбической β' фазе. Следует отметить, что при переходе $\beta \rightarrow \beta'$ происходит незначительное изменение (на $10'$) угла между осями **a** и **b** [29].

Молибдаты РЗЭ, находящиеся в орторомбической β' фазе являются сегнетоэлектриками [29-35]. В β' фазе в качестве осей **a** и **b** выбирают оси [110] и [1-10] тетрагональной β фазы, рис.1.1.1. Ось **c**, которая была неполярной в тетрагональной фазе становится полярной в орторомбической модификации [29-33]. Кристалл в β' фазе обычно состоит из доменов, разделенных доменными границами. Структурный переход сопровождается потерей оси симметрии (-4), что приводит к отсутствию компенсации заряда, смещенных относительно друг друга R^{3+} и $(MoO_4)^{2-}$ подрешеток. Это и является причиной возникновения спонтанной электрической поляризации кристалла. Наличие полярной оси **c** дает возможность изменять величину спонтанной поляризации P_s , прикладывая электрическое поле вдоль оси **c**.

Обе фазы β и β' $R_2(MoO_4)_3$ проявляют также и пьезоэлектрические свойства [29]. Кристаллы $Gd_2(MoO_4)_3$ вблизи точки сегнетоэлектрического перехода $T_c \approx 160^\circ C$ демонстрируют скачкообразное изменение параметров решетки, а также температурный гистерезис параметров решетки, рис.1.1.2, 1.1.3 [29]. Поскольку орторомбическая ось **b** немного длиннее, чем ось **a**, то имеется возможность изменять доменную структуру кристалла, прикладывая механическое напряжение вдоль оси **b**. При исследовании кристаллов $Gd_2(MoO_4)_3$ было обнаружено, что воздействие механического напряжения вдоль оси **b** ведет к одновременному обмену осей **a** и **b** с инверсией электрической поляризации [29,33]. При приложении механической нагрузки вдоль оси **b** происходят малые ($\sim 0.1 \text{ \AA}$) смещения ионов. Результат таких смещений можно рассматривать как повороты тетраэдров MoO_4 из одной позиции в другую, что приводит к изменению доменной структуры кристалла [29,31-33]. Наличие этого явления приводит к появлению у β' $R_2(MoO_4)_3$ сегнетоэластических свойств [29,31-33]. Для β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ наблюдались гистерезисные петли изменения деформации образца от приложенного напряжения, аналогичные тем, которые наблюдаются в ферромагнитных материалах, рис.1.1.4.

Монокристаллы β' - $R_2(\text{MoO}_4)_3$ имеют, как отмечалось, орторомбическую симметрию. В этих кристаллах распространение света анизотропно, поэтому β' - $R_2(\text{MoO}_4)_3$ являются двуосными кристаллами. Например, в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [29,36], оптические оси расположены в плоскости (100) и образуют угол, биссектриса которого направлена вдоль направления [001]. При приложении электрического поля к кристаллам, которые имеют структуру β' фазы, возникает электрооптический эффект - изменение показателя преломления света в зависимости от величины приложенного поля [29,37].

Весьма эффективны для изучения доменной структуры кристаллов являются исследования в поляризованном свете. Доменная структура в монокристаллах β' - $R_2(\text{MoO}_4)_3$ проявляется в скрещенных поляризаторах вдоль направления [001] в плоскости (110) [29,38].

Исследования доменной структуры β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ с помощью спектров комбинационного рассеяния показали, что доменные стенки содержат области высокотемпературной β фазы, толщины которых составляют ~ 0.8 мкм [39].

В ряде работ исследуются спектры комбинационного рассеяния и спектры ИК-поглощения $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ [40-42]. Эти спектры содержат значительное число интенсивных полос в диапазонах волновых чисел ~ 900 cm^{-1} , ~ 800 cm^{-1} и ~ 300 cm^{-1} , соответствующих колебаниям полиэдров MoO_4 , RO_6 и RO_8 . В молибдатах с типом структуры $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, например $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$, взаимодействие между MoO_4 и RO_6 полиэдрами отсутствует, и спектральные полосы однозначно характеризуют связи Mo-O и R-O [43]. В спектрах комбинационного рассеяния $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$ присутствуют полосы 956, 995, 944 cm^{-1} которые соответствуют симметричному растяжению MoO_4 , а также наблюдается полоса 818 cm^{-1} , соответствующая колебаниям LuO_6 [43]. Для молибдатов РЗЭ с типом структуры $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, например $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, в спектрах комбинационного рассеяния обнаружены полосы 936, 986, 961 cm^{-1} , также соответствующие симметричному растяжению MoO_4 , полоса 839 cm^{-1} характеризует колебания RO_8 . Присутствие большого числа интенсивных полос

в области $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ для молибдатов со структурой типа $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ авторы объясняют значительным взаимодействием между полиэдрами MoO_4 и RO_8 [43].

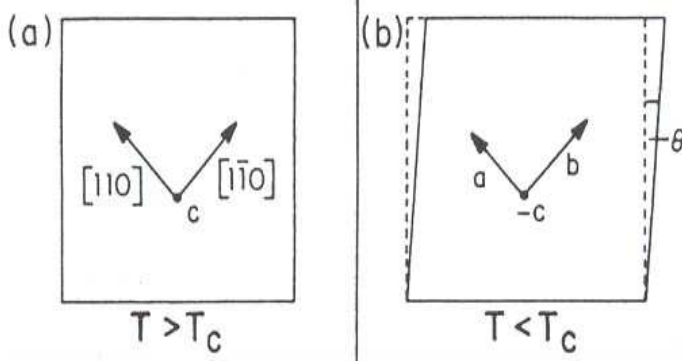


Рис.1.1.1 Изменение формы кристалла при переходе $\beta - \beta'$ $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$

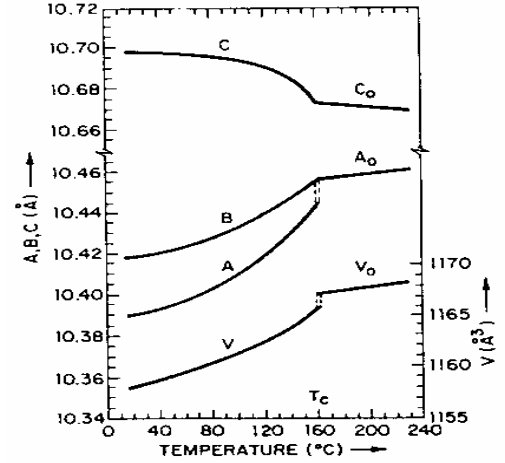


Рис.1.1.2. Температурная зависимость параметров решетки **A, B, C** $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и объема ячейки **V** вблизи T_c

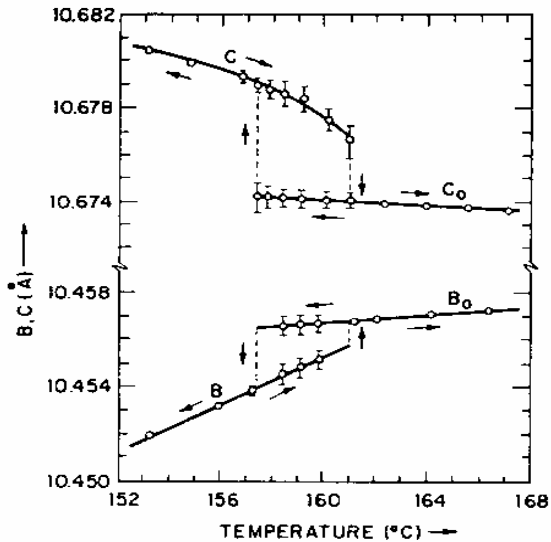


Рис.1.1.3. Температурная зависимость **B, C** от для β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ вблизи T_c

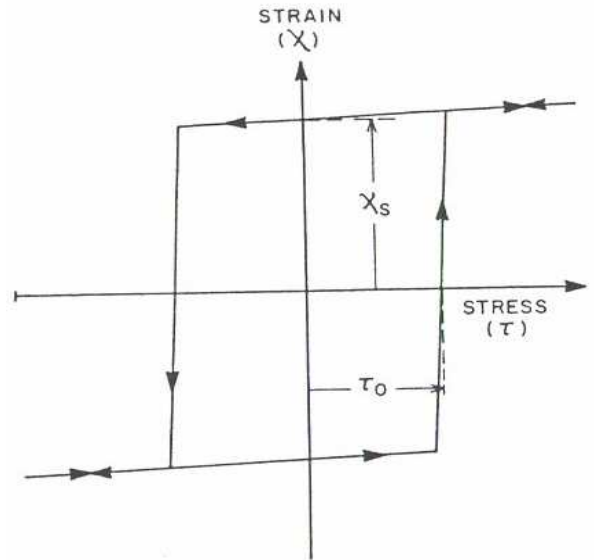


Рис.1.1.4. Зависимость деформации напряжения для β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

1.2 Основные типы структур молибдатов редких земель.

Большинство соединений $R_2(\text{MoO}_4)_3$, например, $R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ имеют три структурных модификации. Равновесной, стабильной при комнатной температуре является моноклинная α фаза, пр.гр $C2/c$ (C_{2h}^6). Число формульных единиц в ячейке $Z=4$. Кроме этой фазы, имеется стабильная при высоких $\sim 900^\circ\text{C}$ температурах тетрагональная β фаза, пр.гр. $P(-4)2_1m$ (D_{2d}^3), $Z=2$. При комнатной температуре, как отмечалось выше, происходит подгрупповой переход из β фазы в другую метастабильную при комнатной температуре орторомбическую β' фазу пр.гр. $Pba2$ (C_{2v}^8), $Z=4$. Некоторые молибдаты редких земель, такие как молибдаты $\text{Ce, Er, Tm, Yb, Lu}$ имеют одну структурную модификацию. Рассмотрим теперь типы структур молибдатов редких земель $R_2(\text{MoO}_4)_3$. Основные сведения о молибдатах приведены в таблице 1 [29].

Первый тип, это структуры $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$. Они представляют собой дефектную структуру шеелита, типа CaWO_4 , рис.1.2.1 где, так же, как и в CaWO_4 , ионы молибдена и кислорода образуют тетраэдры [44,45]. Это термодинамически равновесная при комнатной температуре моноклинная α фаза. В данной структуре атомные позиции редкоземельного иона немного смещены от тех позиций, которые занимает Ca в шеелите. Почти такую же структуру имеет и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [46]. Однако, в отличие от структуры, например $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ионы в ней в большей степени смещены от позиций ионов структуры шеелита. Структуры соединений с $R=\text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$ также можно вывести из структуры шеелита [29]. Формулу $R_2(\text{MoO}_4)_3$ можно выразить как $3(R_{2/3}\Phi_{1/3}\text{MoO}_4)_3$, где Φ - вакантные места. Вакансии и R^{3+} -ионы упорядоченно расположены на позициях ионов Ca . Ближайшим окружение редкоземельного иона являются ионы кислорода, их 8.

Второй тип структур, это структуры метастабильных при $T=300\text{ K}$ фаз, $R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$, но - тетрагональная β и орторомбическая β' фазы. Наиболее подробно структура β и β' фаз была изучена в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [29-33]. Структуры β и β' имеют довольно малые различия. В этих структурах каждый

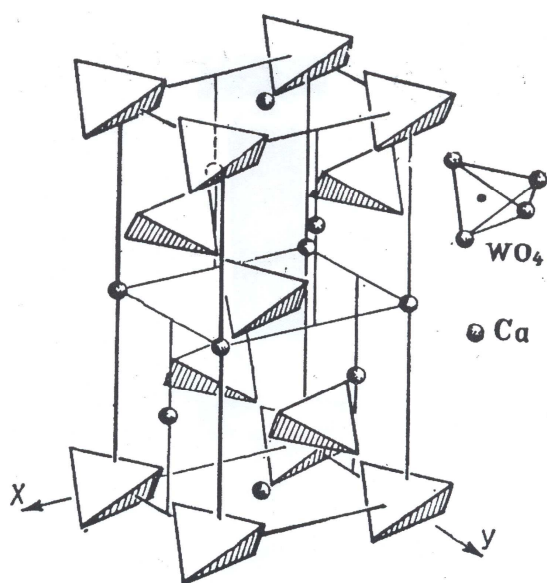
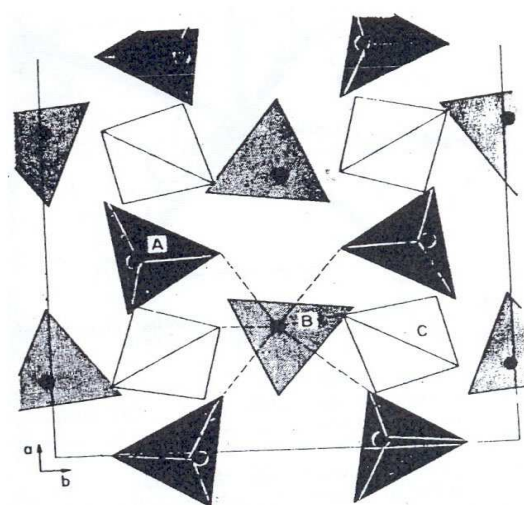
ион Gd^{3+} окружен семью ближайшими ионами кислорода. В вершинах тетраэдра MoO_4 расположены атомы кислорода. Каждый тетраэдр окружен одним или двумя ионами Gd^{3+} . В β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ имеется три кристаллографически независимых положения MoO_4 , рис.1.2.2. В первом положении, А, вершины тетраэдров ориентированы вдоль оси c . Во втором - в положении В, вершины тетраэдров ориентированы противоположно оси c . И в третьем, - в положении С, вершины тетраэдров ориентированы вдоль оси (-4).

В метастабильной β' фазе, так же, как и тетрагональной фазе, редкоземельный ион окружен семью ионами кислорода. В β' фазе существуют две неэквивалентные кристаллографические позиции редкоземельного иона, $Gd(1)$ и $Gd(2)$, которые формируют разделенные слои, перпендикулярные к оси c , рис.1.2.3 [33,47]. В то же время, в β фазе ион редкой земли занимает одно кристаллографическое положение и атомные слои, перпендикулярные к оси c , содержат Gd и Mo . Слои $Gd(1)$ и $Gd(2)$ в β' фазе чередуются с кратчайшим расстоянием 6.3\AA . В слое $Gd(1)$, также, как и в слое $Gd(2)$, редкоземельные ионы формируют пары с расстоянием между ионами 3.9\AA . Дистанция между ближайшими парами составляет 5.4\AA , рис.1.2.3 [47]. Используя координаты атомных позиций для структуры $Gd_2(MoO_4)_3$ [33], структуру β' фазы можно представить следующим образом, рис.1.2.4. Следует также отметить, что фазовый переход $\beta \rightarrow \beta'$ сопровождается малыми смещениями всех атомов, которые составляют $\sim 0,1\text{\AA}$ [29,31-33].

Следующий тип структур, это структуры, эквивалентные структуре $Sc_2(WO_4)_3$ [48,49]. Такую структуру имеют $R_2(MoO_4)_3$, где $R=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ [29]. $R_2(MoO_4)_3$ молибдаты $R=Er, Tm, Yb, Lu$ имеют одну структурную модификацию, ее пр.гр. $Rnca$. В этой структуре RO_6 октаэдры соединены углами с тетраэдрами MoO_4 . Вокруг редкоземельного иона расположены 6 ближайших ионов кислорода. Каждый октаэдр RO_6 связан с 6-ю тетраэдрами MoO_4 и каждый тетраэдр MoO_4 окружен 4-мя октаэдрами RO_6 [29].

Основные структурные сведения о молибдатах РЗЭ.

R	Form	T(°C)	m.p.(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg)	Space group
La	α	848	-	17.006	11.952	16.093	108.44	C2/c
	β	-	1024	5.365	-	11.945	-	I4 ₁ /a
Ce	-	None	1035	16.902	11.842	15.984	108.58	C2/c
	-	987 to β	1045	16.849	11.778	15.914	108.50	C2/c
Pr	α	-	-	7.444	-	10.901	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β	-	-	10.526	10.578	10.901	-	Pba2
	β'	235 to β	-	10.526	10.578	10.901	-	Pba2
Nd	α	961 to β	1081	16.788	11.719	15.849	108.54	C2/c
	β	-	-	7.423	-	10.854	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	225 to β	-	10.497	10.543	10.854	-	Pba2
Sm	α	910 to β	1122	7.562	11.509	11.557	108.98	C2/c
	β	-	-	7.380	-	10.769	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	197 to β	-	10.435	10.472	10.769	-	Pba2
Eu	α	881 to β	1144	7.554	11.459	11.497	109.08	C2/c
	β	-	-	7.363	-	10.727	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	180 to β	-	10.411	10.444	10.727	-	Pba2
Gd	α	857 to β	1171	7.575	11.436	11.424	109.28	C2/c
	β	-	-	7.347	-	10.701	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	159 to β	-	10.388	10.419	10.701	-	Pba2
Tb	α	835 to β	1172	7.529	11.379	11.401	109.21	C2/c
	β	-	-	7.321	-	10.653	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	160 to β'	-	10.352	10.381	10.653	-	Pba2
Dy	α	805 to β	1222	7.514	11.344	11.364	109.31	C2/c
	β	1030 to γ	-	7.303	-	10.615	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	145 to β	-	10.327	10.351	10.615	-	Pba2
	γ	-	-	6.69	-	-	-	Cubic
Ho	β	853 to γ	1245	7.287	-	10.578	-	P $\bar{4}$ ₁ 2m
	β'	121 to β	-	10.304	10.324	10.578	-	Pba2
	γ	-	-	9.921	13.656	9.867	-	Pnca
Er	α	None	1320	9.936	13.515	9.827	-	Pnca
Tm	α	None	1390	9.909	13.445	9.782	-	Pnca
Yb	α	None	1421	9.864	13.411	9.759	-	Pnca
Lu	α	None	1445	9.828	13.389	9.734	-	Pnca

Рис.1.2.1. Структура CaWO₄Рис. 1.2.2. Структура β Gd₂(MoO₄)₃ [32]

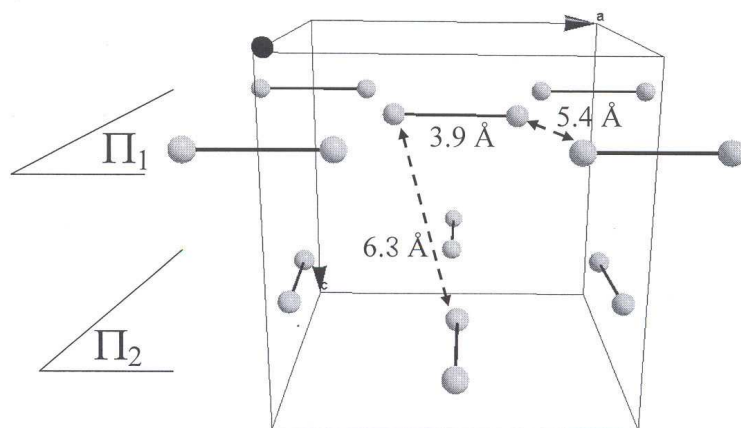


Рис.1.2.3. Расположение ионов Gd^{3+} в $Gd_2(MoO_4)_3$,
 Π_1 - слой $Gd(1)$, Π_2 - слой $Gd(2)$

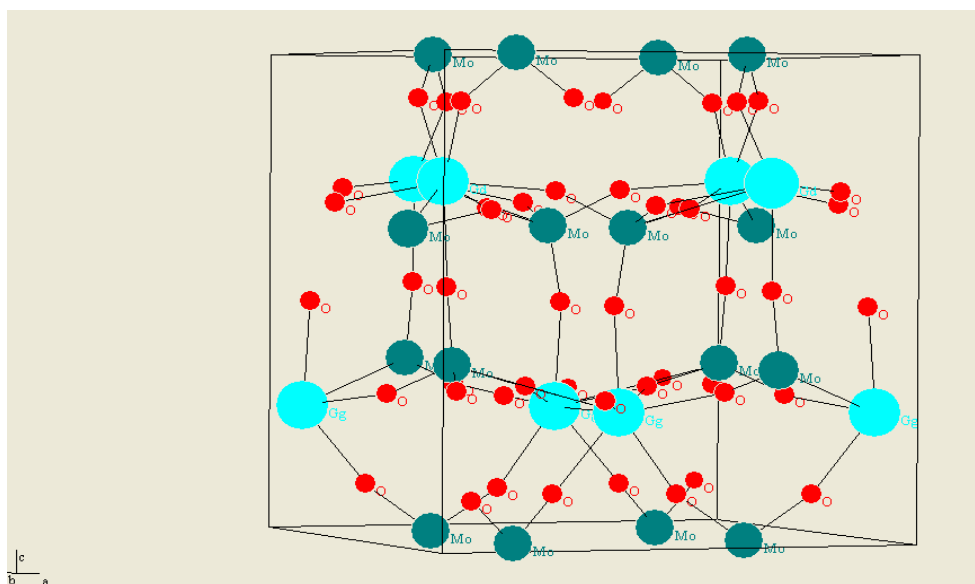


Рис. 1.2.4. Структура β' $Gd_2(MoO_4)_3$: мелкие кружки- O^{2-} , Средние темные – Mo^{6+} , Крупные светлые- Gd^{3+}

1.3 Свободные ионы РЗЭ

Электронные конфигурации ионов РЗЭ имеют в своей основе структуру ксенона и сверх нее электроны на частично заполненной 4f-оболочке, а также два или три внешних электрона: $[Xe] f^n 5d^{0(1)} 6s^2$ [50-52].

Для свободных ионов РЗЭ существуют три основных взаимодействия:

- 1) кулоновское отталкивание между электронами;
- 2) спин- орбитальное взаимодействие;
- 3) ядерное сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия

Кулоновское отталкивание наиболее сильное из трех рассматриваемых взаимодействий. Оно расщепляет каждый энергетический уровень конфигурации на подуровни терма, которые характеризуются значениями полного орбитального квантового числа L и полного спинового квантового числа S . Эффект спин-орбитального взаимодействия сводится к связи векторов L и S в соответствии с рассел-саундерсовской схемой $L+S=J$ (где J -полный момент) и к частичному снятию вырождения терма [50]. Уровень энергии с заданным J для свободного атома является вырожденным, причем кратность вырождения равна $2J+1$ [27,28,52]. Имеется важное правило, известное как правило Хунда, для предсказания, какой из термов соответствует основному состоянию. Самый глубокий терм, возникающий из заданной конфигурации, обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным (при заданной мультиплетности) значением L [27].

1.4 Ионы в кристаллах

Некоторые редкоземельные ионы, например Ce, Eu, Tb, Sm имеют в различных соединениях разную валентность. Ион европия может находиться в двухвалентном состоянии (Eu^{2+}), например в NaCl:Eu [53-55], $\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [56], а также и в трехвалентном состоянии (Eu^{3+}), например в $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$, где $\text{R}=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$.

Полосы свечения Eu^{2+} обусловлены переходами между $4f^65d^1$ и $4f^7$ электронными состояниями. Согласно правилами отбора, такие переходы являются разрешенными. Полосы люминесценции Eu^{2+} расположены в области ~ 400 нм [57,58].

Наибольший интерес представляют трижды ионизованные ионы РЗЭ. Оптически активными в R^{3+} являются переходы между $4f^n$ -состояниями. Как отмечалось, эти переходы запрещены по четности, однако запрет частично снимается внешним кристаллическим полем, благодаря чему эти электронные переходы оказываются возможными [27,28].

На редкоземельный ион в кристаллах действует потенциал $V(r)$ кристаллического поля, которое создается зарядами eZ_i соседних ионов, расположенных в точках R_i . В приближении модели точечных зарядов соседних ионов потенциал имеет вид:

$$V(r) = \sum eZ_i / |r - R_i|$$

Этот потенциал частично снимает $(2J+1)$ -кратное вырождение уровней мультиплета свободного иона РЗЭ. Расщепления, вызываемые действием $V(r)$, гораздо меньше, чем энергетические расстояния между уровнями различных мультиплетов, так что смешиванием различных мультиплетов обычно можно пренебречь [28,50]. При таком рассмотрении РЗЭ отличаются, например, от переходных элементов группы железа, где расщепление, вызванное кристаллическим полем, больше, чем расстояния между уровнями различных мультиплетов. Слабое расщепление для РЗЭ обусловлено тем, что 4f-электроны, во-первых, экранируются внешними электронами от действия потенциала $V(r)$ и, во-вторых, ионы достаточно удалены друг от друга. Число уровней, возникающих в результате снятия вырождения, зависит от симметрии кристаллического поля: чем выше симметрия, тем меньше уровней. Большинство соединений РЗЭ имеют относительно низкую симметрию, однако влияние более высокой симметрии можно исследовать путем введения ионов РЗЭ в другие вещества.

1.5 Уровни энергии Eu^{3+} - иона.

Электронную конфигурацию иона Eu^{3+} можно представить следующим образом: $\dots 4f^6 5s^2 5p^6$ [27,52]. Ионный радиус Eu^{3+} составляет $\sim 1.09 \text{ \AA}$. Основное состояние иона Eu^{3+} , 7F_0 [27,28,50]. Для свободного иона Eu^{3+} характерна следующая схема расположения энергетических уровней, рис.1.5.1 [27].

Согласно правилам отбора, в спектрах люминесценции Eu^{3+} , находящегося в кристаллической решетке, возможны следующие электрические и магнитные дипольные переходы [28]:

Электродипольные переходы:

$ J \pm J' \leq 2$	$ J \pm J' \leq 4$	$ J \pm J' \leq 6$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2,3}$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{3,4,5}$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{5,6}$
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{2,3,4,5,6}$	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{4,5,6}$
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4,5}$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4,5,6}$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$

Магнитодипольные переходы:

$${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 \quad {}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,2} \quad {}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{1,2,3} \quad {}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{2,3,4},$$

В кристаллической решетке энергетический спектр иона Eu^{3+} претерпевает изменения. Как уже было сказано выше, в молибдатах $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Pr} \dots \text{Ho}$, в орторомбических фазах редкоземельные ионы занимают два кристаллографических положения, однако расположение их электронных уровней близко. Согласно [47], при введении примеси Eu^{3+} в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ положения уровней энергии Eu^{3+} для двух кристаллографических положений РЗЭ отличаются незначительно, рис.1.5.2. Меняя тип кристалла и его симметрию, можно незначительно изменять энергетическую структуру иона Eu^{3+} . На рис.1.5.3 для некоторых соединений показаны значения и число компонент расщепления уровней энергии 5D_0 , 7F_2 , 7F_1 . Наиболее интенсивными электронными переходами в ионе Eu^{3+} являются переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$.

В соединении $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ наибольшую интенсивность имеют линии излучения света, соответствующие электрическому дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Поскольку уровень 5D_0 не расщепляется ($2J+1=1$), а уровень 7F_2 может расщепиться на 5 уровней ($2J+1$), то мы должны наблюдать пять спектральных линий в красной (~ 600 нм) области спектра. В молибдате европия из-за наличия двух кристаллографических позиций Eu^{3+} число спектральных линий должно удваиваться. Однако, положения уровней энергий ионов РЗЭ, находящихся в

двух кристаллографических положениях очень близки, поэтому, в ряде случаев, в спектре люминесценции мы наблюдаем не удвоение числа линий, а только лишь их уширение [47].

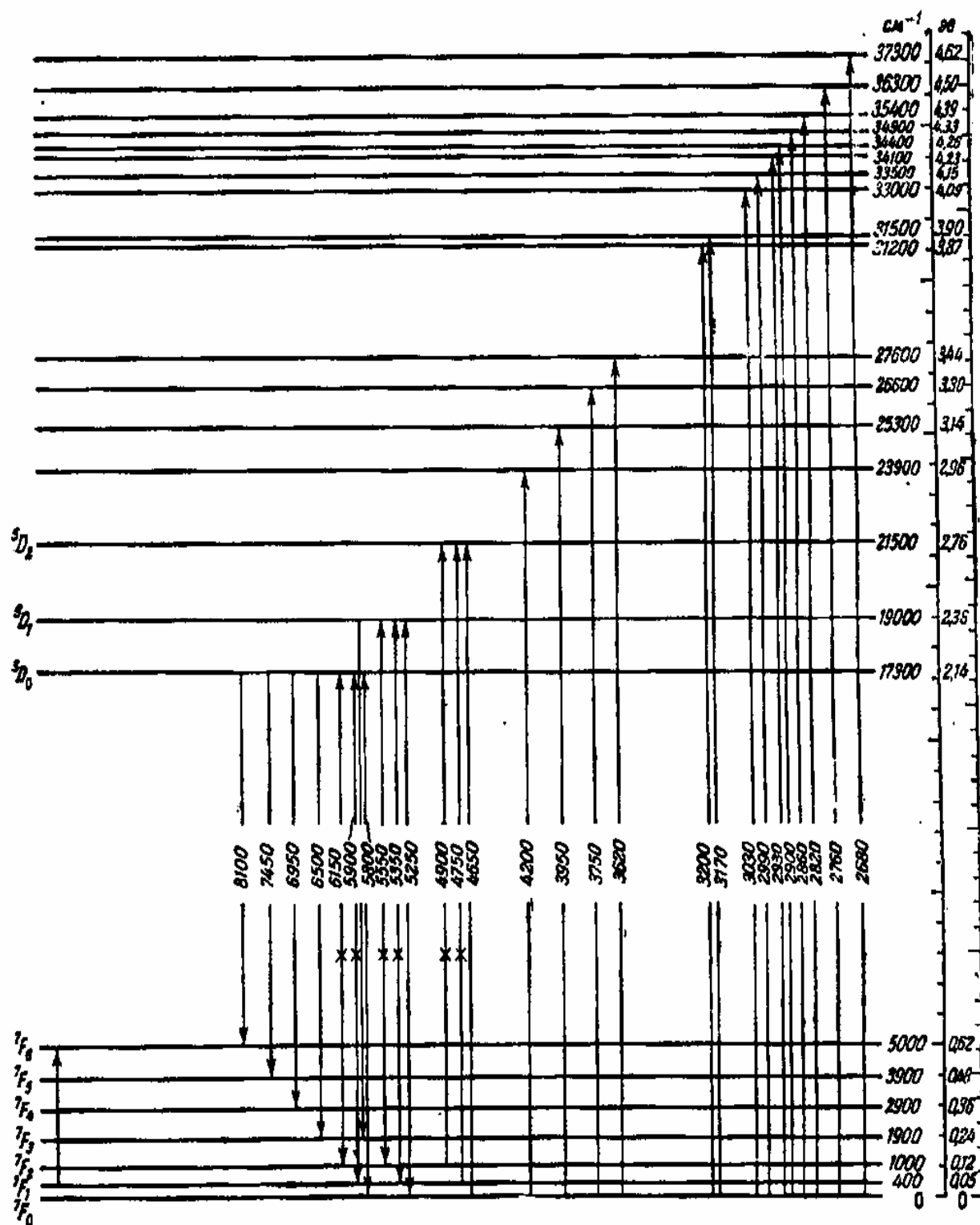


Рис.1.5.1. Схема уровней энергии Eu^{3+} [27], стрелками показаны длины волн в Å

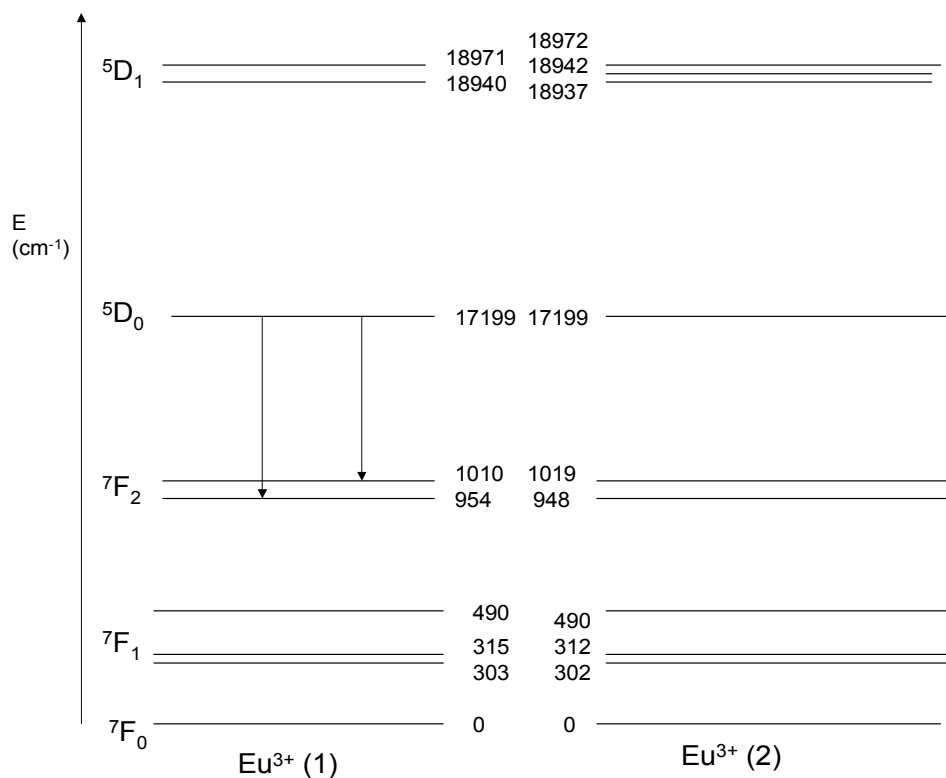


Рис. 1.5.2. Схемы электронных уровней Eu^{3+} в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [47]

	$\text{EuP}_3\text{O}_{14}$ [Ref. 18]	$\text{Eu}^{3+}: \text{GdNbO}_4$ [Ref. 17]	$\text{Eu}^{3+}: \text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [Ref. 13]	$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ This work
$5D_0$	<u>17291</u>	<u>17210</u>	<u>17199</u>	<u>17230</u>
$7F_2$	1181 } 239 942	1255 } 379 876	1244 1212 1154 1135 } 296 1010 1019 954 948	1222 1195 1135 1072 995 988 930 918
				477 402 270 } 207
$7F_1$				
$7F_0$	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>

Рис.1.5.3. Схема расположения уровней Eu^{3+} для некоторых систем [76]

1.6 Спектральные характеристики соединений, содержащих Eu^{3+} -ионы.

Наиболее интенсивные полосы свечения Eu^{3+} , обусловленные переходами между состояниями $4f^6$ оболочки, находятся в красной области спектра 590 - 700 нм. Эти спектральные линии даже при $T \sim 300\text{K}$ имеют полуширину < 1 нм, что позволяет исследовать симметрию локального окружения иона Eu^{3+} .

Аморфизация соединений, содержащих ионы РЗЭ, приводит к уширению полос люминесценции, а также к изменению их интенсивностей. Так, например, наблюдаются различия спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции кристаллического и аморфного $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с примесью Eu^{3+} [59-61]. В спектрах люминесценции кристаллического $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ наиболее интенсивные полосы люминесценции соответствуют переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (~ 590 нм), в то же время, наблюдается слабая полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ нм, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. В аморфном $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ происходит уширение полос люминесценции и перераспределение их интенсивностей. Наиболее интенсивной становится полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} \sim 613$ нм, которая соответствует электрическому дипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Это свидетельствует о том, что большинство ионов Eu^{3+} в аморфном материале расположены в местах без центра инверсии. Наличие центра инверсии накладывает запрет на электродипольные переходы [28]. Поэтому полоса с $\lambda \sim 610$ нм в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ имеет малую интенсивность. В то же время, в аморфном состоянии из-за нарушения локального окружения РЗЭ интенсивность этой полосы существенно увеличивается и полоса уширяется.

При переходе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ из аморфного состояния в кристаллическое, было обнаружено смещение в область меньших длин волн ультрафиолетовой полосы возбуждения люминесценции от 274 до 244 нм. Эта полоса является полосой переноса заряда $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Ион Eu^{3+} имеет тенденцию к достройке до энергетически выгодной $4f^7$ конфигурации, что приводит к переносу заряда от ближайших ионов к ионам европия и сопровождается появлением полосы поглощения в диапазоне 250 – 300 нм [28]. Когда $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ находится в

аморфном состоянии, ионы Eu^{3+} имеют большее координационное число [59], а значит и плотность электронных облаков ионов O^{2-} , окружающих Eu^{3+} , будет выше, что приводит к меньшей энергии переноса электронов от O^{2-} к Eu^{3+} [59]. Полосы переноса заряда наблюдаются в спектрах возбуждения люминесценции многих соединений Eu^{3+} , например, в солях органических кислот [62].

Кристаллическая структура материала существенным образом влияет на степень снятия вырождения и возможность реализации электронных переходов между состояниями 4f-оболочек РЗЭ. Рассмотрим на примере нескольких соединений $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ как ближайшее окружение РЗЭ влияет на спектры люминесценции Eu^{3+} .

Были проведены исследования спектральных характеристик боратов лютеция и иттрия ($\text{LuVO}_3, \text{YVO}_3$) с малыми (~0.5%) количеством примеси Eu^{3+} . Эти соединения являются изоструктурными соединениями и могут иметь структуры кальцита и ватерита [63]. Когда $\text{YVO}_3:\text{Eu}$ имеет структуру ватерита, в спектрах люминесценции в диапазоне от 580 - 640 нм (при резонансном возбуждении Eu^{3+} с $\lambda=395$ нм) содержится 6 полос. В то же время, когда $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$ имеет структуру кальцита, то спектры люминесценции, при той же длине волны возбуждающего света, в интервале длин волн 580 - 640 нм содержат 4 полосы люминесценции. Наблюдаемые полосы свечения в диапазоне 580 - 640 нм соответствуют переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в Eu^{3+} . Число ближайших соседей Eu^{3+} в структурах кальцит и ватерит равно соответственно 4 и 7. Очевидно, что количество ближайших ионов и симметрия их расположения относительно РЗЭ влияют на интенсивности и число компонент ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ электронных переходов в Eu^{3+} . Чем выше симметрия ближайшего окружения, тем меньше степень снятия вырождения. Более симметричное окружение Eu^{3+} в структуре кальцита приводит к меньшему числу полос в спектрах люминесценции.

Весьма эффективным фосфором является система $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [64,65]. Решетка Y_2O_3 имеет кубическую структуру с двумя типами окружения катионов - C_2 и

S_6 -симметрии. В элементарной ячейке катионы этих двух типов находятся в соотношении 3:1 [66,67]. Распределение ионов Eu^{3+} при изоморфном замещении иттрия в узлах одного и другого типов равновероятно. Благодаря меньшему количеству центров S_6 , в спектрах люминесценции Eu^{3+} в Y_2O_3 проявлялись линии, в основном, центра C_2 . Исключением является магнито-дипольный переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, для которого наблюдались пять компонент штарковской структуры вместо трех, разрешенных для симметрии C_2 . В работе [66] была показана принадлежность остальных двух линий ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ переходу Eu^{3+} с локальным окружением, которое имеет симметрию S_6 .

Аналогичным образом в моноклинной решетке оксида гадолиния с примесью Eu^{3+} было обнаружено наличие трех кристаллографически неэквивалентных центров люминесценции, в которых ионы Eu^{3+} расположены в позициях с симметрией локального окружения C_s . В спектре люминесценции были обнаружены три линии резонансного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ с частотами 17288 (578.4нм), 17178 (582.1нм), 17172 (582.3нм) cm^{-1} . Поскольку этот переход может иметь только одну полосу свечения, то наличие трех полос свидетельствует о существовании трех типов центров люминесценции в Gd_2O_3 [68].

Образование разных типов центров люминесценции может быть связано с необходимостью компенсации избыточного положительного заряда РЗЭ. Такая ситуация имеет место в кристаллах флюорита ($CaF_2:Eu$), где ионы Eu^{3+} замещают двухвалентные ионы Ca^{2+} . При выращивании кристаллов флюорита, активированных трехвалентным европием, в зависимости от концентрации примеси, образуются несколько центров люминесценции: тетрагональный центр C_{4v} , ромбические центры люминесценции C_{2v} и тригональный - C_{3v} , которым соответствуют разные спектры свечения (метод концентрационных серий) [69]. В работе показано, что в кристаллах CaF_2 при $\beta < 10^{-4}$ доминируют, в основном, центры кубической симметрии, где β -доля катионных узлов занятых ионами РЗЭ. При $\beta \sim 10^{-3}$ преобладают центры тетрагональной симметрии, при дальнейшем увеличении концентрации РЗЭ преобладают центры C_{2v} [69].

1.7 Влияние аморфизации на спектральные характеристики $R_2(MoO_4)_3$.

Аморфные материалы, обладая рядом уникальных свойств, привлекают внимание исследователей уже в течение нескольких десятилетий. По ряду свойств эти материалы превосходят кристаллы, поэтому заменяют последние в традиционных областях их применения: к таким новым материалам относятся, например, аморфные магнетики, аморфный кремний и др.

Получают аморфные и стеклообразные материалы преимущественно путем быстрого охлаждения расплавов или из газовой фазы, если удастся воспрепятствовать процессам зародышеобразования и кристаллизации. При этом более высокая свободная энергия расплава, раствора или газовой фазы, по крайней мере частично, сохраняется и при затвердевании. Так, например, в 1960г Клемент, Уилленс и Дувез впервые описали стеклообразные металлические сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов [11,70,71].

Одним из широко известных методов получения аморфных материалов, является образование аморфных осадков в химии водных растворов [11]. Этот метод основан на выпаривании растворителя из раствора. Если изменения условий при осаждении материала происходят настолько быстро, что образуются сильно пересыщенные растворы, то времени на образование и рост зародышей кристаллов оказывается недостаточно, что и приводит к возникновению аморфного состояния соединения. Не менее известным является метод получения аморфных материалов из газовой фазы путем конденсации твердого вещества из паровой фазы на подложку [72].

Электронная структура аморфных полупроводников существенным образом отличается от электронной структуры соответствующих кристаллов. В аморфном материале, в отличие от кристалла, дальний порядок нарушен, тогда как ближний порядок изменяется лишь незначительно. Это приводит к тому, что на границах оптической щели аморфных полупроводников возникают электронные состояния, так называемые “хвосты” плотности состояний [10,11].

Такая особенность электронной структуры аморфных полупроводников приводит к тому, что в отличие от кристаллических тел, в области красной границы оптического поглощения коэффициент поглощения света в зависимости от длины волны света изменяется не столь резко. Условно, в аморфных полупроводниках можно выделить три области оптического поглощения, показанные на рис.1.7.1. Области В и С обусловлены электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости. Коэффициент поглощения в этих областях изменяется от 10^4 до 10^6 см^{-1} . В области А, обусловленной переходами между дефектными состояниями, коэффициент поглощения меньше 10^3 см^{-1} [10].

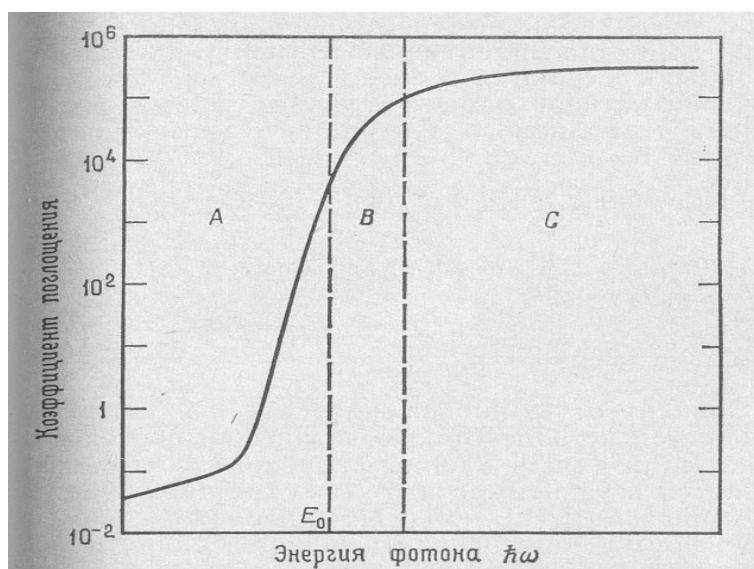


Рис.1.7.1. Примерный вид спектра поглощения аморфных полупроводников [10]

В последние годы, как уже отмечалось выше, был развит новый метод получения аморфных материалов, так называемый метод твердофазной аморфизации (ТФА) - путем воздействия на кристаллический образец всестороннего давления. Под действием высокого всестороннего давления, согласно данным рентгеноструктурных исследований, молибдаты Gd, Sm, Tb и Eu переходят в аморфное состояние [73-75]. Показано, что величина давления, при котором осуществляется переход в аморфное состояние, составляет 8-9 ГПа [73-75]. Имеется довольно мало работ, посвященных исследованиям

физических свойств материалов при таком способе аморфизации. В работе [76] исследовались спектры люминесценции β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при разных величинах всестороннего давления. При проведении этих исследований образец находился в камере высокого давления. При таких измерениях “in situ” наблюдались радикальные изменения спектров люминесценции. В работе показано, что при увеличении всестороннего давления до 3-4 ГПа происходит увеличение количества спектральных линий в диапазонах длин волн: 576-583, 582-602 нм. Например, полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \sim 579.8$ нм соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, является невырожденной ($J=0$) и не может быть расщеплена кристаллическим полем. Однако при всестороннем давлении 2.1 ГПа в спектре люминесценции, в области $\lambda \sim 579$ нм, наблюдалось 8 полос люминесценции с λ_{max} от 578 нм до 581.4 нм, что свидетельствует о том, что все 8 ионов Eu^{3+} , входящие в элементарную ячейку $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, расположены в неэквивалентных кристаллографических позициях. При дальнейшем увеличении внешнего давления до 2.5 ГПа число полос люминесценции не изменяется, однако наблюдаются изменения их относительных интенсивностей, что свидетельствует об изменении расстояний между Eu^{3+} и O^{2-} . Увеличение давления до 5.8 ГПа приводит к значительному упрощению спектра люминесценции. В спектре наблюдаются 4 полосы свечения, связанные с повышением симметрии локального окружения Eu^{3+} . Авторы объясняют это структурным фазовым переходом, который предшествует аморфному состоянию. При воздействии на образец давления 9.4 ГПа в спектрах люминесценции наблюдается одна широкая полоса свечения с максимумом при $\lambda_{\text{max}} \sim 580$ нм, и согласно [73], образцы переходят в аморфное состояние.

В спектре люминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, в диапазоне длин волн 602 - 637 нм, полосы свечения обусловлены переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Спектр люминесценции исходного образца содержит 5 полос малой интенсивности и столько же интенсивных полос свечения. При увеличении всестороннего давления происходит перераспределение интенсивностей компонент свечения. Полосы

свечения, имеющие малую интенсивность, становятся сравнимы с интенсивными линиями. Повышение всестороннего давления до 6.2 ГПа приводит к изменению формы спектра, однако число полос в спектре люминесценции остается неизменным. При воздействии давления 9.4 ГПа спектр люминесценции представляется собой одну широкую полосу с максимумом при $\lambda_{\max} \sim 616$ нм. При проведении рентгеноструктурных исследований $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутого всестороннему давлению вплоть до ~ 5 ГПа, было обнаружено, что дифрактограммы образцов содержат уширенные рефлексы [73]. Согласно [73], при воздействии давления от 2.2 до 2.8 ГПа осуществляется структурный переход β' фазы в низкосимметричную δ фазу, структура которой неизвестна. Процесс аморфизации молибдатов РЗЭ исследовался также методами ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света. При давлении 6.2 ГПа в спектрах комбинационного рассеяния $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается уширение полос, соответствующих внутренним колебаниям MoO_4 тетраэдров (в области $700\text{-}1000$ см^{-1}). При увеличении давления до 6.8 ГПа, в спектрах комбинационного рассеяния появляются широкие, бесструктурные полосы в интервалах $300\text{-}500$ см^{-1} и $700\text{-}1100$ см^{-1} , которые сохраняются вплоть до окончательной аморфизации ЕМО, которая, согласно данным рентгеноструктурных исследований, происходит при давлениях $\sim 8\text{-}9$ ГПа [73].

Исследование спектров комбинационного рассеяния и спектров ИК-поглощения, проведенное на $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, показало, что при переходе в аморфное состояние происходит искажение тетраэдров MoO_4 , т.е. изменение длин и углов связей тетраэдра MoO_4 [77], т.е. также как и в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, при аморфизации происходит нарушение порядка расположения ионов кислорода вокруг Eu^{3+} - ионов.

Изучение влияния барических воздействий на устойчивые при $T=300$ К α структуры соединений $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ показало, что аморфизация этих соединений происходит при более высоких давлениях - 18 ГПа и 13 ГПа соответственно и, что особенно важно, является обратимой [78]. Механизм

аморфизации α структур авторы объясняют разориентациями положений тетраэдров MoO_4 . Обратимая аморфизация наблюдается также для некоторых других молибдатов, например, для $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, структура которого близка к структуре шеелита. Для этого соединения переход в аморфное состояние происходит при ~ 27 ГПа и также объясняется разупорядочением тетраэдров MoO_4 [79].

1.8 Постановка цели и задач исследований.

В последние годы развивается методика аморфизации кристаллов при воздействии на образец высокого всестороннего давления. При этом, неупорядоченное состояние получается непосредственно из кристаллического. Цель настоящей работы – исследование спектральных характеристик (спектров возбуждения люминесценции, спектров люминесценции и спектров пропускания) исходной кристаллической и аморфной фаз молибдата европия; изучение эволюции спектральных характеристик и структуры при отжиге аморфного молибдата европия в области температур 450 - 950 °С; выяснение особенностей формирования кристаллической структуры при рекристаллизации аморфной фазы; исследование аморфного состояния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ с использованием Eu^{3+} в качестве оптически активных и структурно-чувствительных меток.

В настоящей работе выполнены следующие исследования:

- 1) Изучено влияние барических воздействий на спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$
- 2) Определены последовательности образования структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфных образцов.
- 3) Изучено смещение красной границы оптического поглощения молибдата европия при аморфизации и последующем отжиге аморфного ЕМО.
- 4) Исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции моноклинной α фазы молибдата европия, а также определено положение красной границы оптического поглощения α фазы ЕМО.

Глава II Методика эксперимента.

2.1 Выращивание кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Кристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ выращивались на воздухе из предварительно синтезированной шихты, помещенной в платиновый тигель, по методу Чохральского. Скорость вращения кристалла составляла 50 об/мин, скорость вытягивания из расплава не превышала 3 мм/час. Чтобы избежать перехода из высокотемпературной β фазы в α фазу, охлаждение выращенного кристалла осуществлялось с высокой скоростью ($\sim 1000^\circ\text{C}/\text{час}$). Полученные образцы имели форму цилиндров диаметром 15 мм и длиной 25 мм. (Выращивание кристаллов осуществлялось Редькиным Б.С.)

2.2 Методика барических воздействий.

Барическим воздействиям подвергались как монокристаллы, так и измельченные в порошок образцы. Перевод порошковых образцов в аморфное состояние с использованием методики твердофазной аморфизации (ТФА) осуществлялся в камере высокого давления типа “тороид” в квазигидростатических условиях при давлении 9 ГПа при комнатной температуре и выдержке при высоком давлении в течение 3-5 часов. Порошкообразный образец помещался в тефлоновую ячейку цилиндрической формы, которая находилась в контейнере из катлинита. Давление в камере создавалось путем сжатия контейнера, помещенного между двумя идентичными пуансонами.

Барические воздействия на монокристаллы осуществлялись при гидростатических условиях при таком же давлении и температуре, однако выдержка образца при высоком давлении составляла 7 суток. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов этанол – метанол, сохраняющаяся в жидком состоянии при этих давлениях. Схема установки, для

проведения барических воздействий представлена на рис.2.2.1. (Твердофазная аморфизация образцов проводилась при участии Сеницына В.В)

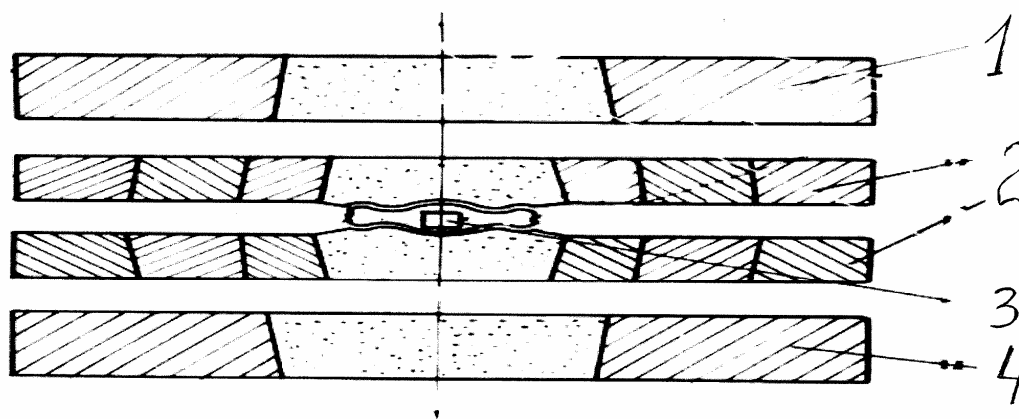


Рис. 2.2.1. 1, 4 – твердосплавная подкладочная плита
2- камера высокого давления
3- катлинитовый контейнер с ячейкой высокого давления

2.3 Структурная аттестация образцов.

Структурная аттестация порошковых образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием Cu-K_α излучения (длина волны 1.54 \AA) в интервале углов $5-80^\circ$. Рентгеновские исследования монокристаллов осуществлялись на дифрактометре BRUKER X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD детектором. Использовалось Mo-K_α излучение (длина волны излучения 0.71 \AA). Образец был разделен на мелкие кусочки, среди них выбирался фрагмент с линейными размерами около $0.1 \times 0.1 \times 0.15 \text{ мм}^3$. Он укреплялся на тонком волоске ($d < 0.1 \text{ мм}$) микроскопической каплей смолы. Эффективный размер рентгеновского пучка в области расположения образца составлял 0.3 мм , так что образец находился в пучке, в то время как волосистой столбик практически не попадал в пучок.

Для подтверждения перехода в аморфное состояние подвергнутых барическим воздействиям образцов, проводились исследования методом электронной микроскопии. Образцы в виде порошка наносились на углеродную подложку и исследовались “на просвет” с помощью электронного микроскопа JEM-100 CX. При ускоряющем напряжении 100 кВ , длина волны электронов

составляла $0,037\text{\AA}$. (Рентгенноструктурные исследования были выполнены Шмытько И.М и Хасановым С.С, электронно-микроскопические исследования были выполнены Ароным А.С.)

2.4 Методика спектроскопических исследований.

Проведение спектроскопических исследований молибдатов редких земель осуществлялось на установке, принципиальная схема которой приведена на рис.2.6.1. В качестве источников света использовались ксеноновая лампа ДКСШ-120. В работе использовались монохроматоры МДР-4, одинарный с решеткой 2400 шт/мм, и двойной - МДР-6, с решеткой 1200 шт/мм. Дисперсия монохроматоров 13 \AA/мм . Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности от 170 до 830 нм) и нановольтметром В2-38. Полученные данные записывались с помощью ПК. Сканирование по длинам волн осуществлялось с помощью шаговых двигателей, управляемых также с помощью ПК. Спектры люминесценции изучались, чаще всего, в интервале длин волн 605-630 нм. В этой спектральной области наблюдаются наиболее интенсивные полосы люминесценции. В некоторых случаях свечение исследовалось в областях 550-750 и 570-600 нм. Спектры возбуждения люминесценции изучались в интервале длин волн 275-500 нм. Фотоумножитель ФЭУ-106, расположенный после образца (сверху справа на рис.2.4.1) использовался при изучении спектров пропускания образцов. Исследование спектров люминесценции при температуре жидкого гелия были проведены с помощью оптического криостата, изображенного на рис.2.4.2.

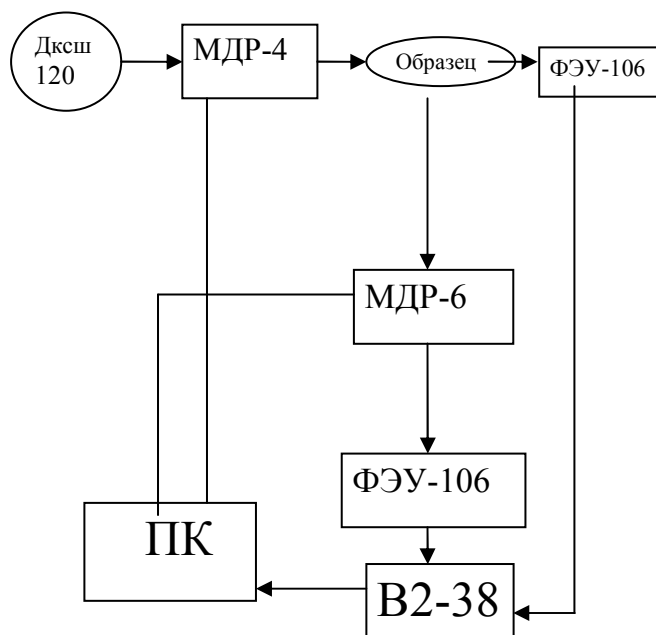


Рис. 2.4.1. Схема установки для спектроскопических исследований

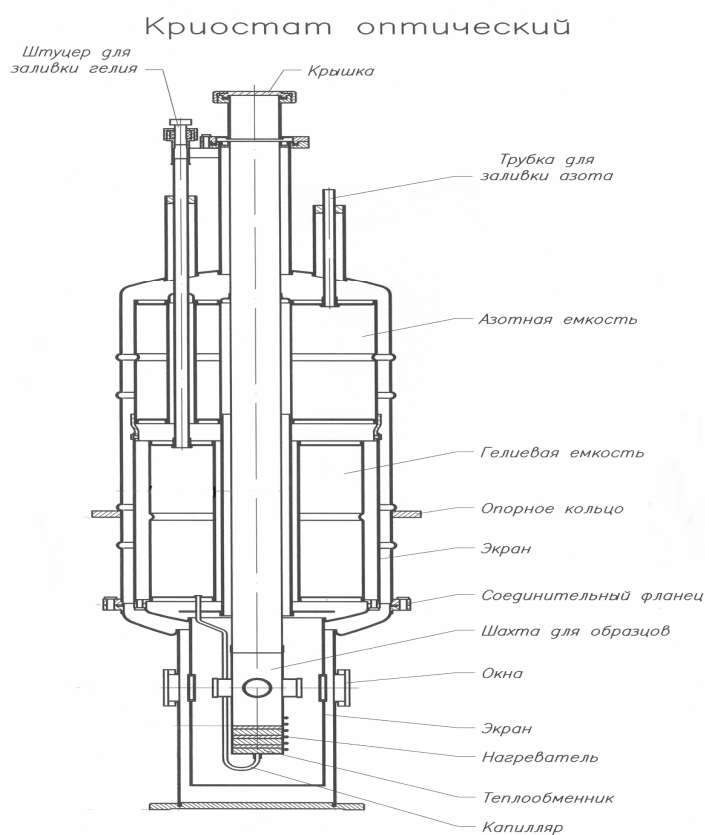


Рис. 2.4.2. Схема гелиевого криостата

2.5 Приготовление образцов для спектроскопических исследований.

Получение микрокристаллических образцов, средний размер которых составлял ~ 10 мкм, осуществлялось путем измельчения исходного монокристаллического образца. При этом в микрокристаллах возникали дефекты, которые незначительно искажали спектры возбуждения люминесценции в области длин волн 330-360 нм, рис.2.5.1. Следует отметить, что спектры люминесценции при измельчении монокристаллов практически не изменялись.

Для устранения дефектов, возникающих при измельчении монокристаллов, порошки отжигались при температурах 500-550⁰С в течение 3 часов. Такой отжиг приводит практически к полному восстановлению исходного спектра возбуждения люминесценции. На рис.2.5.1 представлены спектры возбуждения люминесценции до и после измельчения, а также после отжига образца при 550⁰С.

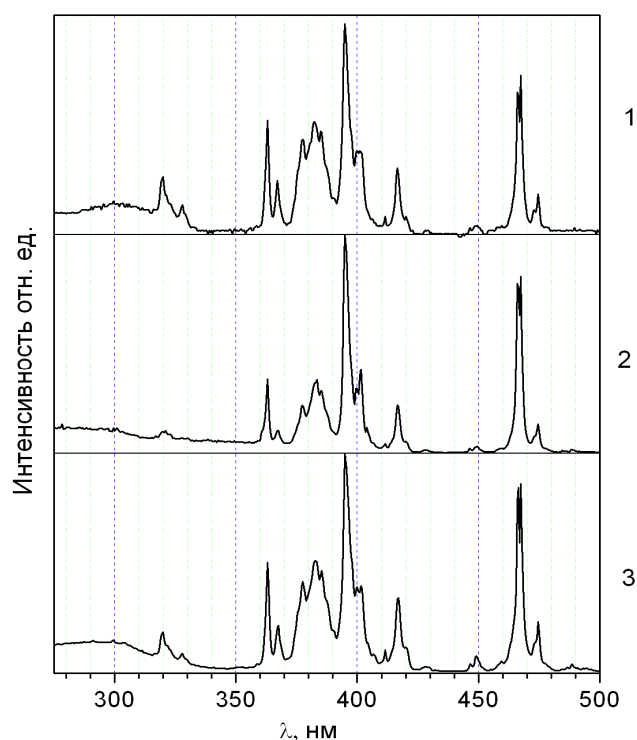


Рис. 2.5.1.Спектры возбуждения люминесценции с $\lambda_{\max} = 614$ нм
 1- исходный кристалл,
 2-измельченный микрокристаллический образец,
 3-отожженный при 550⁰С микрокристаллический образец

2.6 Методика изучения спектров пропускания аморфных образцов.

Для оценки оптической щели аморфного образца проводились исследования спектров пропускания света. Измельченный в порошок аморфный образец помещался между двумя кварцевыми окнами. Толщина слоя порошка в таком контейнере ~ 100 мкм, размер частиц составлял ~ 10 мкм. Исследовался спектр пропускания тонкого слоя порошка. Для того, чтобы исключить влияние люминесценции образца, вообще говоря, возбуждаемой при такой схеме эксперимента, между контейнером с образцом и ФЭУ помещался полосовой фильтр, прозрачный в области 300-400 нм. Контейнер с образцом и фильтром помещался на входное окно ФЭУ, рис.2.6.1.

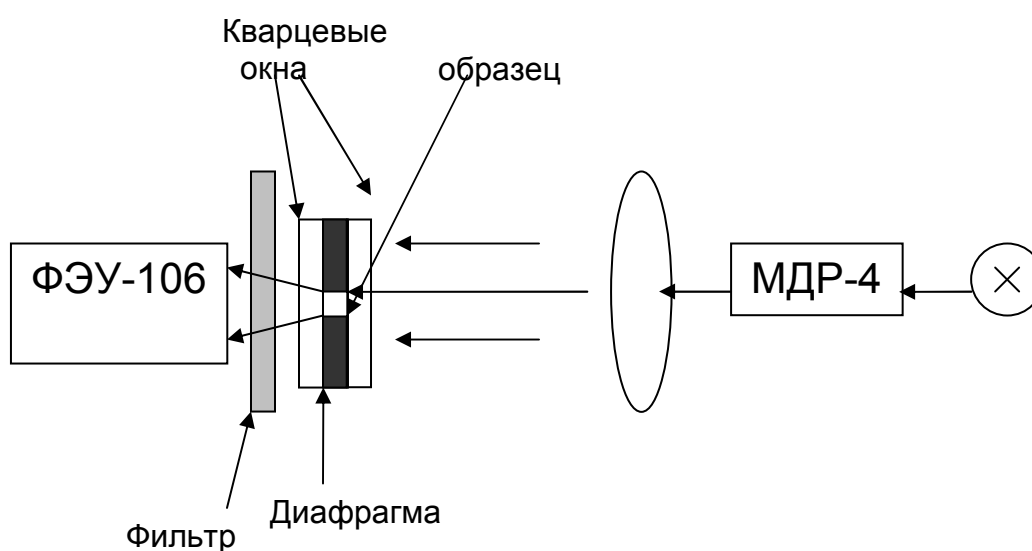


Рис.2.6.1. Схема установки для изучения спектров пропускания порошкообразных образцов

Несмотря на то, что при таком способе исследования спектра пропускания образца значительная часть света рассеивалась, все же сигнал, регистрируемый ФЭУ, был значительно больше шумов ФЭУ. Данный метод оценки ширины оптической щели является весьма приближенным, однако позволяет оценить красную границу оптического поглощения образца. Первоначально такие эксперименты были проведены на модельных порошковых образцах, полученных измельчением монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Поскольку

монокристаллические образцы прозрачны, то имеется возможность исследовать их спектры пропускания, а затем сравнить их со спектрами пропускания монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, измельченных в порошок. На рис.2.6.2 приведены спектры пропускания света измельченного монокристалла и пластинки исходного монокристалла. Согласно рис.2.6.2, красная граница оптического поглощения измельченного в порошок монокристалла находится при ~ 313 нм, что практически совпадает с положением красной границы поглощения пластинки монокристалла, толщина которой 0.5 мм. Учитывая, что красная границы оптического поглощения монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и порошка ЕМО (измельченный монокристалл) совпадают, можно аналогичным образом провести оценку оптической щели аморфного молибдата европия (А-ЕМО), α фазы ЕМО и А-ЕМО, отожженного при разных температурах.

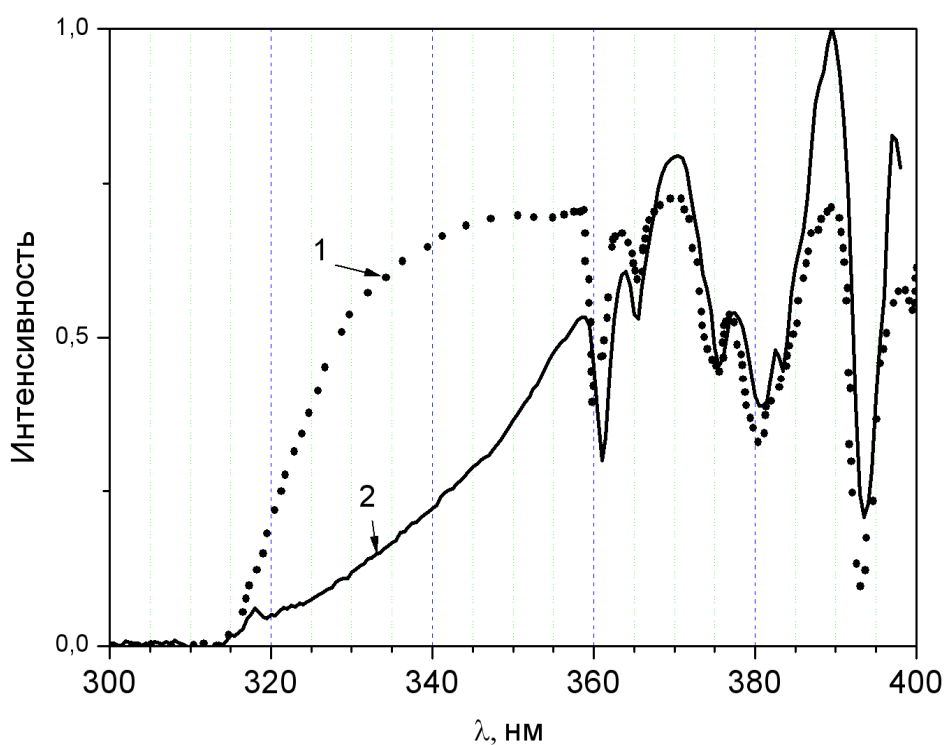


Рис.2.6.2. Нормированные спектры пропускания света: 1- кристалл, 2- измельченный кристалл

2.7 Способы отжига аморфных образцов.

Для исследования структурных превращений при отжиге А-ЕМО, образцы подвергались ступенчатому отжигу на воздухе в интервале температур 400-

950⁰С. Образец выдерживался в течение 6 часов при T=400⁰С и охлаждался до комнатной температуры. После этого производились спектральные и рентгеноструктурные исследования. Затем этот же образец выдерживался при T=450⁰С 6 часов, снова охлаждался для проведения экспериментов и т.д. Здесь следует отметить, что отжиг образцов производился в области устойчивости β фазы в исходном образце (при T=400-950⁰С), а их исследование - в области существования β' фазы (при T=20⁰С). Поэтому везде далее (где это не будет специально оговорено) под β фазой будет подразумеваться состояние образца при температуре отжига, а под β' - структурное состояние при комнатной температуре.

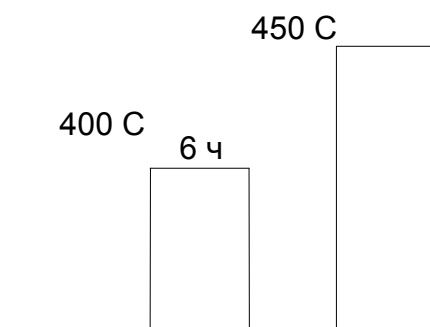


Рис. 2.7.1. Схема отжига молибдата европия

Глава III Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

В настоящей главе представлены результаты исследований спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции кристаллического и аморфного молибдата европия, а также изменение ширины оптической щели при аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Основная цель такого исследования – изучение влияния аморфизации на спектральные характеристики $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Основные результаты этой главы опубликованы в работе [80].

3.1 Спектры фотолюминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ до и после барических воздействий.

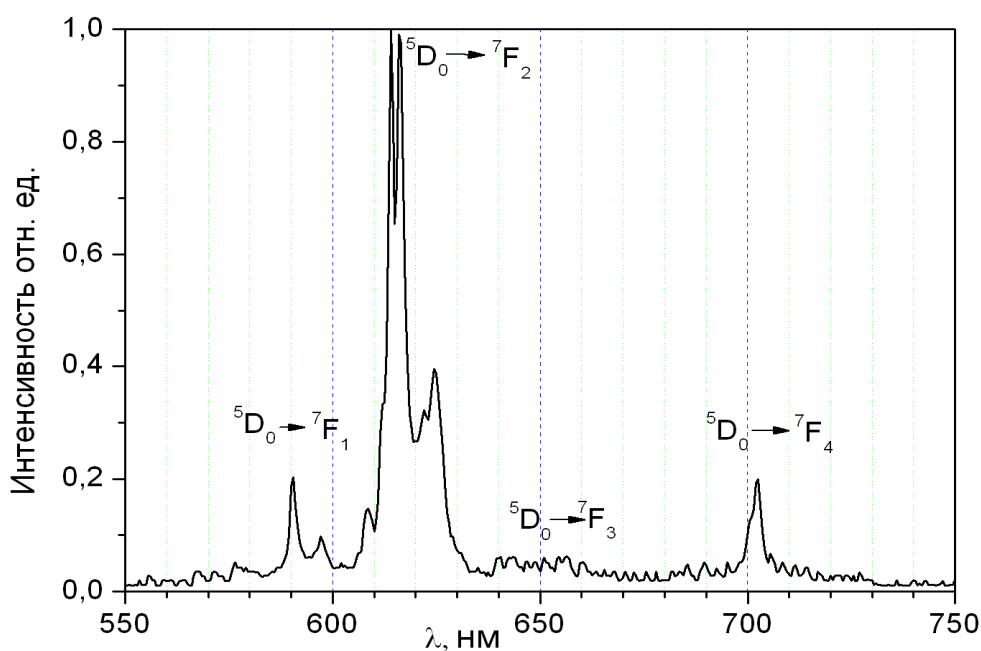


Рис. 3.1.1. Спектр фотолюминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

На рис.3.1.1 представлен спектр люминесценции кристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученный при комнатной температуре в диапазоне длин волн 550-750 нм при резонансном возбуждении - длина волны возбуждающего света 395 нм. Наиболее интенсивные спектральные линии расположены в районе 610-620 нм.

В более узком спектральном диапазоне спектр люминесценции представлен на рис.3.1.2. Самыми интенсивными являются линии с $\lambda_{\max}=612.0$, 614.0 и 616.2 нм. На этом же рисунке представлено разложение спектра на гауссовы составляющие. Разложение спектра люминесценции на гауссовы составляющие осуществлялось с помощью программы OriginPro 7.0. Как видно из рис.3.1.2, в спектре свечения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно выделить восемь полос, ($\Delta\lambda$ – полуширины полос):

2.038 эВ (608 нм)	$\Delta\lambda=0.6$ нм	2.011 эВ (616.2 нм)	$\Delta\lambda=1.0$ нм
2.035 эВ (609 нм)	$\Delta\lambda=1.4$ нм	2.007 эВ (617.6 нм)	$\Delta\lambda=5.9$ нм
2.026 эВ (612.2 нм)	$\Delta\lambda=1.2$ нм	1.992 эВ (622.3 нм)	$\Delta\lambda=1.5$ нм
2.018 эВ (614.0 нм)	$\Delta\lambda=1.0$ нм	1.983 эВ (625 нм)	$\Delta\lambda=2.3$ нм

На рис.3.1.3 представлены экспериментальная кривая спектра люминесценции и кривая, полученная путем суммирования гауссовых составляющих. Соотношение между площадями под исходной кривой (S_0) и суммой гауссовых составляющих (S) составляет 0.979, что свидетельствует о правомерности такого разложения.

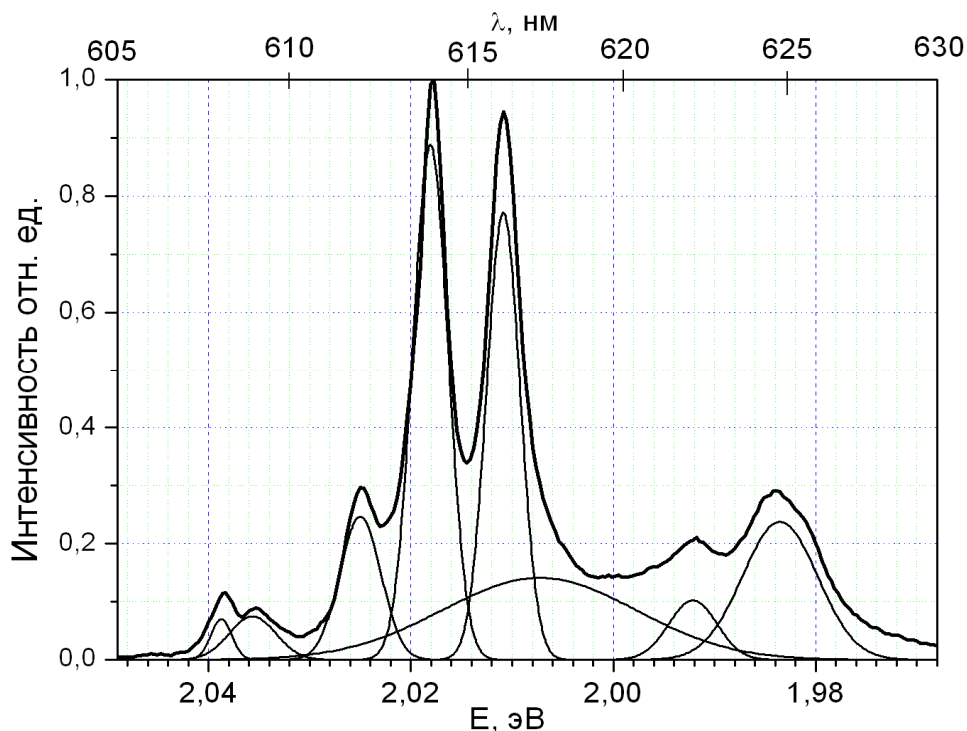


Рис.3.1.2. Спектр люминесценции кристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Пять спектральных линий с $\lambda_{\max} = 612, 614, 616.2, 622.3$ и 625 нм соответствуют дипольному электрическому переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [28,76]. Полоса 617.5 нм была искусственно введена при разложении спектра люминесценции. Отсутствие этой полосы приводит к плохому совпадению экспериментальной кривой и кривой, представляющей сумму гауссовых составляющих. Однако, эта полоса является реальной, поскольку наблюдалась в некоторых соединениях,

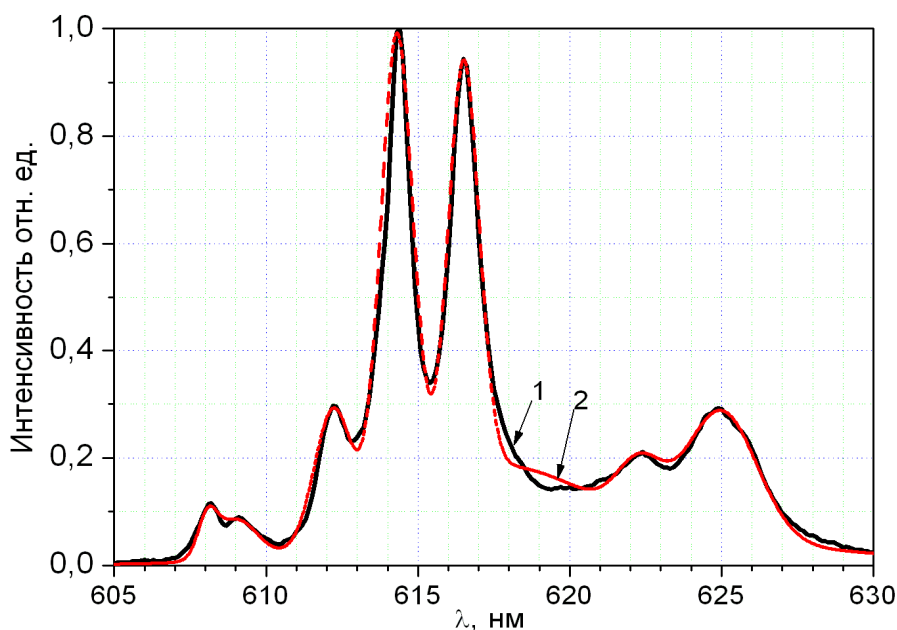


Рис. 3.1.3. Спектр люминесценции ЕМО;
1-экспериментальная кривая;
2- сумма гауссовых составляющих (пунктир)

например, в $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{PO}_4$, и соответствует переходу ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ [81].

После барических воздействий на измельченный кристаллический образец, спектр люминесценции претерпевает кардинальные изменения. Вместо семи линий наблюдается широкая полоса с максимумом при 613.5 нм и полушириной ~ 9 нм, рис.3.1.4.

Как показали рентгеноструктурные исследования, столь радикальные изменения спектров люминесценции молибдата европия связаны с тем, что после барических воздействий кристалл переходит в аморфное состояние. На рис.3.1.5 приведена дифрактограмма исходного порошкового образца (1). Структурный анализ показал, что все дифракционные максимумы хорошо описываются в рамках β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, а какие-либо дополнительные

рефлексы отсутствуют. После барической обработки поликристаллических образцов наблюдаются кардинальные изменения дифрактограмм (рис.3.1.5(2)). Они представляют собой набор широких галообразных рефлексов, характерных для аморфного состояния. Отметим, что негауссова форма рефлексов аморфного состояния связана с большой расходимостью первичного пучка.

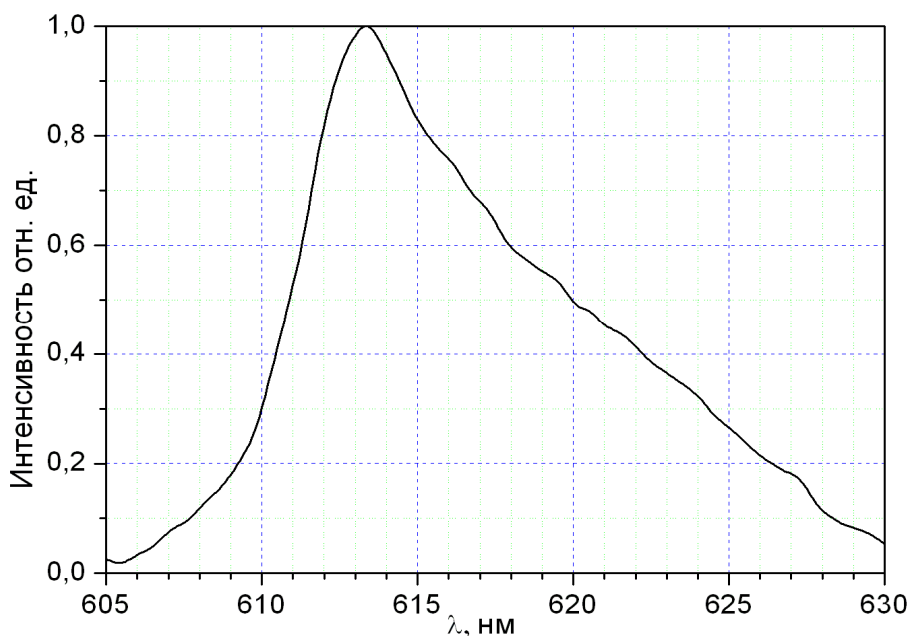


Рис.3.1.4. Спектр люминесценции аморфного ЕМО при возбуждении светом с $\lambda_{\text{max}} = 395$ нм

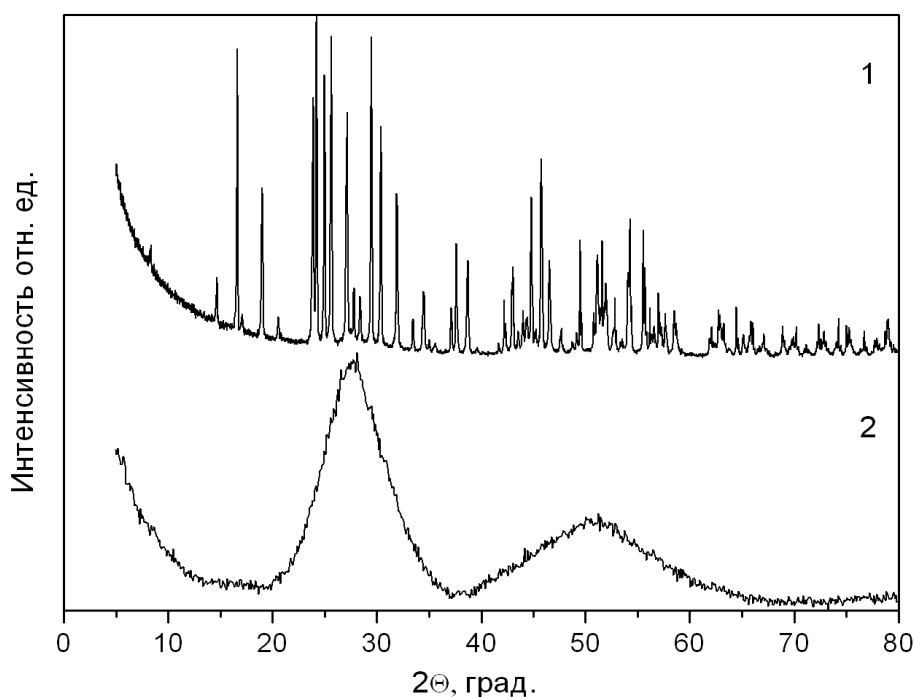


Рис.3.1.5. Дифрактограммы ЕМО:
1- исходный поликристаллический образец, 2- аморфный ЕМО

Для дополнительного подтверждения аморфного состояния образцов были проведены электронно-микроскопические исследования молибдата европия, подвергнутого всестороннему давлению 9 ГПа. На рис.3.1.6 приведено светлопольное изображение и электронограмма исследованного образца в электронном микроскопе. На представленной микрофотографии видна только аморфная компонента без каких-либо кристаллических включений. На электронограмме четко видны диффузные кольца, подтверждающие аморфное состояние образца. Следует также отметить, что на микрофотографии видна пористая структура аморфного образца. Аморфный образец состоит из нанобластей, размер которых составляет 10-15 нм. При воздействии высокого всестороннего давления, образец разбивается на аморфные наночастицы. Таким образом, данную методику можно рассматривать как способ получения аморфных наночастиц материала.

Следует отметить, что исследование других участков образца показало, что наряду с частицами аморфной структуры присутствуют микрокристаллические и нанокристаллические частицы. Оценки показывают, что доля таких включений не превышает 2%, поэтому их вклад в исследуемые спектральные характеристики незначителен и нами не наблюдался.

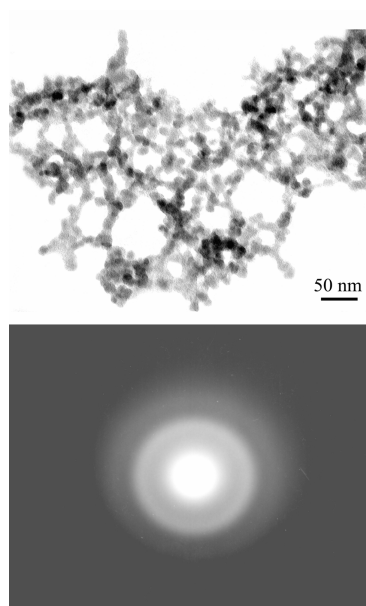


Рис.3.1.6. Электронно-микроскопическое изображение и микродифракционная картина частиц аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Итак, твердофазная аморфизация молибдата европия приводит к радикальному изменению спектра люминесценции – вместо узких линий наблюдается одна широкая полоса. При переводе образца в аморфное состояние изменяется ближайшее окружение ионов РЗЭ, вследствие чего происходит смещение спектральных линий каждого иона Eu^{3+} . Это приводит к уширению всех узких полос и появлению одной широкой полосы. Скорее всего, это - неоднородное уширение спектральных полос. Для проверки этого предположения были изучены спектры люминесценции аморфного образца при разных температурах.

3.2 Температурная зависимость спектров фотолюминесценции аморфного молибдата европия.

На рис.3.2.1 представлены спектры люминесценции аморфного молибдата европия при температурах 300К, 77К и 4К.

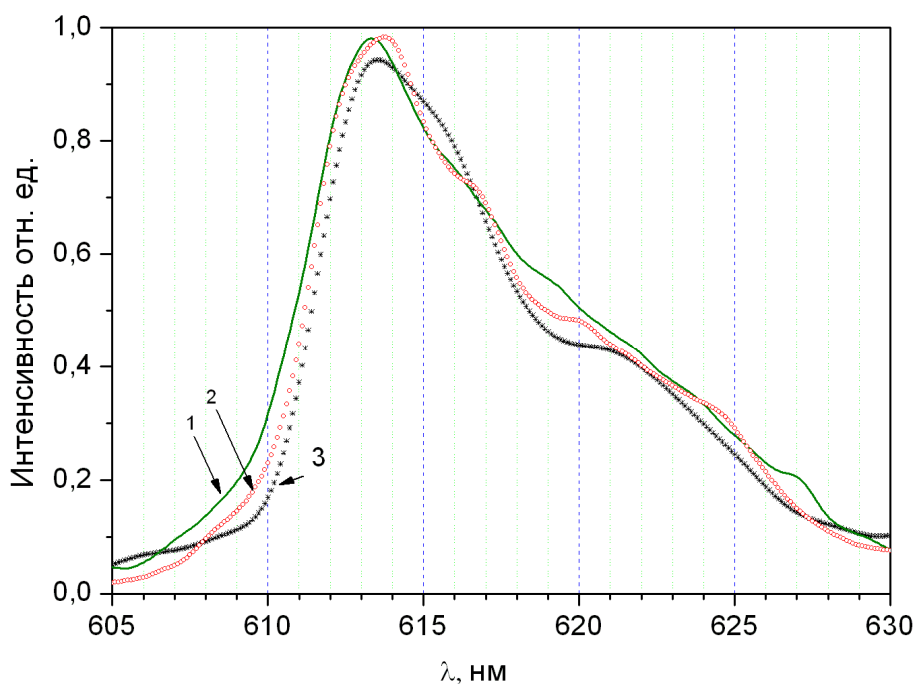


Рис.3.2.1. Спектры люминесценции аморфного образца при различных температурах: 1- $T=300\text{K}$; 2- $T=77\text{K}$; 3- $T=4\text{K}$

Из рисунка видно, что полуширина спектра люминесценции в температурном интервале от 4К до 300К практически не изменяется, что свидетельствует о неоднородном уширении спектра люминесценции. В противном случае, должна

была бы наблюдаться зависимость полуширины полосы от температуры $\Delta\lambda \sim T^\sigma$, где $1 < \sigma < 1.3$ [8].

Поскольку молибдат европия является сложным оксидом, то возникает вопрос, какие ближайшие ионы расположены вокруг иона Eu^{3+} и ответственны за уширение спектра люминесценции в аморфном ЕМО. Используя координаты атомов β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ структуры и параметры решетки $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, можно вычислить расстояния между ионами, входящими в состав кристаллической решетки, эти данные приведены в таблице 2. Расчет расстояний между ионами кристаллической решетки осуществлялся с помощью компьютерной программы Powder Cell 2.4. Сравнивая расстояния между различными ионами, можно сделать вывод, что ближайшими соседями ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, являются ионы O^{2-} . Расстояния между Eu^{3+} и O^{2-} составляют $\sim 2.3 \text{ \AA}$, между Eu^{3+} и Mo^{6+} $\sim 3.9 \text{ \AA}$, между Eu^{3+} и Eu^{3+} - 3.9 \AA . Скорее всего, в аморфной фазе ЕМО ближайшими соседями Eu^{3+} также будут ионы O^{2-} .

Таблица 2

Расстояния между различными ионами в β' $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в \AA

No	atom1	atom2	distance	No	atom1	atom2	distance
1	Eu	Mo	3,721	21	Eu	Mo	3,878
2	Eu	O	2,351	22	Eu	O	2,414
3	Eu	O	2,360	23	Eu	O	2,449
4	Eu	O	2,289	24	Eu	O	2,354
5	Eu	Mo	4,031	25	Eu	O	2,289
6	Eu	Mo	4,034	26	Mo	O	1,736
7	Eu	O	2,401	27	Mo	O	1,760
8	Eu	O	2,397	28	Mo	O	1,803
9	Eu	O	2,278	29	Mo	O	1,751
10	Eu	Mo	3,898	30	Mo	O	1,749
11	Eu	Mo	3,890	31	Mo	O	1,748
12	Eu	Mo	3,657	32	Mo	O	1,770
13	Eu	Mo	3,913	33	O	Mo	1,738
14	Eu	O	2,357	34	O	Eu	2,448
15	Eu	O	2,376	35	O	Mo	1,804
16	Eu	O	2,283	36	O	Mo	1,759
17	Eu	Eu	3,923	37	O	Mo	1,755
18	Eu	Mo	3,894	38	O	Mo	1,755
19	Eu	Mo	3,978	39	Eu	Mo	3,890
20	Eu	Mo	4,076				

Так как ионы Eu^{3+} чувствительны к локальному окружению, то уширение спектра люминесценции аморфного молибдата европия будет обусловлено

дисперсией расстояний между ионами Eu^{3+} и O^{2-} (Eu-O). То есть, аморфизация $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ приводит к разупорядочению его кислородной подсистемы.

Какова структура ближайшего окружения ионов Eu^{3+} в аморфном ЕМО? Если считать, что ближний порядок вокруг ионов европия подобен ближнему порядку в исходном кристалле, то следовало бы ожидать, что СЛ будет иметь симметричную форму с максимумом при ~ 615 нм.

Существование ассиметричной полосы в СЛ аморфного ЕМО с максимумом 613.5 нм позволяет предположить, что ближний порядок в аморфном ЕМО, скорее всего иной, чем в исходной кристаллической β' фазе ЕМО. Значительная полуширина (9 нм) СЛ А-ЕМО, свидетельствует о большой дисперсии расстояний между ионами Eu^{3+} и O^{2-} .

3.3 Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллической и аморфной фаз молибдата европия.

Для получения информации об электронной структуре аморфных образцов были изучены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Основными характеристиками спектра возбуждения люминесценции являются резонансные полосы свечения, наблюдение за которыми позволяет судить об электронных переходах, происходящих в 4f-оболочках ионов Eu^{3+} , а также нерезонансная составляющая СВЛ, красная граница которой позволит оценить ширину оптической щели образца. Сравнение спектров возбуждения люминесценции в кристаллическом и аморфном образцах предоставит информацию об изменении электронных возбуждений, а следовательно и об изменении электронной структуры молибдата европия при переходе из кристаллического в аморфное состояние.

Спектр возбуждения люминесценции основных полос свечения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с $\lambda_{\text{max}}=614.0$ и 616.2 нм приведены на рис.3.3.1. СВЛ кристаллического $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно представить в виде суперпозиции двух спектральных кривых: 1 - спектра, соответствующего резонансному возбуждению ионов европия (Eu^{3+}) и 2 - нерезонансного возбуждения свечения (Eu^{3+}) –

спектральной зависимости возбуждения внутрицентрового свечения Eu^{3+} в результате рождения при освещении образца электронно-дырочных пар и последующей рекомбинации их на Eu^{3+} .

Свечение Eu^{3+} при резонансном возбуждении описывается следующей схемой:

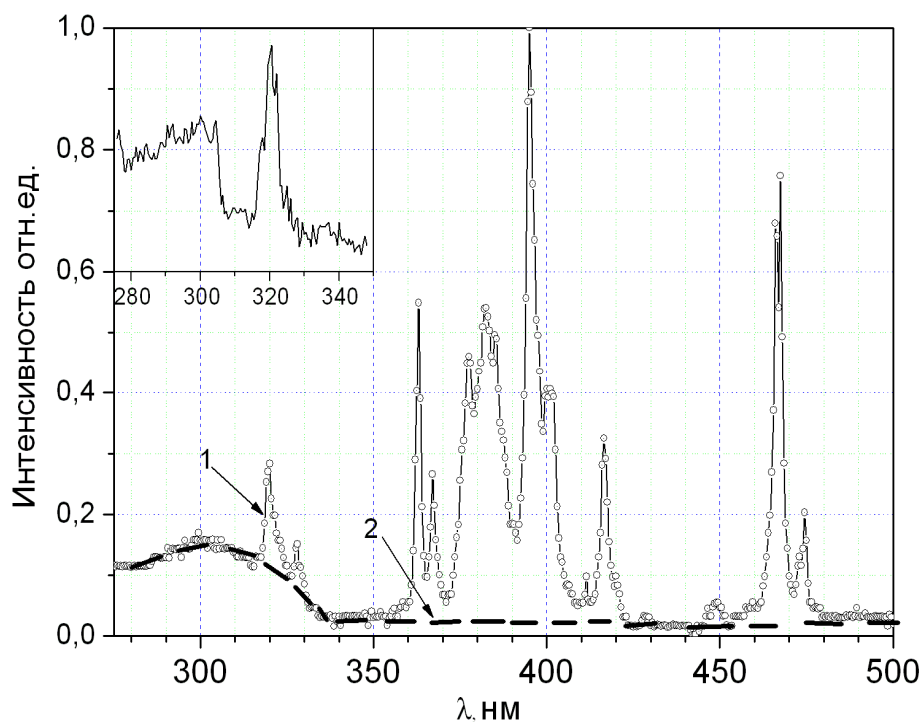
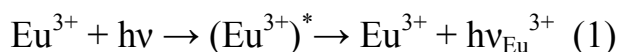


Рис. 3.3.1. Спектр возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}}=614$ нм кристалла молибдата европия, 1- резонансная составляющая спектра, 2- нерезонансная составляющая спектра. На вставке участок СВЛ при $T=77\text{K}$

Как видно из рис.3.3.1 спектр 1 состоит из ряда узких линий. Спектральное положение наиболее интенсивных полос в СВЛ в исследованном интервале длин волн 250-500 нм совпадает с полосами, наблюдающимися в спектре пропускания кристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис.3.3.2. Как видно из рисунка, наиболее интенсивными в СВЛ ЕМО являются полосы с $\lambda_{\text{max}}=320, 363.1, 377.5, 382.5, 394.9, 416.6, 466, 467.5$ и 475 нм. В таблице 3 приведены основные резонансные линии ЕМО и соответствующие им электронные переходы.

Пропускание кристалла (пластинки толщиной 0.5 мм) начинается при

Таблица 3

Основные максимумы полос в СВЛ и соответствующие им электронные переходы, для β' -фазы ($\lambda_{\max}=614$ нм), α -фазы ($\lambda_{\max}=615.1$ нм) и А - ЕМО ($\lambda_{\max}=613.5$ нм)

Структура	λ , нм						
	β' -фаза	320	363.1	377.5	382.5	394.9	416.6
α -фаза		363	377.3	382.8	395.8	417.5	466.5
аморфное состояние					395	416.5	466
Электронный переход	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$

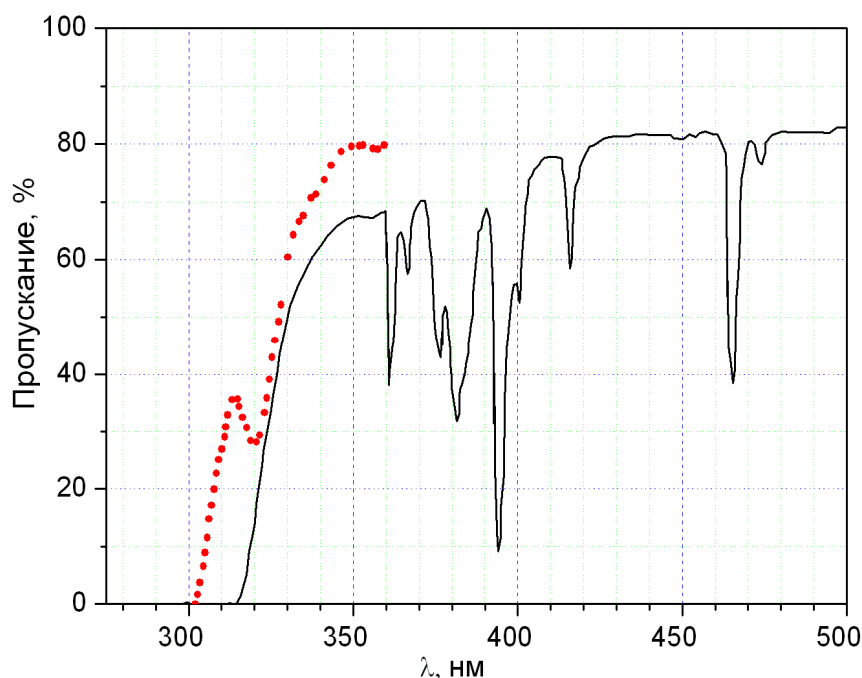
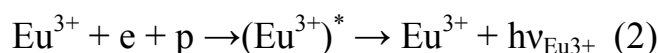


Рис. 3.3.2. Спектр пропускания молибдата европия при $T=300$ К. Участок пропускания при $T=77$ К обозначен точками. Толщина образца 0.5 мм

$\lambda \sim 312$ нм и монотонно возрастает вплоть до 340-350 нм, рис.3.3.2. Коротковолновые полосы 320 и 327.6 нм, наблюдавшиеся в спектре возбуждения люминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, не проявляются в спектре пропускания кристалла при 300К, вероятно, потому, что находятся в области быстрого роста пропускания образца вблизи E_g . При понижении температуры, ширина запрещенной зоны увеличивается, край пропускания сдвигается в

область больших энергий. Поэтому при 77К в спектре пропускания проявляется наиболее интенсивная коротковолновая полоса ($\lambda_{\max}=320$ нм) поглощения ионов Eu^{3+} , рис.3.3.2. При 77К нерезонансная часть спектра возбуждения (кривая 2) сдвигается в область больших энергий и коротковолновые полосы резонансного возбуждения Eu^{3+} выделяются из кривой 2, рис.3.3.1 (вставка).

Спектр 2 обусловлен возникновением внутрицентрального свечения ионов Eu^{3+} при возбуждении образца светом с энергией большей, чем E_g ($\lambda < 312$ нм). Этот процесс описывается известной схемой [82]:



При $h\nu < E_g$ ($\lambda > 312$ нм) рождения электронно-дырочных пар не происходит, поэтому свечение кристалла при возбуждении светом с $\lambda > 312$ нм при 300К по механизму (2) не осуществляется. Суперпозиция кривых 1 и 2 определяет провал (отсутствие свечения) в СВЛ в области длин волн 330-360 нм.

Следует заметить, что длинноволновый край нерезонансной составляющей возбуждения (E_r) в спектре возбуждения люминесценции Eu^{3+} при понижении температуры синхронно с E_g сдвигается в область больших энергий и совпадает с началом пропускания кристалла, рис.3.3.2 (при $T=77$ К). Это позволяет по длинноволновой границе кривой 2 СВЛ оценивать красную границу оптического поглощения образца.

После перевода $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ из кристаллического в аморфное состояние происходят кардинальные изменения спектров возбуждения люминесценции. Их главные отличительные особенности заключаются в отсутствии провала в области длин волн 330-360 нм и исчезновении ряда резонансных пиков, рис.3.3.3. Как видно из этого рисунка, в аморфных образцах свечение эффективно возбуждается при энергиях меньше ширины запрещенной зоны кристалла.

Если, как и для кристалла ЕМО, СВЛ аморфного молибдата европия представить в виде суперпозиции двух кривых, то видно, что они существенно отличаются от соответствующих спектров кристаллического ЕМО. В спектре

аморфного образца первые семь пиков отсутствуют, оставшиеся полосы с $\lambda=395, 466$ нм уширяются и происходит перераспределение интенсивности свечения в этих полосах. Интенсивность максимума 466 нм становится в несколько раз больше, чем интенсивность пика 395 нм. Также исчезает тонкая структура в области $\lambda\sim 466$ нм, вместо двух линий 466 и 467.5 нм наблюдается одна с максимумом 466 нм.

Проведем оценку красной границы поглощения аморфного образца.

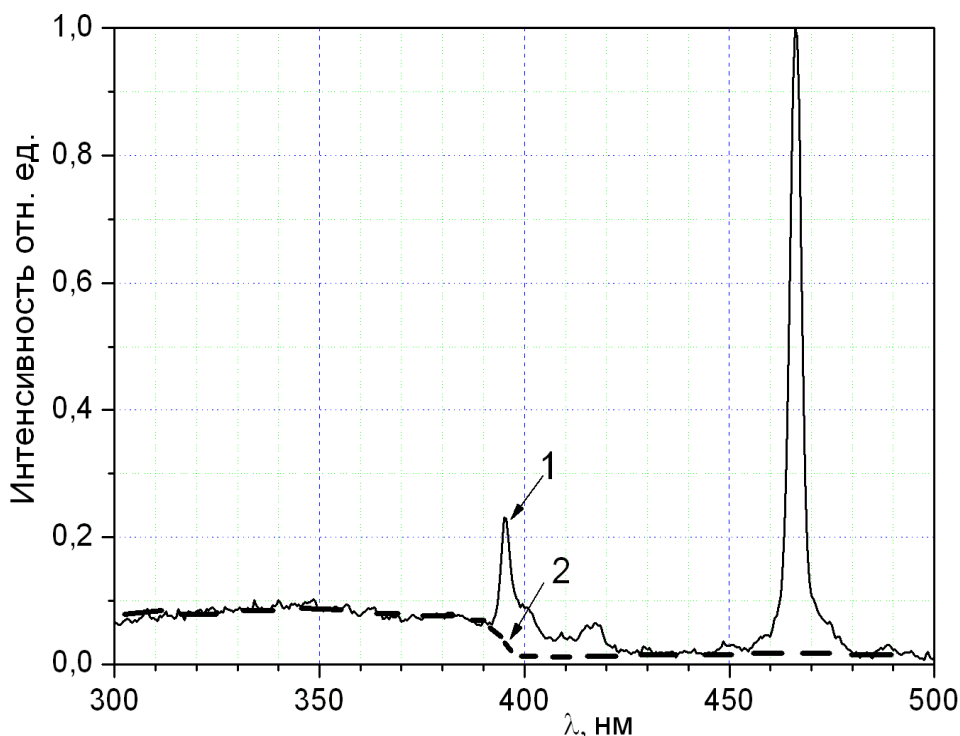


Рис. 3.3.3. Спектр возбуждения люминесценции аморфного образца с $\lambda_{\max} = 613$ нм

3.4 Оценка красной границы поглощения аморфного образца.

Как следует из рис.3.3.3 после перехода ЕМО из кристаллического состояния в аморфное, красная граница (E_r) спектра нерезонансного возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} (кривая 2) заметно сдвигается в область меньших энергий от $E_r=3,97$ эВ (312 нм) для кристалла до $E_r=3,18$ эВ (390 нм) для аморфного образца. В то же время, как отмечалось выше, совпадение E_r и длинноволнового порога начала пропускания кристаллического образца, совпадающего с E_g , а также синхронный сдвиг красной границы нерезонансного возбуждения Eu^{3+} и ширины запрещенной зоны позволяют

предположить, что $E_g \sim E_T$. В этом случае, так как E_T аморфного молибдата европия (3.18 эВ) значительно меньше E_g кристалла (3.97 эВ), нерезонансное возбуждение ионов Eu^{3+} в результате рождения электронно-дырочных пар и их рекомбинации на ионах европия, в соответствии с процессом (2), в аморфном образце будет осуществляться при энергиях меньших, чем ширина запрещенной зоны кристалла, т.е. при длинах волн, меньших чем 395 нм. Поэтому, в аморфном образце свечение Eu^{3+} наблюдается также и при возбуждении светом в области длин волн 330-360 нм, в то время как в кристалле при таком возбуждении свечение практически отсутствует, рис.3.3.1. Прямое определение оптической щели аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ осуществить сложно, поскольку образец является непрозрачным.

Отсутствие в спектре возбуждения люминесценции аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ всех коротковолновых полос при $\lambda < 395$ нм обусловлено следующими обстоятельствами. Как известно [10,82], коэффициент поглощения света с энергией, большей ширины запрещенной зоны составляет $\alpha \sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, поэтому глубина проникновения света (Δ) в этом спектральном диапазоне составляет $\Delta \sim 10^{-5} \text{ см}$. Проведем оценку глубины проникновения света в полосах поглощения Eu^{3+} ($\Delta_{\text{Eu}^{3+}}$).

Как следует, из спектра пропускания кристаллического $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, (рис.3.3.2), коэффициент поглощения ионов Eu^{3+} (α) даже в самой интенсивной полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 395$ нм, определенный из соотношения $J/J_0 = e^{-\alpha d}$ (J/J_0 - пропускание образца, d - толщина), равен $\alpha = 23$. Столь низкое значение α при наличии в каждой элементарной ячейке нескольких ионов европия обусловлено тем, что электрические дипольные переходы между состояниями свободных ионов Eu^{3+} , принадлежащих одной, в нашем случае f^n конфигурации, запрещены по четности [27,28]. Под действием кристаллического поля этот запрет частично снимается. При $\alpha = 23$ величина $\Delta_{\text{Eu}^{3+}} \sim 4.3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ для полосы 395 нм (для других полос европия $\Delta_{\text{Eu}^{3+}}$ еще больше). Поэтому при всех длинах волн, меньших красной границы оптического поглощения образца,

интенсивности полос резонансного возбуждения Eu^{3+} в СВЛ при переходе из кристаллического в аморфное состояние должны уменьшиться более, чем в $\eta = \Delta_{\text{Eu}^{3+}} / \Delta \sim 4 \cdot 10^3$ раз. Поскольку в наших экспериментах в аморфное состояние переводятся микрокристаллические частицы размером $d_0 \sim 2 \cdot 10^{-3}$ см, следует ожидать уменьшения указанной выше полосы в $\eta = d_0 / \Delta \sim 200$ раз. Поэтому полосы резонансного возбуждения Eu^{3+} с длиной волны, меньшей чем 395 нм, в СВЛ аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ не наблюдаются.

Как видно из рис.3.3.3, соотношение между интенсивностями свечения при возбуждении светом с $\lambda_{\text{max}}=395$ и 466 нм существенно изменяется при переходе из кристаллического в аморфное состояние – интенсивность полосы 395 нм уменьшается в 5 раз по отношению к полосе 466 нм. Это уменьшение связано, скорее всего, с тем, что свет с $\lambda_{\text{max}}=395$ нм поглощается аморфным образцом, так как эта полоса находится вблизи красной границы поглощения. Оценим коэффициент поглощения свечения с $\lambda_{\text{max}}=395$ нм (α_{395}). Уменьшение интенсивности этой полосы в СВЛ аморфного образца в 5 раз свидетельствует о том, что глубина проникновения света с $\lambda_{\text{max}}=395$ нм (Δ_{395}) в 5 раз меньше, чем Δ для излучения с $\lambda_{\text{max}}=466$ нм. Как отмечалось выше, величина Δ в области прозрачности $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (значит и для $\lambda_{\text{max}}=466$ нм) определяется размером частиц порошка, поэтому $\Delta_{395} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см} / 5 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Поскольку $\alpha \Delta = 1$, то $\alpha_{395} \sim 2.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Достаточно высокое значение коэффициента поглощения для света с $\lambda_{\text{max}}=395$ нм свидетельствует о том, что красная граница оптического поглощения аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ находится вблизи этой полосы и проведенная выше оценка для красной границы поглощения аморфного ЕМО $\lambda_a \sim 390$ нм является корректной.

Оценку оптической щели аморфного молибдата европия можно провести еще одним способом. Несмотря на то, что аморфный образец непрозрачен, все же удастся оценить красную границу поглощения по спектру пропускания тонкого слоя (~ 100 мкм) аморфного ЕМО. Эта методика описана в пункте 2.6. Полученный таким способом спектр пропускания тонкого слоя аморфного

ЕМО представлен на рис.3.4.1. Как видно из рис.3.4.1, попускание А-ЕМО начинается примерно при $\lambda \sim 390$ нм, что практически совпадает с оценкой λ_a , полученной выше из анализа СВЛ аморфного ЕМО.

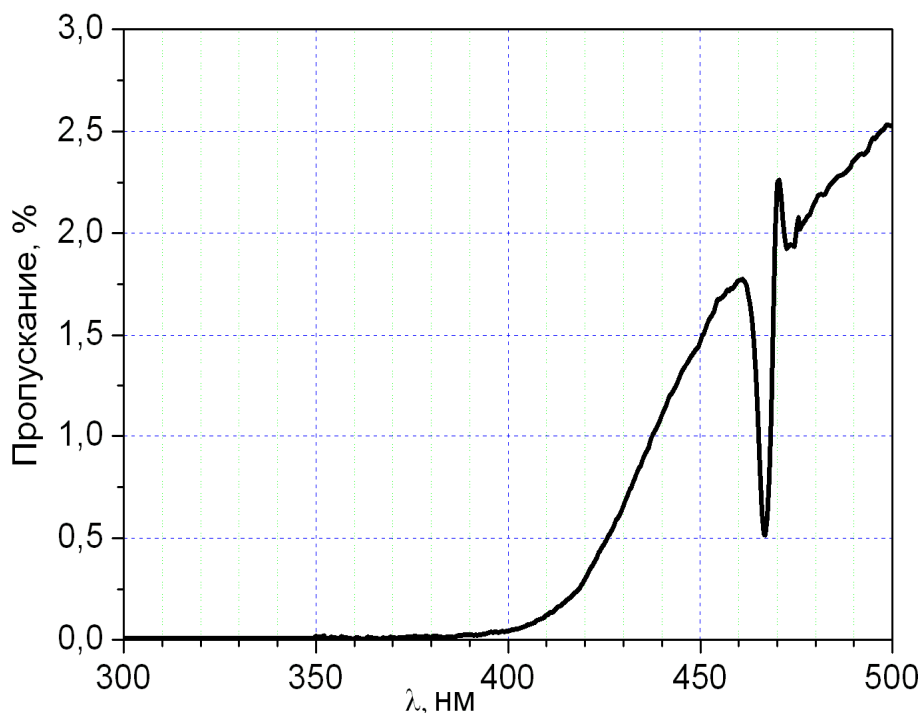


Рис.3.4.1. Спектр пропускания аморфного образца (толщина ~ 100 мкм)

Следует заметить, что уменьшение оптической щели – смещение в область меньших энергий красной границы поглощения - ранее наблюдалось при аморфизации кремния и As_2Se_3 [10]. В этих материалах при переходе из кристаллического в аморфное состояние оптическая щель уменьшалась от 1.1 до 0.83 эВ для Si и от 1.95 до 1.6 эВ для As_2Se_3 - на 0.27 и 0.35 эВ для Si и As_2Se_3 соответственно.

Как отмечалось выше, после перевода молибдата европия в аморфное состояние в СВЛ аморфного ЕМО исчезают все резонансные полосы, расположенные при длинах волн меньших чем 395 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Поэтому можно предположить, что уровень 5L_6 расположен вблизи верхней границы оптической щели аморфного образца. Схема энергетических уровней Eu^{3+} представлена на рис.1.5.1.

Как уже было показано в пункте 3.2, аморфизация ЕМО приводит к уширению полос люминесценции в спектральном диапазоне 605-630 нм.

Причина такого уширения – различное, локальное окружение ионов Eu^{3+} в разных участках образца, приводящее к смещению энергетических уровней Eu^{3+} . Поскольку концентрация Eu^{3+} составляет $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то можно считать, что вместо отдельных уровней термов ${}^7\text{F}_2$ возникают зоны.

На рис.3.4.2 представлен СЛ кристаллического и аморфного образцов ЕМО в интервале длин волн от 570 до 600 нм. Полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 579.5$ нм соответствует электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ [27,28]. Спектральные линии с $\lambda_{\text{max}} = 586, 590$ и 597 нм соответствуют переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ [27,28]. При переходе в аморфное состояние, наблюдается смещение полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 579.5$ нм на ~ 1 нм и значительное ее уширение, от $\Delta\lambda \sim 1$ нм (в кристалле) до ~ 4 нм (в аморфном образце). Таким образом, при аморфизации ЕМО происходит “размытие” ${}^5\text{D}_0$ уровня.

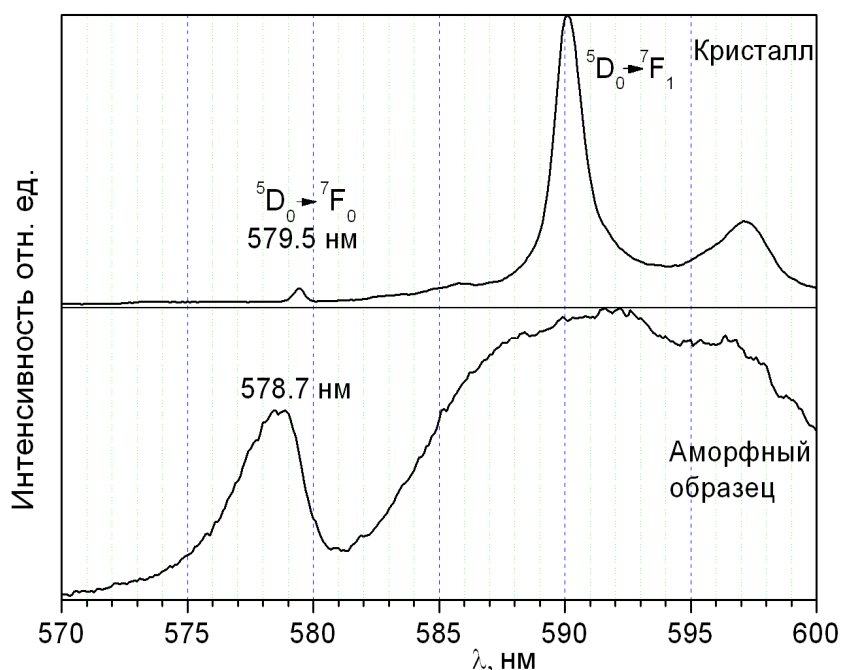


Рис. 3.4.2. Спектры люминесценции кристаллического и аморфного образцов при возбуждении светом с $\lambda = 466$ нм

Уширение спектральных линий 586, 590 и 597 нм, соответствующих переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, приводит к возникновению широкой ($\Delta\lambda \sim 18$ нм) полосы, что также свидетельствует о “размытии” в зону трехкратно вырожденного уровня ${}^7\text{F}_1$. Можно утверждать, что исследованные в настоящей работе энергетические уровни Eu^{3+} ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0$ при аморфизации ЕМО заметно уширяются.

Итак, перевод в аморфное состояние приводит к уменьшению оптической щели ЕМО и к значительному увеличению полуширин линий в спектрах люминесценции аморфного ЕМО, связанному скорее всего, с уширением энергетических уровней Eu^{3+} в аморфном ЕМО.

3.5 Возможные механизмы аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Практически все вещества, переходящие в аморфное состояние при повышении давления обладают одной общей особенностью – наличием по крайней мере двух кристаллических модификаций, различающихся по удельному объему. Возможный механизм аморфизации в таком случае - заторможенный полиморфный переход. Процесс твердофазной аморфизации в данном случае рассматривают как “плавление“ кристаллической фазы, сопровождающееся потерей дальнего порядка при сохранении химического состава исходной кристаллической модификации [83]. В то же время, возможна и другая причина твердофазной аморфизации – химическое разложение соединений. В случае соединений семейства $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ возможны оба механизма твердофазной аморфизации: как 1 - полиморфное превращение $\beta' \rightarrow \alpha$, так и 2 – деструкция исходного соединения на оксиды R_2O_3 и MoO_3 [74,83].

Для проверки механизма 2- разложения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ на оксиды были изучены спектры люминесценции Eu_2O_3 до и после барических воздействий. Если бы при барических воздействиях происходил процесс разложения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с образованием оксидов, то следовало бы ожидать появление свечения Eu_2O_3 и MoO_3 после аморфизации ЕМО. Свечение MoO_3 практически отсутствует – оно в сотни раз меньше свечения Eu_2O_3 . СЛ Eu_2O_3 приведен на рис.3.5.1.

В СЛ Eu_2O_3 наблюдается 8 полос с λ_{max} : 610.2, 610.4, 612.0, 613.6, 614.5, 615.3, 622.5, 624.4. Отношение площадей под экспериментальной кривой (S_0) и суммой гауссовых составляющих (S) равно $S_0/S=0.997$. Структура оксида европия эквивалентна структуре Gd_2O_3 [68]. В моноклинных решетках этих оксидов РЗЭ занимают три кристаллографически различных положения с симметрией локального окружения C_s [68]. При такой низкой симметрии

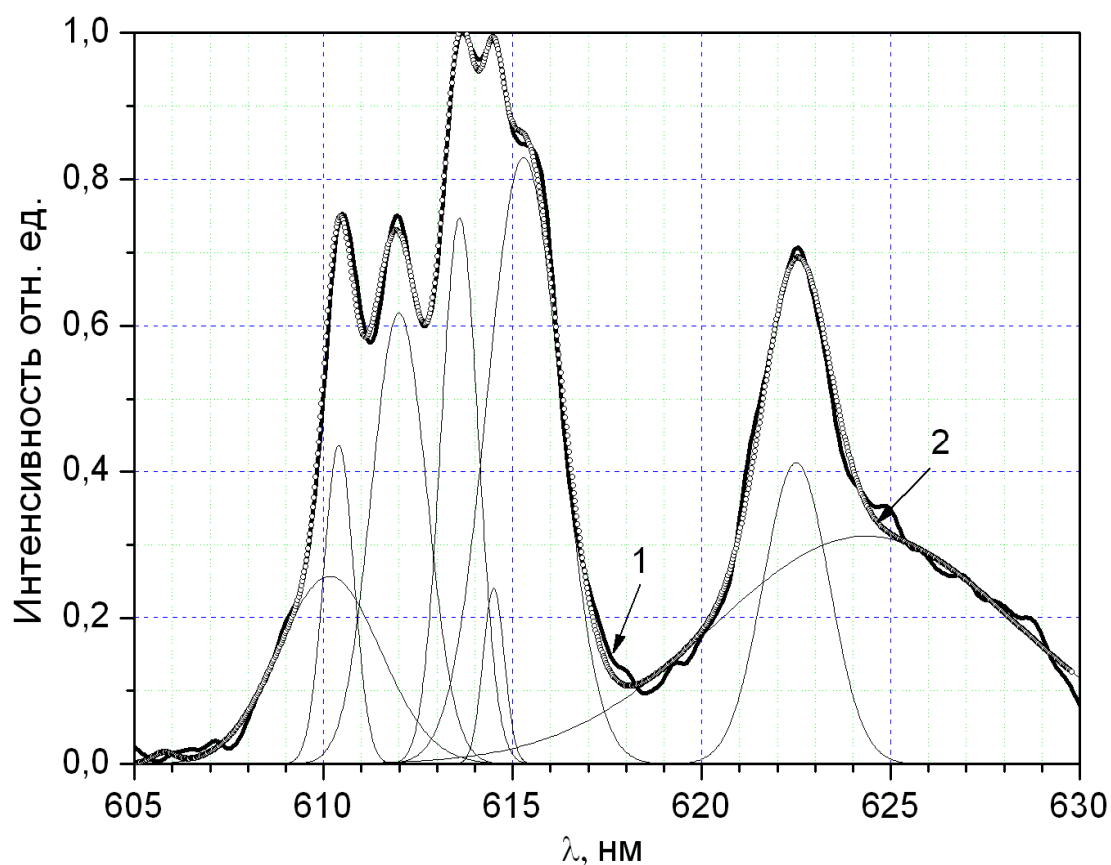


Рис.3.5.1. СЛ Eu_2O_3 при возбуждении светом с $\lambda_{\text{max}} = 395$ нм;
1- экспериментальная кривая, 2- сумма гауссовых составляющих

локального окружения полностью снимается вырождение уровня ${}^7\text{F}_2$ [28], следовательно в СЛ должны наблюдаться 5 полос. Поскольку вместо 5 линий наблюдается 8 полос люминесценции, это свидетельствует о наличии нескольких типов центров люминесценции в Eu_2O_3 . После воздействия давления 9 ГПа СЛ Eu_2O_3 практически не изменяются. Спектр люминесценции аморфного молибдата европия (рис.3.1.4) радикально отличается от СЛ Eu_2O_3 . Это свидетельствует о том, что в аморфном ЕМО, полученном при воздействии всестороннего давления на поликристаллический молибдат европия, оксид европия либо отсутствует, либо его содержание столь мало, что Eu_2O_3 не проявляется в спектрах люминесценции аморфного ЕМО. Следовательно, процесс химического разложения является маловероятным, и наиболее вероятным механизмом аморфизации является незавершенное (заторможенное) полиморфное превращение $\beta' \rightarrow \alpha$.

3.6 Восстановление исходных спектральных характеристик β' $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфных образцов при 900°C .

После отжига аморфного молибдата европия при температурах $\sim 900^\circ\text{C}$ (ЕМО-А-О) и последующего охлаждения, спектральные характеристики образцов совпадают с соответствующими характеристиками исходного кристалла. На рис.3.6.1 приведены спектры возбуждения люминесценции исходного кристалла, аморфного образца и аморфного ЕМО, отожженного при $T=900^\circ\text{C}$. Как видно из рисунка, после отжига А-ЕМО длинноволновый край нерезонансного возбуждения свечения ионов Eu^{3+} вновь сдвигается в область больших энергий к длинам волн ~ 312 нм. Появляются все резонансные линии, восстанавливается тонкая структура полос 400 и 466 нм. При этом положения всех полос в спектрах возбуждения люминесценции ЕМО-А-О и исходного кристаллического образца совпадают.

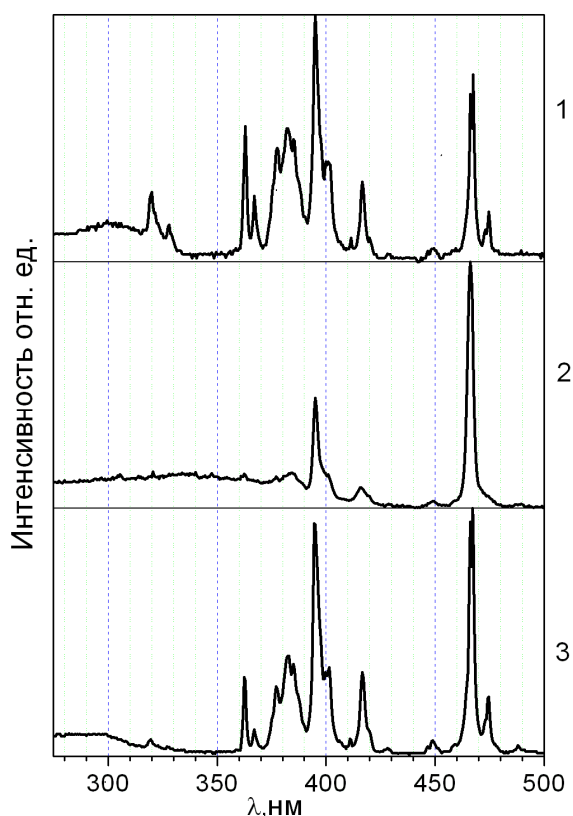


Рис.3.6.1. СВЛ 1- исходного кристалла, 2- аморфного ЕМО, 3- аморфного ЕМО, отожженного при $T=900^\circ\text{C}$

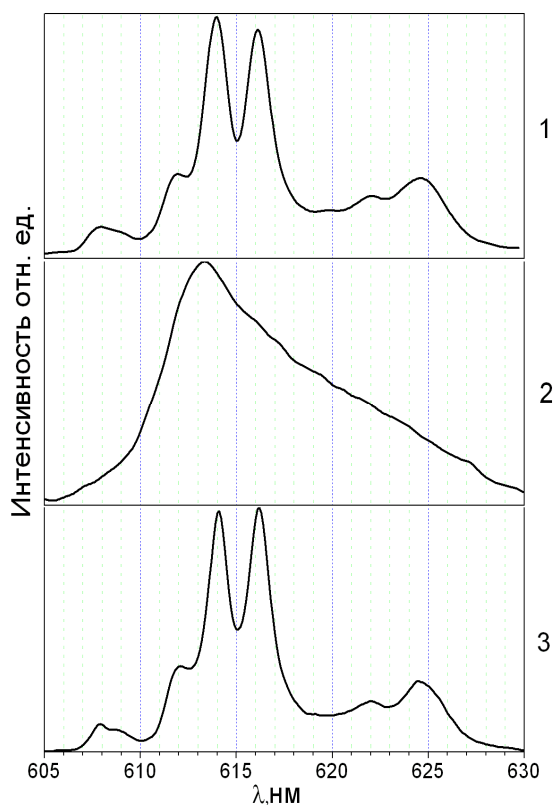


Рис.3.6.2. СЛ: обозначения такие же, как и на рис.3.6.1

На рис.3.6.2 приведены спектры люминесценции исходного образца, аморфного ЕМО, и ЕМО-А-О. После отжига аморфного ЕМО при $T \sim 900^{\circ}\text{C}$ происходит восстановление всех семи линий в спектре люминесценции, причем их положения и полуширины с точностью до ошибки эксперимента для ЕМО-А-О и исходного кристаллического $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ совпадают. После отжига аморфного ЕМО при $T \sim 900^{\circ}\text{C}$, согласно данным рентгеноструктурного анализа, образец переходит в микрокристаллическое состояние. На дифрактограммах появляются узкие линии, соответствующие β' фазе ЕМО, рис.3.6.3(с).

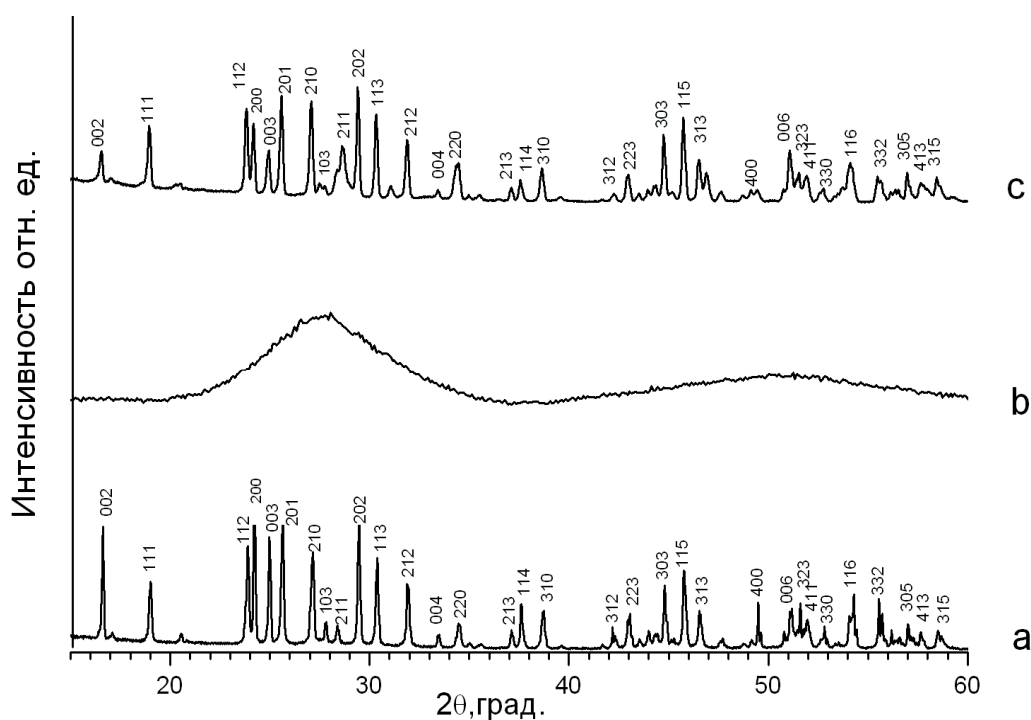


Рис.3.6.3. Дифрактограммы образцов: а- исходный микрокристаллический ЕМО (β' фаза), б- аморфный ЕМО, с- аморфный ЕМО после отжига при $T=900^{\circ}\text{C}$

3.7 Выводы.

Итак, при переходе микрокристаллического молибдата европия в аморфное состояние наблюдаются радикальные изменения спектральных характеристик.

1. В спектре люминесценции вместо семи узких линий в интервале длин волн 605-630 нм наблюдается одна широкая полоса свечения. Такие изменения СЛ обусловлены неоднородным уширением всех полос свечения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, находящегося в аморфном состоянии.

2. В СВЛ исчезает ряд резонансных линий возбуждения, изменяется соотношение интенсивностей между полосами 395 и 466 нм. Красная граница оптического поглощения молибдата европия при переходе из кристаллического в аморфное состояние сдвигается от 3.97 до 3.14 эВ.
3. При отжиге аморфного молибдата европия при $T \sim 900^{\circ}\text{C}$ наблюдается полное восстановление спектральных характеристик, а также восстановление его исходной кристаллической структуры.

Глава IV Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Как было показано в предыдущей главе, отжиг аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при температуре $\sim 900^{\circ}\text{C}$ - в области стабильности кристаллической β модификации - приводит к полному восстановлению СЛ и СВЛ. В связи с этим, представляется актуальным провести исследование изменений спектральных характеристик и структурного состояния образца после отжига А-ЕМО при промежуточных температурах. Настоящая глава посвящена детальному исследованию эволюции спектральных характеристик и структуры при отжиге аморфного ЕМО в области температур $400\text{-}950^{\circ}\text{C}$ [84,85]. Основная цель такого исследования - выяснение особенностей формирования кристаллической структуры при рекристаллизации аморфной фазы. Следует отметить, что варьируя длину волны света, возбуждающего люминесценцию образца, нам удалось, как будет показано ниже, исследовать образование кристаллической фазы, как в объеме, так и на поверхности образца.

4.1 Эволюция спектров фотолюминесценции аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при разных температурах отжига.

Как известно, R^{3+} ионы чувствительны к ближайшему окружению [27]. По изменению спектральных характеристик R^{3+} ионов можно судить об изменении их локального окружения даже тогда, когда дальний порядок отсутствует. В то

же время, дифракционные методики, например, рентгеноструктурный анализ, дают информацию о структуре только в том случае, если дальний порядок существует либо во всем образце, либо, как в нанокристаллах, в отдельных его областях. Поэтому использование структурно-чувствительных R^{3+} ионов позволяет получать информацию о самых начальных стадиях формирования новой структуры, когда происходят изменения ближайшего окружения R^{3+} ионов. Свечение редкоземельных ионов можно стимулировать как светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению R^{3+} центров, в области энергий меньших красной границы фундаментального поглощения образца, так и фотонами с энергией большей ширины оптической щели, когда рождаются электронно-дырочные пары, которые, рекомбинируя на редкоземельных ионах, вызывают внутрицентровую люминесценцию R^{3+} ионов. При этом свет с энергией $E > E_g$ поглощается приповерхностными слоями, а фотоны с $E < E_g$ проникают в глубь образца. Поэтому, изменяя длину волны возбуждающего света, можно по спектрам люминесценции следить за изменением ближнего порядка, как на поверхности, так и в объеме образца.

Спектры люминесценции изучались при возбуждении образца светом с $\lambda = 275, 330, 395$ и 466 нм. Эти длины волн выбирались из следующих соображений. На рис.4.1.1 приведены красные границы оптического поглощения света различными структурными модификациями ЕМО и указаны используемые в работе длины волн света, возбуждающие люминесценцию образца. Красная граница поглощения кристаллической β' фазы (λ_k) и аморфного (λ_a) $Eu_2(MoO_4)_3$ при 300К находится при $\lambda_k \sim 312$ и $\lambda_a \sim 390$ нм соответственно. Красная граница оптического поглощения α фазы $Eu_2(MoO_4)_3$, как будет показано ниже, находится при $\lambda_\alpha \sim 350$ нм. Следовательно, глубина проникновения света (Δ) с $\lambda_1 = 275$ нм ($\lambda_1 < \lambda_k, \lambda_\alpha$ и λ_a) $\Delta_{275} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ см. Поэтому, при возбуждении образца светом с $\lambda = \lambda_1$, мы получаем информацию о свечении приповерхностного слоя образца, независимо от того, в каком структурном состоянии он находится. Свет с $\lambda > 325$ нм слабо поглощается в β' $Eu_2(MoO_4)_3$ и

при регистрации свечения, возбуждаемого фотонами с $\lambda_2=330$ нм, мы получаем информацию о свечении объема β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. В то же время в α и аморфном $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ свет с λ_2 поглощается в приповерхностных слоях образца, так как $\lambda_2 < \lambda_\alpha$ и λ_a . Поскольку свет с $\lambda=330$ нм поглощается α фазой и аморфным $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, эти состояния будут эффективно проявляться в β' фазе даже в том случае, если их количество будет значительно ниже объема β' фазы в образце. Полосы $\lambda_3=395$ нм и $\lambda_4=466$ нм являются наиболее интенсивными линиями резонансного возбуждения Eu^{3+} - ионов. Коэффициент поглощения света с λ_3 в А-ЕМО составляет $\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$, значит глубина проникновения этих фотонов $\Delta_{395} \sim 10^{-3}$ см. Для света с $\lambda_4=466$ нм $\Delta_{466} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ см, что значительно больше, чем средний размер d_0 , используемых нами микрообразцов, равный $d_0=10-20$ мкм.

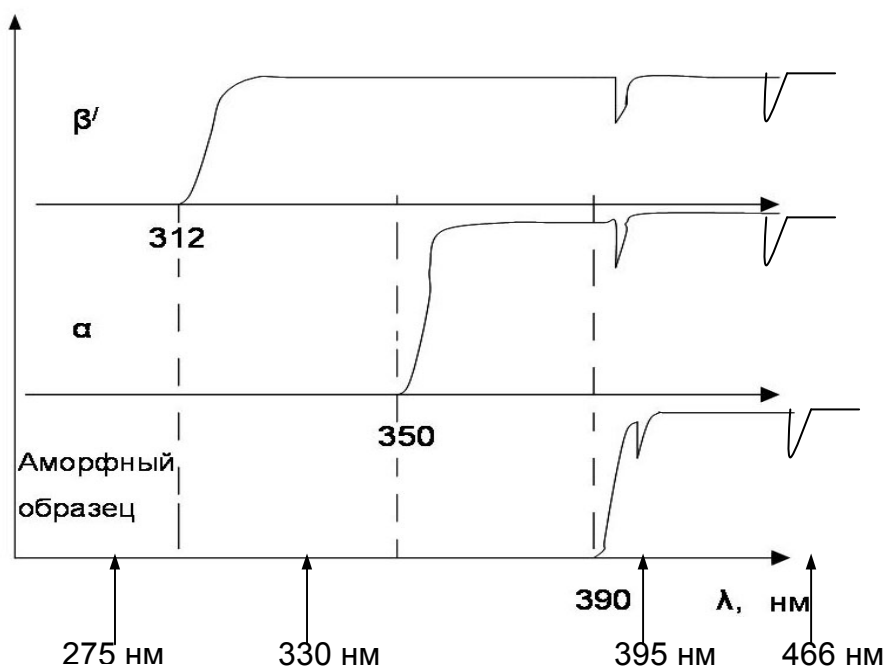


Рис. 4.1.1. Схема спектров пропускания света различными структурными модификациями $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Для β' -ЕМО глубины проникновения света с $\lambda=395$ и 466 нм равны, соответственно $\Delta_{395} \sim 4.3 \cdot 10^{-2}$ см, $\Delta_{466} \sim 10^{-1}$ см, что существенно больше d_0 . Поэтому свет с $\lambda=395$ и 466 нм проходит через весь микрообразец. Таким образом, возбуждая образец светом с $\lambda=275, 330, 395$ и 466 нм, можно получить

информацию о спектральных характеристиках, а значит и локальном порядке, как в приповерхностных слоях, так и в объеме исследуемых образцов. Следует также отметить, что при возбуждении объема микрообразца светом с $\lambda = 395$ и 466 нм спектры являются практически одинаковыми, поэтому на рисунках будут приведены только СЛ при возбуждении образца светом с $\lambda = 395$ нм. Спектры люминесценции аморфных образцов при температурах отжига 100 , 200 , 300 и 400°C практически не изменяются при разных длинах волн возбуждающего света, рис.4.1.2. Начиная с температуры 500°C , спектры люминесценции претерпевают заметные изменения, рис.4.1.3. При возбуждении светом с $\lambda = 275$ нм, спектр люминесценции А-ЕМО при T отжига 500°C совпадает со спектром люминесценции исходного кристалла. При возбуждении образца светом с $\lambda = 330$ нм спектры являются сложными, как будет показано ниже, разложение на составляющие, свидетельствует о присутствии линий β' фазы, дополнительных спектральных линий и аморфной составляющей. Таким образом, локальное окружение Eu^{3+} на поверхности и в объеме образца оказывается различным.

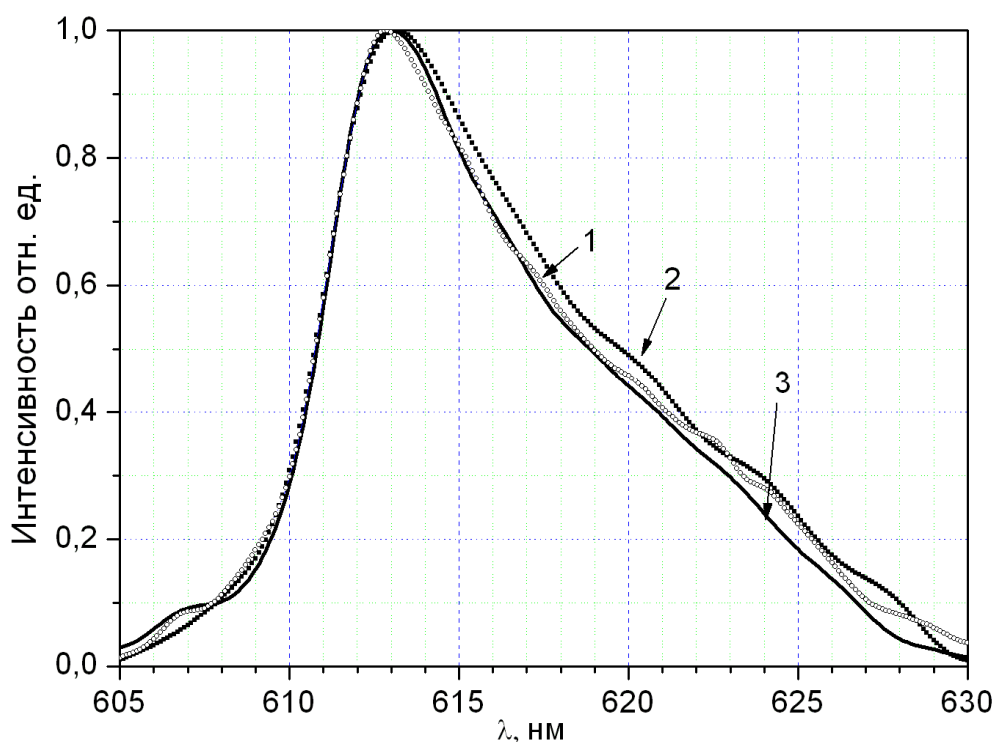


Рис. 4.1.2. СЛ аморфных образцов, отожженных при 400°C , при возбуждении светом с λ : 1-275 нм, 2- 330 нм, 3- 395 нм

На рис.4.1.3 представлены спектры люминесценции исходного поликристаллического образца, аморфного образца и образцов, полученных после отжига аморфного образца при температурах $T \geq 500^\circ\text{C}$. Как видно из этого рисунка, спектры люминесценции кристаллического и аморфного образцов практически не зависят от энергии квантов света, стимулирующих свечение.

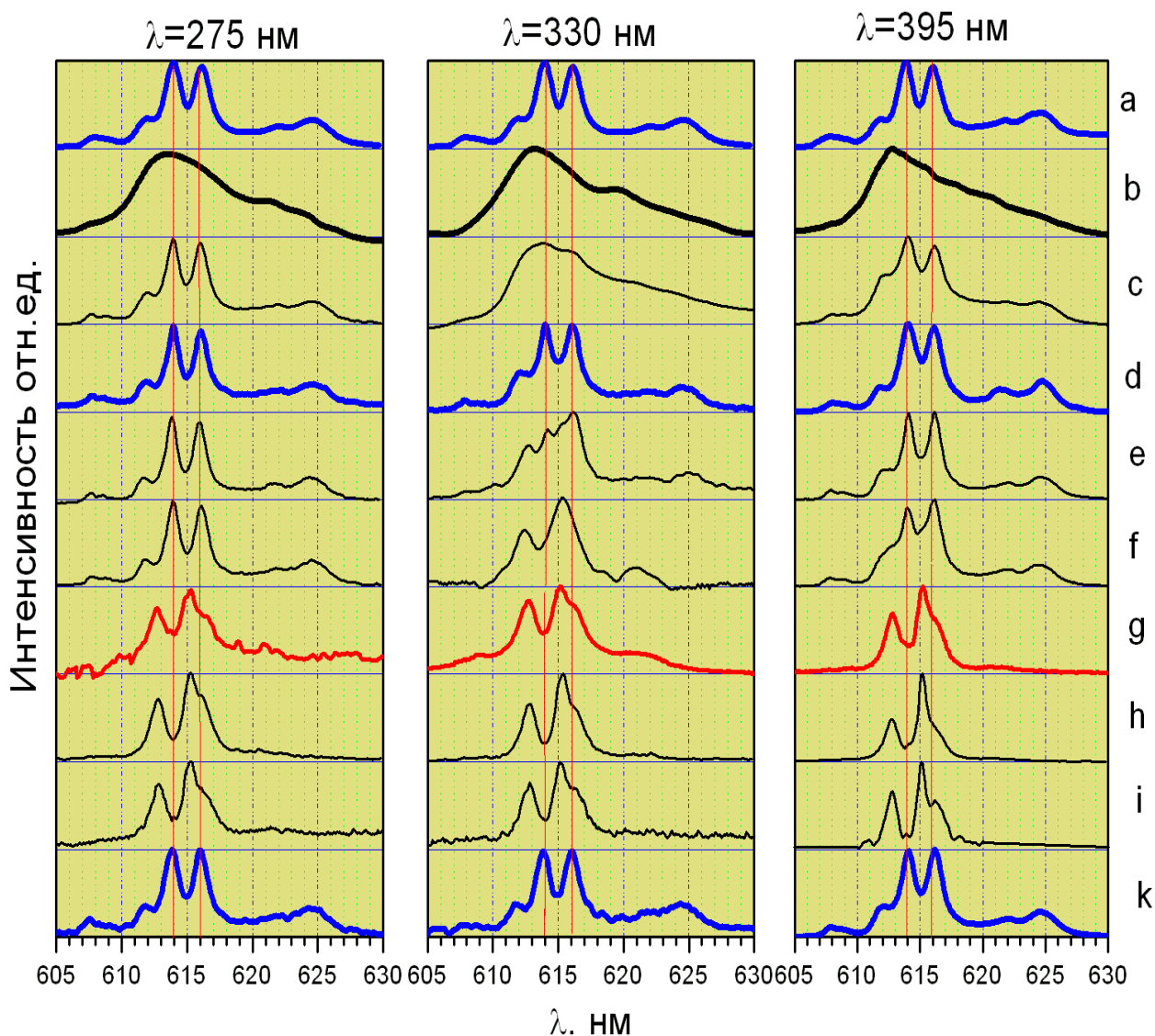


Рис. 4.1.3. СЛ ЕМО: а-микросталлического, б-аморфного, аморфных образцов, отожженных при различных температурах, с- 500°C , d- 550°C , e- 600°C , f- 650°C , g- 700°C , h- 750°C , i- 850°C , k- 950°C при возбуждении светом с $\lambda=275,330,395$ нм

После отжига аморфного молибдата европия при температурах 550, 700, 750° , 850 и 950°C спектры люминесценции также практически не зависят от

длины волны возбуждающего света, рис.4.1.3 (d,g,h,i,k). После отжига аморфного образца при температурах 550 и 950⁰С спектры люминесценции совпадают со СЛ исходного поликристаллического образца (β' -ЕМО). При возбуждении образцов светом с $\lambda=275, 395$ и 466 нм наблюдаются только полосы, характерные для β' фазы.

Отжиг аморфного ЕМО при 700⁰С, 750⁰С, 850⁰С приводит к существенному изменению спектра люминесценции образца, рис.4.1.3(g,h,i). Основные максимумы люминесценции наблюдаются при $\lambda_{\max}=612.8, 615.1$ и 616.2 нм. Следует отметить, что эти спектры люминесценции отличаются от уже известных нам СЛ β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и, как будет показано в следующем пункте, характерны для α фазы молибдата европия.

Таким образом, мы располагаем тремя типами спектров для ионов Eu^{3+} , имеющих различное локальное окружение:

- 1- соответствующее β' фазе ($\lambda_{\max}=612.0, 614.0, 616.2$ нм, $\Delta\lambda = 1.2, 1.0, 1.0$ нм)
- 2- α фазе ($\lambda_{\max}=612.8, 615.1, 616.2$ нм, $\Delta\lambda=1.1, 0.9, 1.0$ нм)
- 3- аморфной модификации - широкая бесструктурная полоса с $\lambda_{\max}=613.5$ нм, $\Delta\lambda=9$ нм

Для того чтобы объяснить изменения спектральных характеристик при отжиге аморфных образцов, были проведены рентгенофазовые исследования.

4.2 Рентгенофазовые исследования $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Как уже отмечалось, спектры люминесценции образцов, полученных при отжиге А-ЕМО при $T=550, 700, 750, 850, 950^0\text{С}$ не зависят от длины волны возбуждающего света. Более того, СЛ А-ЕМО после отжига при $T=550$ и 950^0С совпадают со спектрами свечения исходных поликристаллических образцов.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, аморфные образцы после отжига при температурах 550 и 950⁰С и охлаждения до комнатной температуры являются однофазными и имеют структуру исходного поликристаллического образца (β' фазы), рис.4.2.1(с,е).

В то же время, после отжига аморфного образца при $T=700, 750$ и 850°C образцы также являются однофазными, однако дифракционные линии на дифрактограммах соответствуют α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ рис.4.2.1(d). Значит, новые спектральные линии 612.8, 615.1, 616.2 нм в СЛ этих образцов соответствуют α фазе ЕМО.

Проведем оценку глубины проникновения рентгеновского пучка в образец $\delta=1/\mu$, где $\mu(\text{см}^{-1})$ - коэффициент поглощения рентгеновского пучка. Для вычисления коэффициента поглощения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ приведем коэффициенты поглощения элементов, входящих в состав этого соединения. Нами использовалось Cu K_α излучение ($\lambda=1.54\text{\AA}$). Для этой длины волны $\mu_m(\text{Eu})=410$, $\mu_m(\text{O})=11.5$, $\mu_m(\text{Mo})=153$ $\text{см}^2/\text{г}$, где $\mu_m=\mu/\rho$ - массовый коэффициент поглощения и ρ - плотность материала [86]. Для многоэлементного соединения коэффициент поглощения вычисляется по следующей формуле [87]:

$$\mu_m(\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})=[2M(\text{Eu})\mu_m+3M(\text{Mo})\mu_m+12M(\text{O})\mu_m] / M(\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}),$$

где, M - относительные атомные массы элементов. Результат таких вычислений дает величину $\mu_m(\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})=218$ $\text{см}^2/\text{г}$. Поскольку плотность $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет $\rho\sim 5$ $\text{г}/\text{см}^3$, то $\mu=1090.1$ см^{-1} и $\delta \approx 9 \cdot 10^{-4}$ см. Таким образом, глубина проникновения рентгеновского пучка в микрообразец составляет ~ 9 мкм, т.е. рентгендифракционные исследования дают информацию о структуре всей микрочастицы, так как средний размер микрочастиц 10-20 мкм.

Как следует из рис.4.2.1, дифракционные линии аморфного ЕМО, отожженного при температурах 550° и 700°C , значительно уширены. Скорее всего, это связано с тем, что возникающая при отжиге аморфного ЕМО кристаллическая структура несовершенна. Для β фазы, формирующейся при 550°C это закономерно, поскольку она метастабильна вплоть до температуры $\sim 900^{\circ}\text{C}$. Полуширина дифракционных линий составляет $\sim 0.3^{\circ}$, в то время как в исходном кристалле она $\sim 0.1^{\circ}$. Однако рефлексы α фазы также уширены, несмотря на то, что она стабильна при $T < 881^{\circ}\text{C}$. Отжиг α фазы при температуре

700⁰С в течение 3 суток приводит к уменьшению полуширин рефлексов, однако они остаются все-таки уширенными, их полуширина составляет $\sim 0.2^{\circ}$.

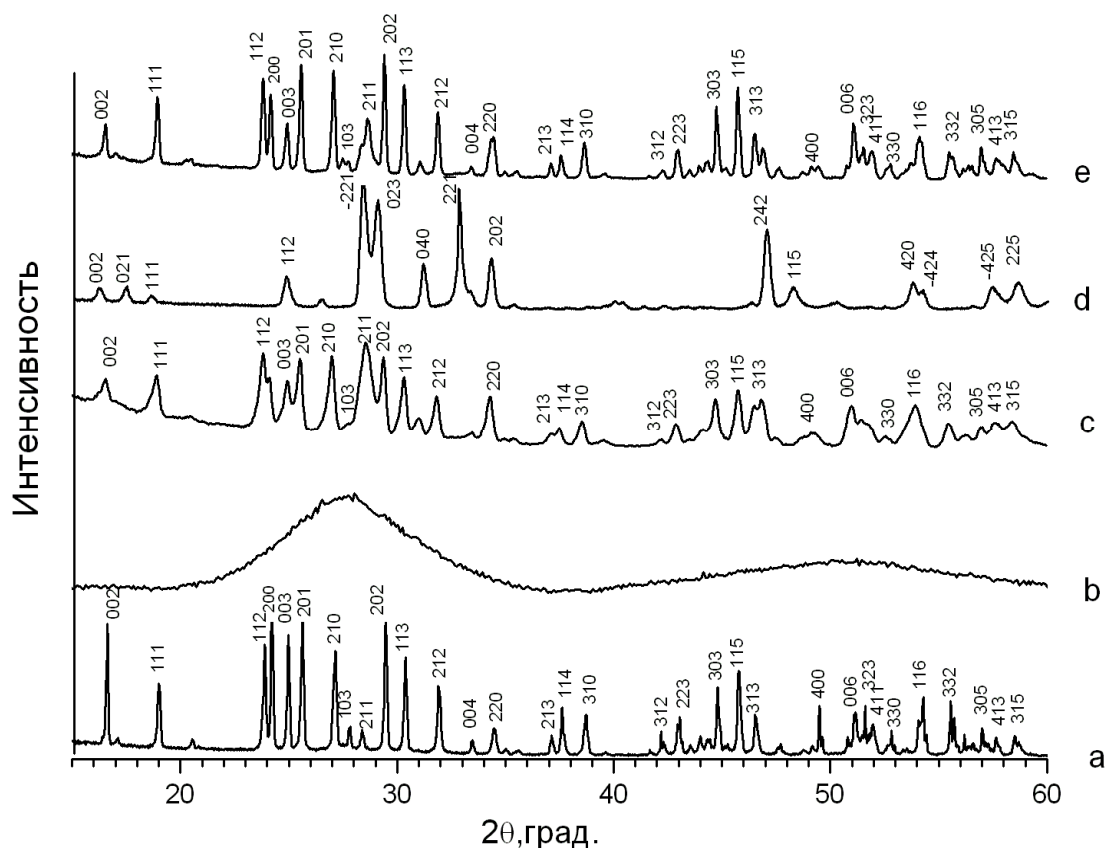


Рис. 4.2.1. Дифрактограммы различных структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ а- исходный микрокристаллический образец, б- аморфный образец, А- ЕМО после отжига при различных температурах $^{\circ}\text{C}$: с- 550, d- 700, e- 950

Однако рефлексы α фазы также уширены, несмотря на то, что она стабильна при $T < 881^{\circ}\text{C}$. Отжиг α фазы при температуре 700⁰С в течение 3 суток приводит к уменьшению полуширин рефлексов, однако они остаются все-таки уширенными, их полуширина составляет $\sim 0.2^{\circ}$. Возможно, значительная ширина рефлексов α фазы ЕМО, полученной в результате отжига аморфного ЕМО при 700⁰С связана с тем, что при переходе $\beta' \rightarrow \alpha$ происходит значительное изменение объема образца (на $\sim 25\%$), что сопряжено с возникновением большого количества дефектов в α фазе ЕМО.

СЛ А-ЕМО, отожженного при температурах 550, 700, 750, 850 и 950⁰С совпадают при всех длинах волн возбуждающего света и, как показывают рентгendifракционные исследования, такие образцы являются однофазными.

На основании изложенных выше экспериментальных данных, следует важный вывод: если спектры люминесценции во всем образце – на поверхности и в объеме одинаковы, т.е. ближний порядок вблизи ионов Eu^{3+} во всем образце один и тот же, то образец является однофазным.

Чем отличается локальное окружение Eu^{3+} для β' и α фаз ЕМО? Ближайшее окружение иона Eu^{3+} для β' и α фаз представлено на рис.4.2.2. Картины локального окружения Eu^{3+} в β' и α фазах получены с помощью компьютерной программы Powder Cell 2.4, координаты атомов структур β' и α фаз рассчитаны в работах [33] и [46]. Представленный рисунок показывает, что при переходе из одной структурной модификации в другую меняется как число, так и симметрия расположения ионов кислорода. В таблице 4 представлены результаты расчета расстояний между ионами Eu^{3+} и O^{2-} . Среднее расстояние между ионами Eu^{3+} и O^{2-} составляет 2.360 и 2.422 Å для β' и α фаз ЕМО соответственно. При переходе $\beta' \rightarrow \alpha$ происходит также изменение количества ионов O^{2-} , окружающих Eu^{3+} от 7 до 8. Для β' фазы симметрию окружения Eu^{3+} приближенно можно считать C_2 . Поскольку структура α фазы близка к структуре CaWO_4 , то, скорее всего, симметрия окружения Eu^{3+} будет близка к симметрии окружения Ca^{2+} . В CaWO_4 ионы кислорода расположены таким образом, что симметрия окружения ионов Ca^{2+} - S_4 . Каждый ион Ca^{2+} окружен восемью ионами O^{2-} , четыре из которых находятся на расстоянии 2.44Å и четыре других на расстоянии 2.48Å [88]. Большинство расстояний между ионами Eu^{3+} и O^{2-} в α фазе ЕМО и CaWO_4 отличаются не более чем на ~2%. Таким образом при переходе $\beta' \rightarrow \alpha$ происходит повышение симметрии окружения Eu^{3+} иона от C_2 до S_4 , что сопровождается уменьшением числа полос в СЛ. При симметрии окружения Eu^{3+} C_2 , уровень 7F_2 расщепляется на 5 подуровней, когда симметрия локального окружения S_4 - 7F_2 расщепляется на 4 подуровня [28]. Поэтому, в СЛ при переходе $\beta' \rightarrow \alpha$, число полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода уменьшается от 5 до 4. Для β' фазы ЕМО – это полосы 612, 614, 616.2, 622.3 и 625 нм. Для α фазы ЕМО – 612.8, 615.1, 616.2 и 620.9 нм.

Расстояния между ионами Eu^{3+} и ближайшими ионами O^{2-} в β' и α фазах ЕМО, Å

	β' фаза	α фаза
No		
1	2,357	2,448
2	2,376	2,391
3	2,283	2,413
4	2,414	2,323
5	2,450	2,468
6	2,354	2,414
7	2,289	2,424
8	–	2,495

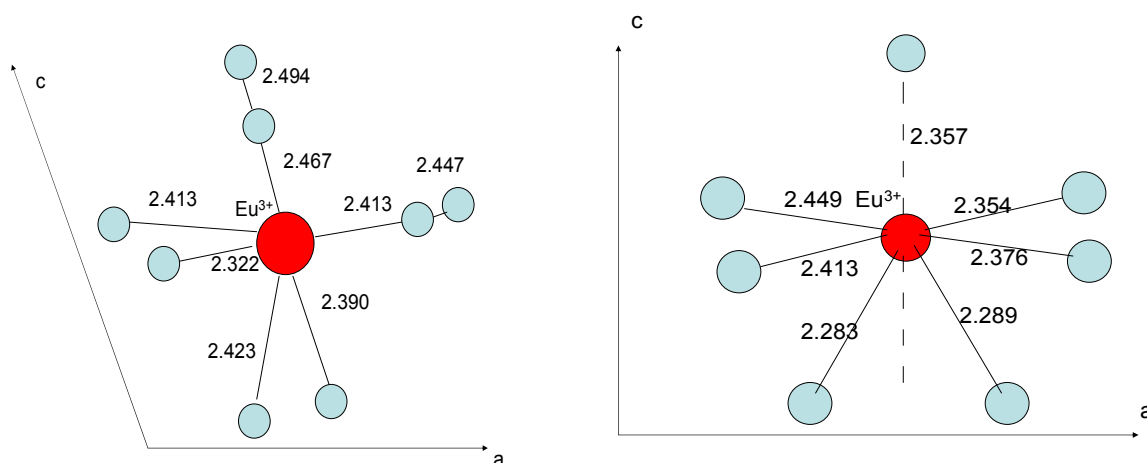


Рис.4.2.2. Локальное окружение Eu^{3+} в α (слева) и β' (справа) фазах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, указаны оси и расстояния между Eu^{3+} и O^{2-} в Å, для β' фазы ось C_2 показана штриховой линией

Каков фазовый состав образцов, имеющих сложные спектры люминесценции? Такие спектры имеют образцы А-ЕМО, отождненные при температурах 500, 600 и 650⁰С, рис.4.1.3. Структурные исследования таких образцов показывают, что они не являются однофазными. На рис.4.2.3 представлена дифрактограмма образца, полученного при отжиге аморфного

ЕМО при $T=500^{\circ}\text{C}$. На дифрактограмме присутствуют аморфное гало и рефлексы, соответствующие α и β' модификациям ЕМО. Таким образом, при температуре отжига 500°C происходит формирование обеих фаз молибдата европия. После отжига аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T=500^{\circ}\text{C}$ в СЛ исследованных образцов также наблюдается присутствие линий, соответствующих α и β' фазам $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также присутствие аморфной составляющей. В большей части образцов ближний порядок, соответствующий α модификации, проявляется только при возбуждении светом с $\lambda=330$ нм, который поглощается α фазой. Однако, несмотря на существование в образцах аморфного молибдата европия, отожженного при 500°C , зародышей обеих фаз α и β' модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, дальнейший отжиг аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 550°C приводит к возникновению во всем образце β фазы. Возможно, при $T=500^{\circ}\text{C}$ величина kT еще недостаточна для разрушения наследованного от аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ближнего порядка и формирования низкотемпературной, более плотной, α фазы.

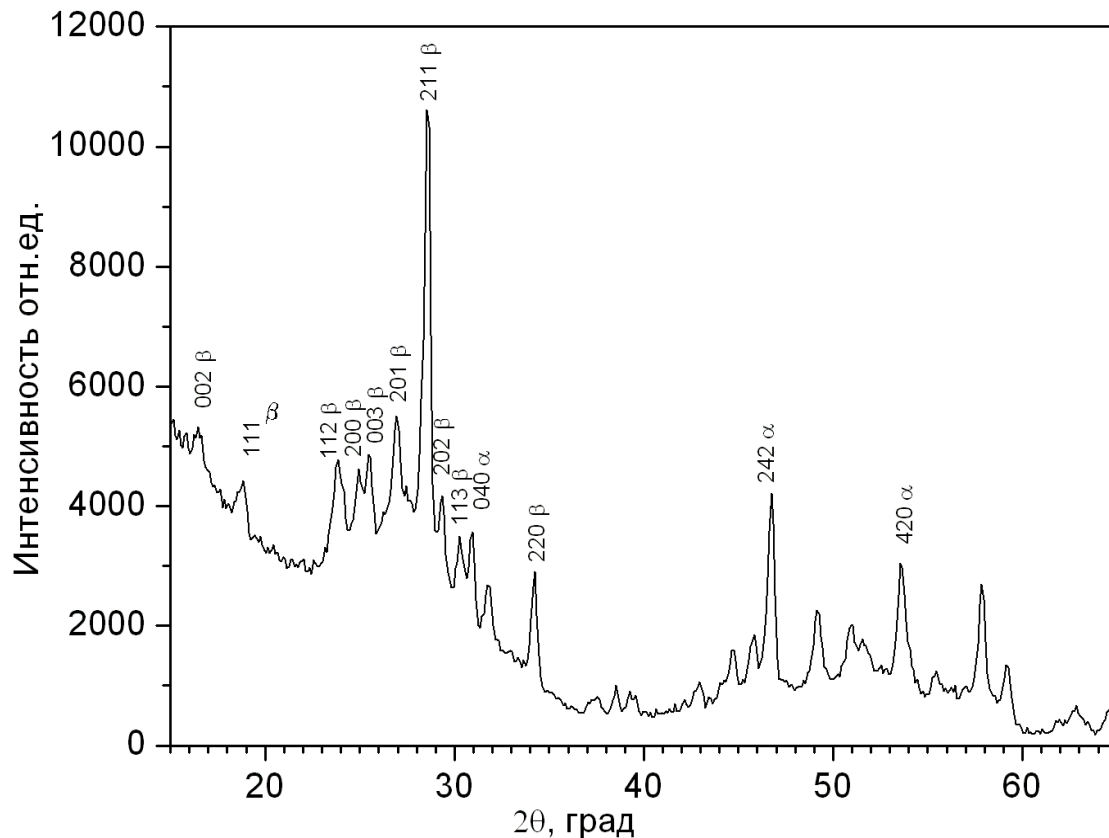


Рис. 4.2.3. Дифрактограмма аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, отожженного при $T=500^{\circ}\text{C}$

4.3 Последовательность формирования структурных модификаций при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Рассмотрим более подробно последовательность возникновения кристаллических фаз при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Так как для $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ стабильной при $T < 881^\circ\text{C}$ является α -модификация, то естественно было бы ожидать, что при отжиге аморфного молибдата европия, первоначально должна образоваться α фаза, обладающая наименьшей энергией Гиббса. Однако совокупность полученных нами спектральных и рентгеноструктурных данных (глава IV пункт 4.2) указывает на следующую, необычную последовательность образования структурных состояний при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$: аморфное состояние $\rightarrow (550^\circ\text{C})$ β фаза (метастабильная при $T < 881^\circ\text{C}$) $\rightarrow (700^\circ\text{C})$ α фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^\circ\text{C}$) $\rightarrow (\sim 881^\circ\text{C})$ β фаза (термодинамически стабильная вплоть до температуры плавления).

Аморфная фаза, обладающая большей энергией Гиббса, переходит при отжиге в метастабильную β' фазу, которая в дальнейшем превращается в равновесную α модификацию, имеющую наименьшую энергию Гиббса. Подобная последовательность перехода из метастабильного состояния в стабильную фазу через другую метастабильную фазу, как промежуточное состояние, характерна и для других аморфных систем [89]. Одним из примеров является система Fe-B. При отжиге аморфных образцов происходит образование метастабильных фаз, с последующим переходом в равновесную фазу [90]. Аналогичная ситуация наблюдается при отжиге аморфного LuVO_3 [91]. Вначале возникает метастабильная фаза – ватерит, затем стабильная – кальцит, при дальнейшем отжиге кальцит снова переходит в ватерит.

4.4 Особенности зарождения α и β' фаз при отжиге аморфного образца.

Остановимся более подробно на вопросе о том, в какой области образца (на поверхности или в объеме) происходит формирование β и α фаз при отжиге

аморфного молибдата европия. Рассмотрим процесс зарождения кристаллической фазы ЕМО при отжиге А-ЕМО, исследуя изменения спектров люминесценции. В дальнейшем, говоря о зарождении фаз, будем подразумевать формирование симметрии ближайшего кислородного окружения вокруг ионов Eu^{3+} .

Как отмечалось выше (глава IV, пункт 4.1), при стимуляции свечения светом с энергией, большей красной границы поглощения ($\lambda < 300 \text{ нм}$) для всех исследуемых модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ спектр свечения отражает соотношение между этими фазами в приповерхностном слое (толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$) образца. В этом случае свечение Eu^{3+} возникает в результате рекомбинации электронно-дырочных пар на ионах европия в соответствии с соотношением (2) (глава III, п. 3.3). При резонансном возбуждении Eu^{3+} -ионов - в спектральной области прозрачности α , β' и аморфной фаз, при $\lambda = 395 \text{ нм}$, а более строго при 466 нм , спектральный состав свечения также соответствует соотношению между фазами молибдата европия, но уже в объеме образца. Как показано в гл. III (пункт 3.4), глубина проникновения света с $\lambda = 395 \text{ нм}$ даже для аморфного ЕМО, имеющего ширину оптической щели $\sim 390 \text{ нм}$, составляет $\sim 10 \text{ мкм}$, что сравнимо с размерами исходных микрокристаллитов, так что, при $\lambda = 395$ и 466 нм свечение возбуждается в объеме образца. Поэтому спектры люминесценции всех исследованных нами образцов, как уже отмечалось, при возбуждении светом с $\lambda = 395$ и 466 нм полностью совпадают.

После отжига аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T = 500^\circ \text{C}$ во всех исследованных образцах одновременно и на поверхности ($\lambda = 275 \text{ нм}$), и в объеме микрообразца ($\lambda = 395 \text{ нм}$) формируется ближний порядок, соответствующий β фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис.4.4.1. При возбуждении образца светом с $\lambda = 275 \text{ нм}$ и в резонансной полосе $\lambda = 395 \text{ нм}$ спектры практически совпадают. При возбуждении светом с $\lambda = 330 \text{ нм}$ в СЛ аморфных ЕМО наблюдается, в основном, аморфная составляющая, рис.4.4.1.

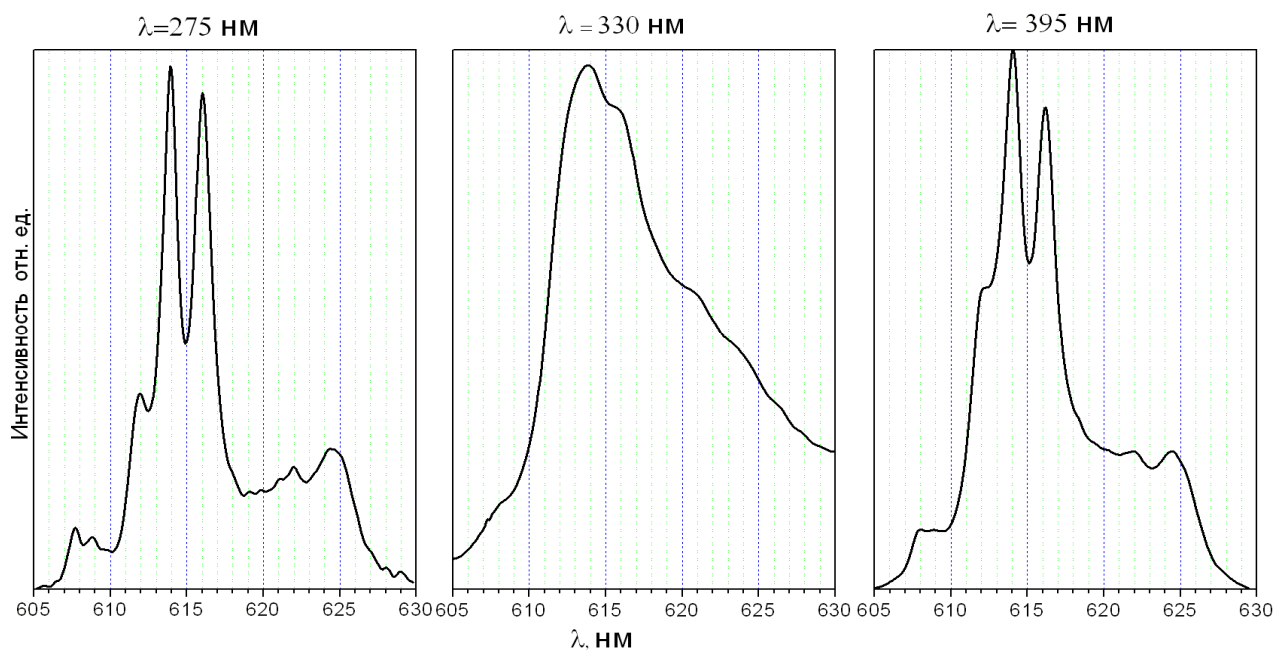


Рис. 4.4.1. Спектры люминесценции аморфного образца, отожженного при $T=500^{\circ}\text{C}$

Однако в некоторых аморфных ЕМО, после отжига при $T=500^{\circ}\text{C}$, при возбуждении светом с $\lambda=330$ нм проявляются спектральные полосы β' , α и аморфной фаз, рис.4.4.2. Действительно, разложение на составляющие представленного спектра свидетельствует о том, что он содержит полосы люминесценции α , ($\lambda=612.8, 615.1, 616.2$ нм) β' ($\lambda=612, 614, 616.2$ нм) и аморфной фаз. Аморфная составляющая затемнена.

Таким образом, исследования спектров люминесценции при возбуждении светом с $\lambda < E_{\Gamma}$ и $\lambda > E_{\Gamma}$ свидетельствуют о том, что образование метастабильной β фазы ЕМО при отжиге аморфного ЕМО при 500°C происходит как в объеме, так и на поверхности микрообразца.

Другой сценарий развития событий наблюдается при зарождении α фазы в β фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после отжига аморфного ЕМО при $T=600^{\circ}\text{C}$ и 650°C , рис.4.4.3 и 4.4.4. После отжига А-ЕМО при $T=600^{\circ}\text{C}$ на поверхности ($\lambda=275$ нм) и в объеме ($\lambda=395$ нм) сохраняется β порядок вблизи Eu^{3+} ионов, однако в спектре свечения, возбуждаемого светом $\lambda=330$ нм, наблюдаются линии, соответствующие и α , и β' фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

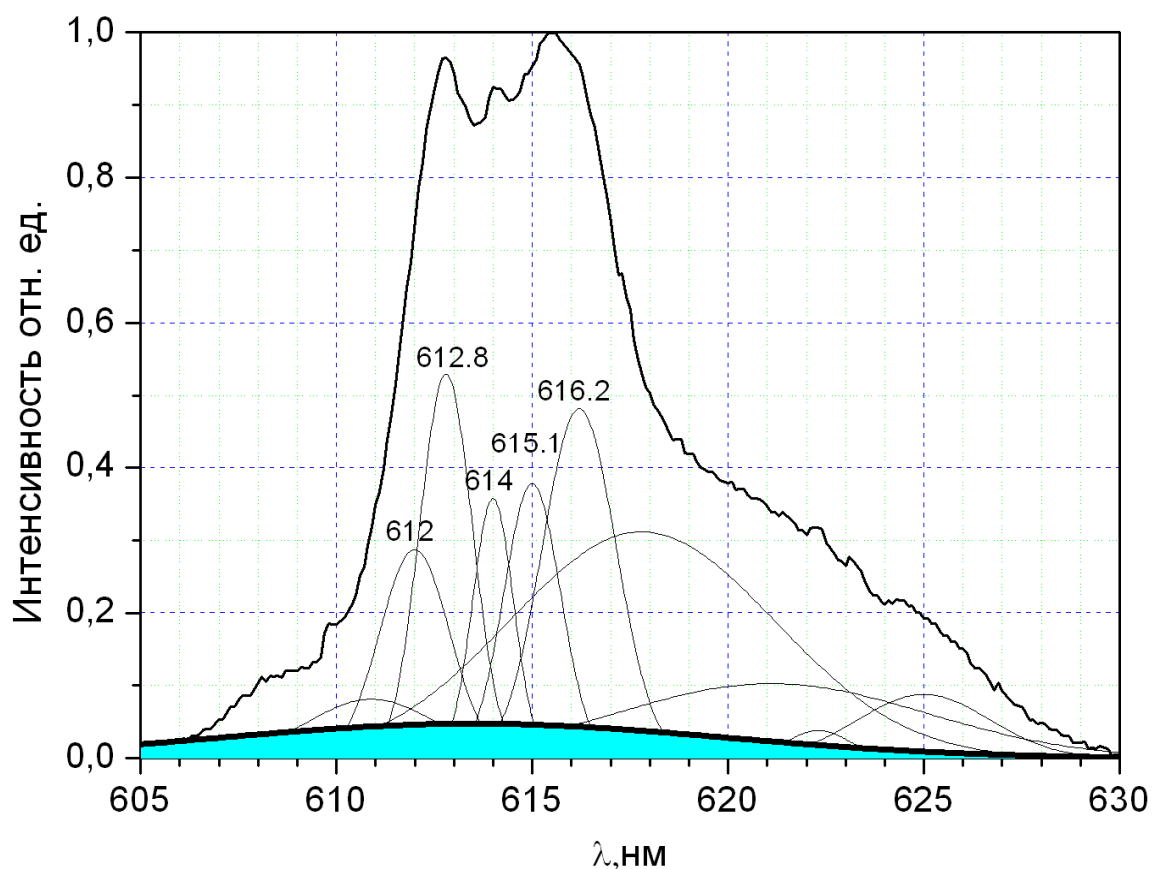


Рис. 4.4.2. СЛ аморфного образца, отожженного при $T=500^{\circ}\text{C}$, при возбуждении светом с $\lambda=330$ нм

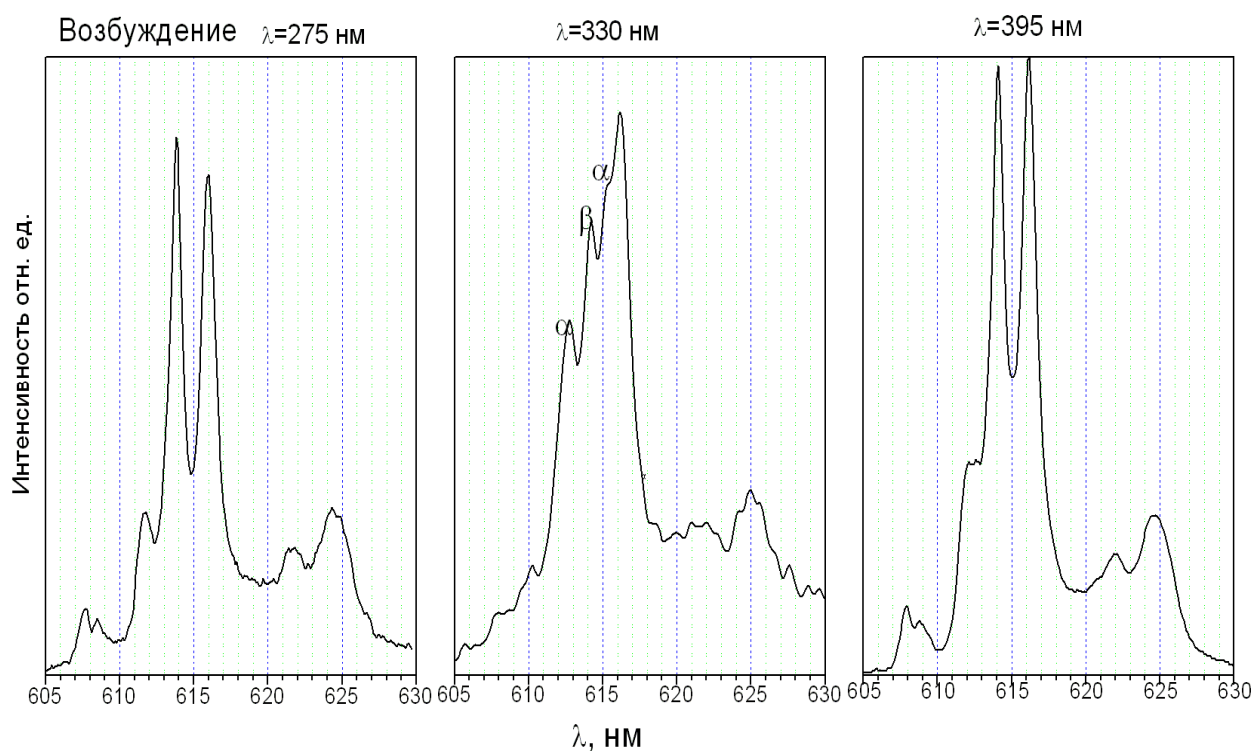


Рис. 4.4.3. Спектры люминесценции аморфного образца, отожженного при $T=600^{\circ}\text{C}$

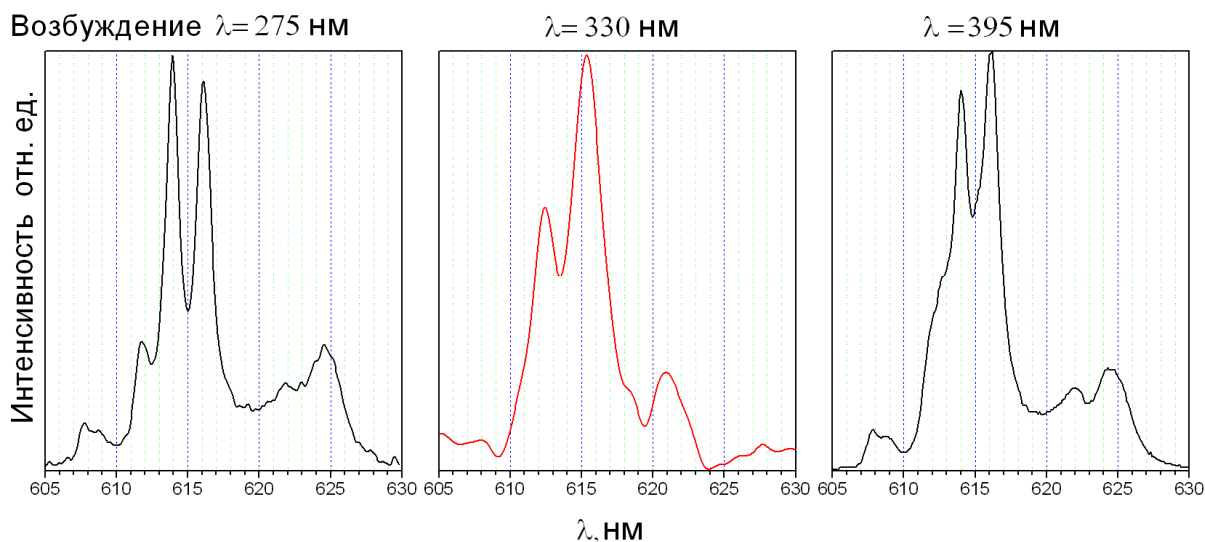


Рис.4.4.4. Спектры люминесценции аморфного образца, отожженного при $T=650^{\circ}\text{C}$

После отжига аморфного молибдата европия при $T=650^{\circ}\text{C}$ в спектре люминесценции, стимулированной светом с $\lambda=330$ нм, наблюдаются только линии, соответствующие α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, в то время как спектр свечения приповерхностного слоя ($\lambda=275$ нм) все еще соответствует β' фазе молибдата европия. СЛ при резонансном возбуждении ионов европия ($\lambda=395$ нм) содержит преимущественно линии, также соответствующие β' фазе, хотя и заметны очень слабые полосы, например, с $\lambda=615$ нм, соответствующие α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Интенсивности люминесценции (при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм) аморфного ЕМО, отожженного при $T=600$ и 650°C и А-ЕМО после отжига при $T=700^{\circ}\text{C}$ близки. В то же время, как отмечалось, после отжига А-ЕМО при 700°C α фаза формируется во всем образце - и в объеме, и на поверхности (рис.4.1.3). Поэтому, если бы зарождение α фазы происходило на поверхности образца при отжиге А-ЕМО при $T=600$ и 650°C , то в спектре люминесценции этих образцов при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм должны были бы неизбежно появляться полосы, соответствующие α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Отсутствие этих полос свидетельствует о том, что после отжига аморфного молибдата европия при $T=600$ и 650°C α фаза на поверхности образца не зарождается. На основании приведенных данных можно предположить, что зарождение α -порядка при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 600 и 650°C происходит, по-

видимому, в объеме микрообразцов. Как отмечалось выше, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, аморфный ЕМО состоит из наноразмерных частиц, характерный размер которых составляет $\sim 10-15$ нм (рис.3.1.6). Зарождение α фазы может происходить на границах, разделяющих эти частицы, преимущественно в объеме образца.

На рис.4.4.5 приведен спектр люминесценции А-ЕМО после отжига при $T=850^{\circ}\text{C}$ при возбуждении образца светом с $\lambda=395$ нм. Аналогичный СЛ наблюдается в этих образцах при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм. После отжига аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T=850^{\circ}\text{C}$ зарождение β фазы происходит как в объеме образца, так и на его поверхности. Об этом свидетельствует наличие слабого пика 614 нм, а также плеча при $\lambda=612$ нм в спектрах люминесценции образца. При дальнейшем отжиге при $T\sim 900^{\circ}\text{C}$ образец полностью переходит в β фазу.

Таким образом, изменяя длину волны возбуждающего света, можно по спектрам люминесценции получать информацию о ближайшем окружении РЗЭ как на поверхности, так и в объеме образца. Применяя данную методику можно исследовать начальные стадии зарождения одной кристаллической фазы внутри другой.

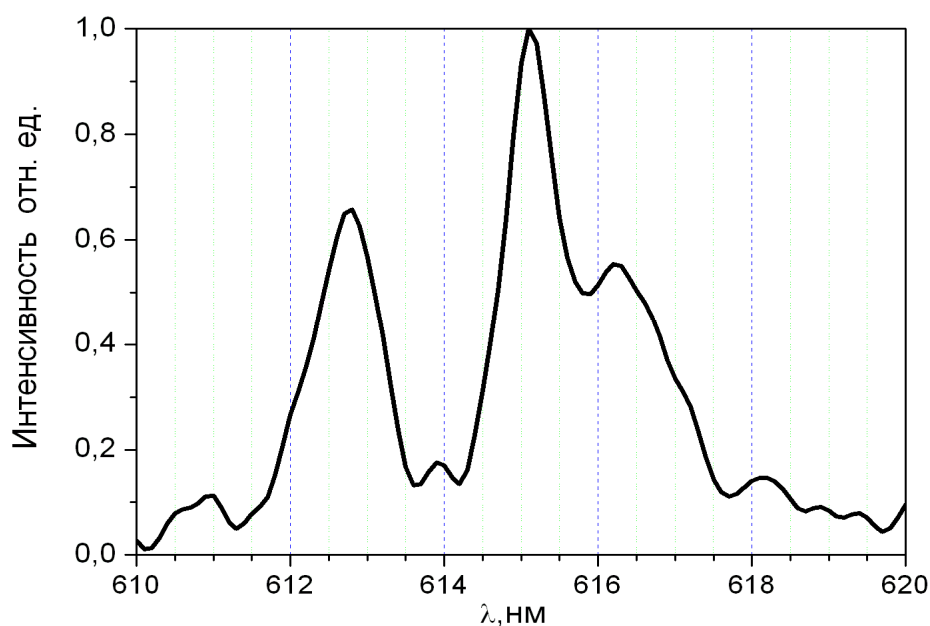


Рис.4.4.5. СЛ аморфного образца отожженного при $T= 850^{\circ}\text{C}$ при возбуждении светом с $\lambda=395$ нм

4.5 Спектры возбуждения фотолюминесценции аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при разных температурах отжига.

В главе III было показано, что переход $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в аморфное состояние приводит к существенному изменению спектра возбуждения люминесценции образца. В то же время, после отжига аморфного молибдата европия при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ наблюдается восстановление СВЛ. Изучение СВЛ после отжига аморфного ЕМО при температурах $400\text{-}950^\circ\text{C}$ приведено в настоящем пункте. На рис.4.5.1 представлен спектр возбуждения люминесценции аморфного образца, отожженного при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. При этой температуре отжига аморфного ЕМО восстанавливаются все основные, наиболее интенсивные резонансные полосы возбуждения люминесценции. Однако провал в области длин волн $330\text{-}360$ нм, который характерен для исходного кристаллического ЕМО, не наблюдается. Появление в СВЛ всех полос с $\lambda > 363$ нм свидетельствует, в согласии с развитыми в главе III представлениями, о том, что красная граница оптического поглощения аморфного ЕМО, отожженного при $T=400^\circ\text{C}$, расположена при $\lambda \sim 360$ нм (3.4эВ), т.е заметно смещается (на ~ 0.2 эВ) в область больших энергий от ~ 390 нм ($\sim 3.2\text{эВ}$) в А-ЕМО. В то же время, спектры люминесценции таких образцов,

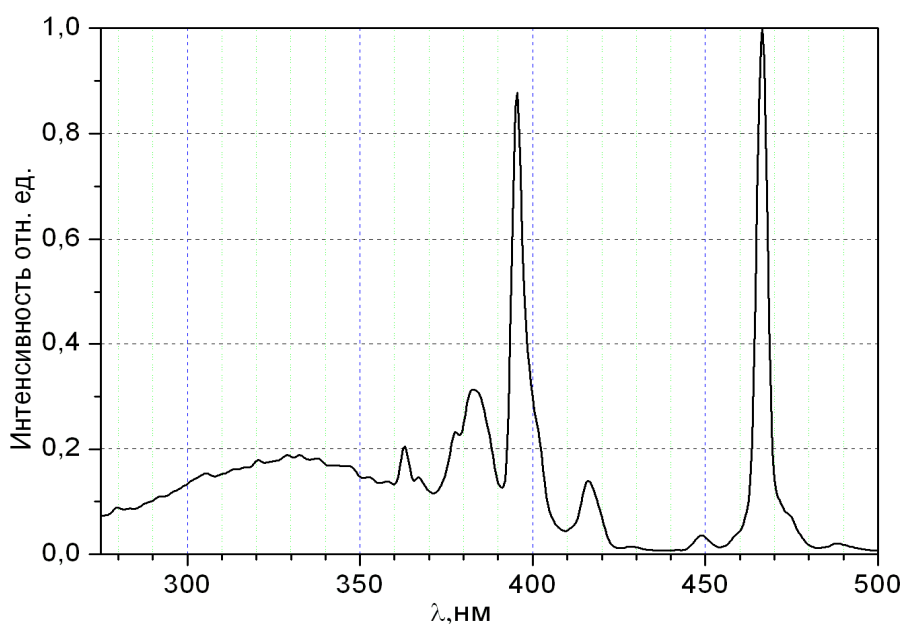


Рис.4.5.1. Спектр возбуждения люминесценции аморфного ЕМО после отжига при $T=400^\circ\text{C}$

как отмечалось выше, практически не изменяются и совпадают со спектрами люминесценции аморфного ЕМО. Этот результат является весьма неожиданным. Действительно, изменения СВЛ свидетельствуют о заметном сдвиге края оптического поглощения, т.е. об изменениях положений атомов в структуре аморфного ЕМО, с другой стороны, отсутствие заметных изменений СЛ свидетельствует о том, что ближайшее окружение иона Eu^{3+} после отжига А-ЕМО при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов остается практически таким же, как и в А-ЕМО. Это противоречие можно объяснить следующим образом. 1. Либо изменяется структура MoO_4 -тетраэдров, а ближайшее окружение Eu^{3+} ионов изменяется незначительно. 2. Либо изменения положений атомов при отжиге А-ЕМО при $T=400^{\circ}\text{C}$ все же происходят, но из-за значительной экранировки внешними электронами, переходы между 4f-уровнями, определяющие СЛ образца, менее чувствительны к изменению ближайшего окружения, чем край оптического поглощения. Вторая гипотеза на наш взгляд кажется более реалистичной, однако в настоящее время мы не располагаем достаточным количеством экспериментальных данных, которые позволили бы выбрать одну из альтернативных гипотез. Возможно, при изучении спектров инфракрасного поглощения образцов в области поглощения MoO_4 и Eu-O можно будет выбрать одну из этих двух точек зрения, такие исследования мы предполагаем провести в дальнейшем.

На рис.4.5.2 представлены спектры возбуждения люминесценции для поликристаллического образца, аморфного ЕМО и образцов, полученных при отжиге аморфного ЕМО при температурах от 500°C до 950°C . Отжиг А-ЕМО при $T=500^{\circ}\text{C}$ приводит к восстановлению всех резонансных полос в СВЛ, однако, как и в аморфном образце, и в А-ЕМО, отожженном при $T=400^{\circ}\text{C}$, провал в области длин волн 330-360 нм отсутствует.

Практически полное восстановление СВЛ наблюдается после отжига А-ЕМО при $T=550^{\circ}\text{C}$. При этом восстанавливается тонкая структура линии 400

нм и появляются две полосы 466 и 467.5 нм, вновь возникает провал в области длин волн 330-360 нм - СВЛ совпадает со СВЛ β' фазы ЕМО.

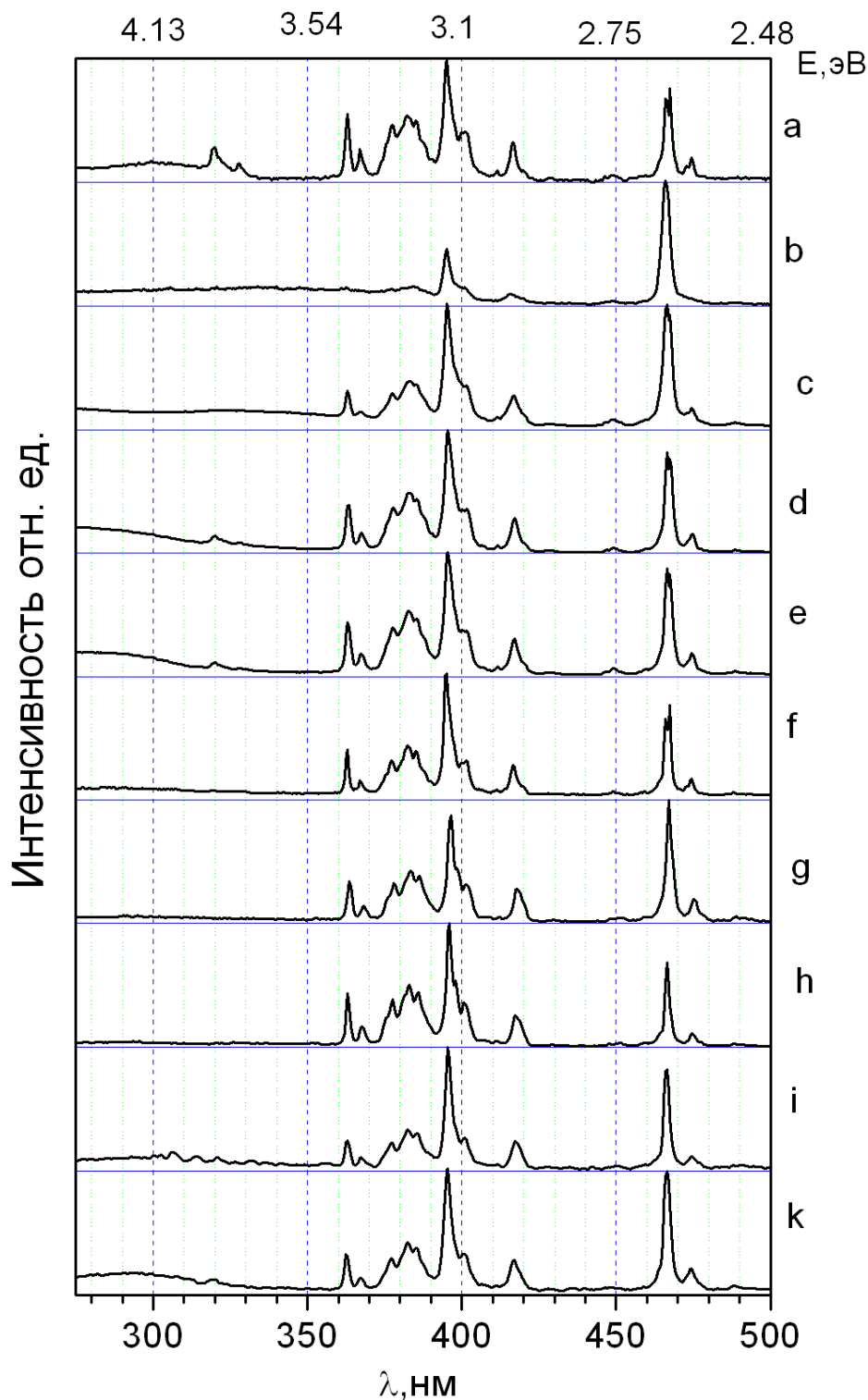


Рис. 4.5.2. Спектры возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}}=614$ нм различных структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $\lambda=614$ нм, а-исходный микрокристаллический образец, б-аморфный ЕМО, в-ЕМО после отжига при различных температурах $^{\circ}\text{C}$: с - 500, d - 550, е - 600, f - 650, g - 700, h - 750, i - 850, k - 950

Как уже отмечалось выше, согласно данным рентгеноструктурного анализа, аморфный образец, отожженный при 550°C , имеет структуру β фазы ЕМО.

После дальнейшего отжига при температурах 600, 650 и 700°C наблюдается уменьшение интенсивности нерезонансной составляющей СВЛ. Отжиг при $T=650^{\circ}\text{C}$ и 700°C приводит к исчезновению резонансной полосы возбуждения при $\lambda=320$ нм. Кроме этого исчезает тонкая структура линий в области полосы 466 нм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, отжиг аморфного образца при температуре 700°C переводит его в α фазу. Дальнейший отжиг ЕМО при $T=750^{\circ}\text{C}$ и 850°C незначительно изменяет спектр возбуждения люминесценции. Заметные изменения СВЛ происходят в результате перехода α фазы в β' фазу в процессе отжига А-ЕМО при $T=900^{\circ}-950^{\circ}\text{C}$. В СВЛ появляется провал при 330-360 нм, восстанавливается и тонкая структура линий 400 и 466 нм.

Положения основных полос, наблюдающихся в спектре возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}}=614$ и 615.1 нм соответственно для β' и α модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и описывающие их электронные переходы представлены в таблице 5. Как и в табл.3, идентификация электронных переходов осуществлялась на основании данных работ [27,28].

4.6 Спектры люминесценции α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Как было показано выше, α фаза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ возникает после отжига аморфных образцов при $T=700, 750, 850^{\circ}\text{C}$. В спектре люминесценции в интервале длин волн 605-630 нм наиболее интенсивными линиями, соответствующими свечению α фазы ЕМО, являются полосы с $\lambda_{\text{max}}=612.8, 615.1$ и 616.2 нм. Линии 612.8, 615.1 нм смещены относительно линий β' фазы на ~ 1 нм в область больших длин волн. Спектр люминесценции α фазы в интервале 605-630 нм представлен на рис.4.6.1. На этом же рисунке приведено разложение СЛ на гауссовы составляющие, а также исходная экспериментальная кривая и сумма гауссианов. Отношение площадей под экспериментально полученным СЛ (S_0) и

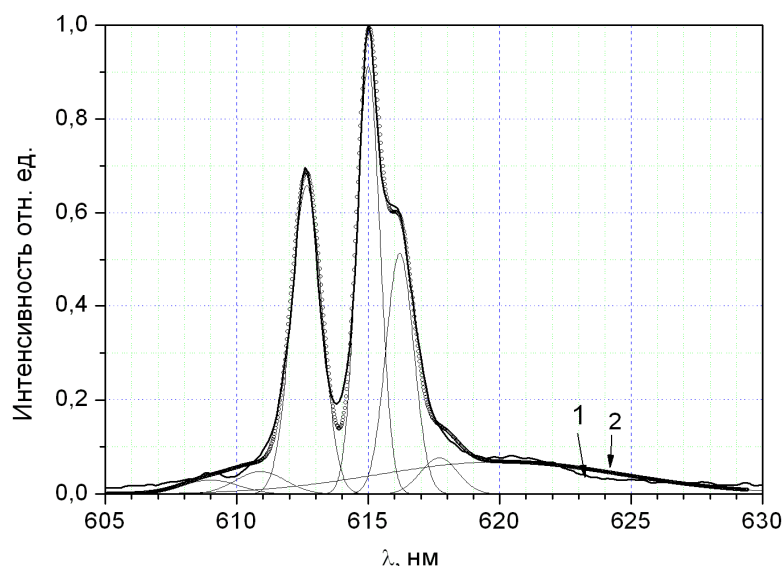


Рис. 4.6.1. Спектр люминесценции α фазы ЕМО;
1-экспериментальная кривая, 2-сумма гауссовых составляющих

суммой гауссианов (S) равно $S_0/S=0.997$. Отметим, что в спектрах люминесценции α модификации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в указанной спектральной области кроме трех интенсивных полос наблюдаются также слабые полосы с $\lambda_{\text{max}}=609$, 610.9, 617.7, 620.9 нм, в то же время, не проявляются, характерные для β' $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полосы с $\lambda_{\text{max}}=608$, 622.3 и 625 нм. Основные полосы свечения различных структурных модификаций ЕМО и соответствующие им электронные переходы приведены в таблице 5.

Таблица 5

Основные максимумы спектров люминесценции различных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при возбуждении светом с $\lambda=275$, 330 и 395 нм и соответствующие им электронные переходы.

Структура	λ_{max} , нм					
	β' -фаза	608, 609, 617.5	612	614	616.2	622.3
α -фаза	610.9 609, 617.7	612.8	615.1	616.2	620.9	
аморфный образец		613.5				
электронный переход	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$				

4.7 Оценка красной границы оптического поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Прямое определение красной границы оптического поглощения по спектрам поглощения α фазы ЕМО, к сожалению, выполнить невозможно, так как образец α -ЕМО, полученный при отжиге аморфного образца непрозрачен. По спектрам возбуждения люминесценции α фазы ЕМО сложно точно определить красную границу (E_r) нерезонансного возбуждения свечения Eu^{3+} ионов, однако оценку E_r для α фазы ЕМО все же можно сделать на основании следующих экспериментальных данных.

1) В спектральной области 350 - 500 нм резонансная часть СВЛ α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ содержит те же полосы, что и СВЛ β' фазы молибдата европия (рис.4.5.2). В то же время отсутствуют коротковолновые полосы с $\lambda=320$ и 326 нм, которые имеются в исходном кристалле. Отсутствие в СВЛ α фазы этих резонансных коротковолновых полос свидетельствует о том, что свет с $\lambda=320$, 326 нм поглощается в очень тонком слое образца, резонансно возбуждая ничтожно малое количество Eu^{3+} ионов. При этом основной вклад в интенсивность свечения дает нерезонансное возбуждение Eu^{3+} при рекомбинации на них электронно-дырочных пар в соответствии с процессом (2), глава III. Следовательно, красная граница нерезонансной составляющей СВЛ α фазы лежит при меньших энергиях, $\lambda_\alpha > 326$ нм.

2) После отжига аморфного образца при $T=600^\circ\text{C}$ в спектре люминесценции, стимулированным светом с $\lambda=330$ нм (рис.4.4.3) содержатся линии, соответствующие α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Аналогичный спектр в этом образце наблюдается и при возбуждении светом с $\lambda=350$ нм. В то же время свет с $\lambda=275$ и 395 нм приводит к возникновению свечения, соответствующего β' фазе. Поэтому свет с $\lambda=330$ и 350 нм избирательно проявляет области, занимаемые α фазой. Поскольку в области длин волн 330-360 нм нет резонансных полос возбуждения Eu^{3+} -ионов (в спектре возбуждения люминесценции β' -ЕМО в области длин волн 330-360 нм свечение практически не возбуждается), скорее всего, свет с $\lambda=330$ и 350 нм поглощается α модификацией ЕМО.

3) В СВЛ (рис.4.5.2(g,h,i)) ни одна из резонансных полос с $\lambda > 355$ нм не ослабляется в α модификации, ибо соотношения между интенсивностями линий 363, 377.3, 382.8, 395.8, 417.5, и 466.5 нм в α фазе ЕМО и в β' фазе (рис.4.5.2(a,d,k)) примерно одинаковы. Эти полосы лежат в области прозрачности β' фазы молибдата европия при $h\nu < E_g$. Однако, если бы в α фазе E_g было бы меньше 3.42 эВ (362.8), то все полосы, для которых $h\nu > E_g$, должны были бы поглощаться, как это происходит в аморфном ЕМО. Напомним, что в аморфном образце $E_g = 3.18$ эВ (390 нм) и полосы с $\lambda < 390$ нм не наблюдаются в СВЛ, а полоса с $\lambda = 395$ нм имеет значительно меньшую интенсивность (рис.4.5.2(b)).

4) Спектр возбуждения люминесценции с $\lambda_{\max} = 612.8$ и 615.1 нм α фазы ЕМО, так же, как и СВЛ аморфной и β' фаз, можно представить в виде суперпозиции двух составляющих: резонансной и нерезонансной. Как видно из рис.4.7.1 (при детальном исследовании СВЛ α -ЕМО) нерезонансная составляющая СВЛ резко уменьшается при $\lambda \sim 350$ нм. Из приведенных выше данных, с учетом того, что красная граница нерезонансной составляющей СВЛ совпадает с красной границей поглощения образца, можно сделать вывод, что красная граница оптического поглощения α фазы ЕМО находится при $\lambda_{\alpha} \sim 350$ нм (3.54 эВ).

Проведем оценку красной границы поглощения α фазы ЕМО по спектру пропускания тонкого слоя (100 мкм) (порошка) α фазы ЕМО. Эта методика уже была опробована на исходных кристаллических порошковых и аморфных образцах (глава III). На рис.4.7.2 представлен спектр пропускания порошкообразного образца α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Как следует из приведенного спектра, красная граница оптического поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ находится при $\lambda_{\alpha} \sim 350$ нм, что совпадает с оценкой λ_{α} , проведенной выше.

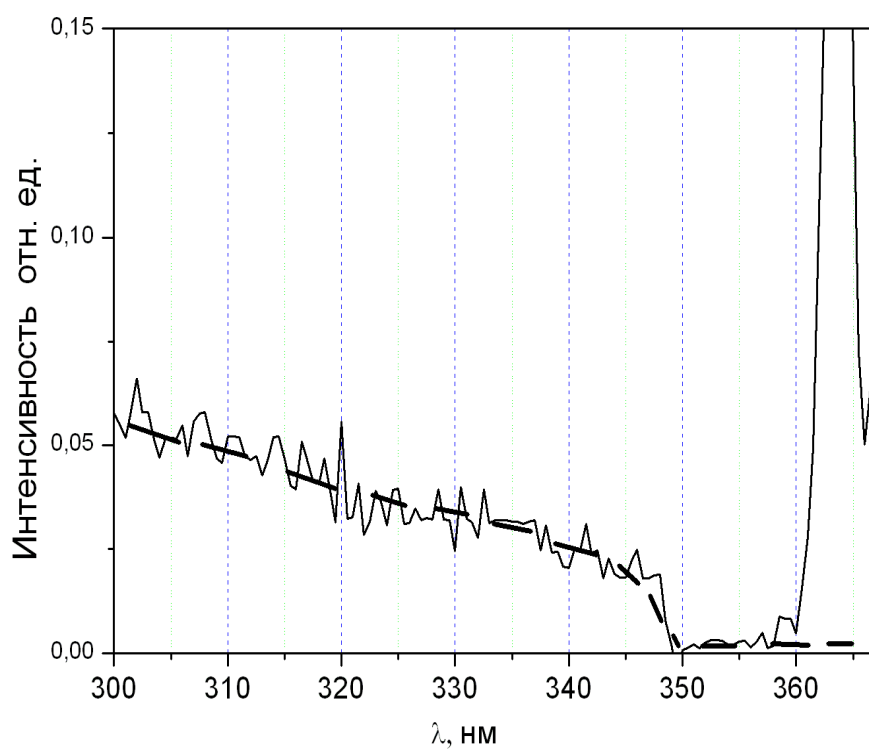


Рис.4.7.1. Участок СВЛ с $\lambda=615.1$ нм α фазы ЕМО, нерезонансная составляющая показана штриховой линией

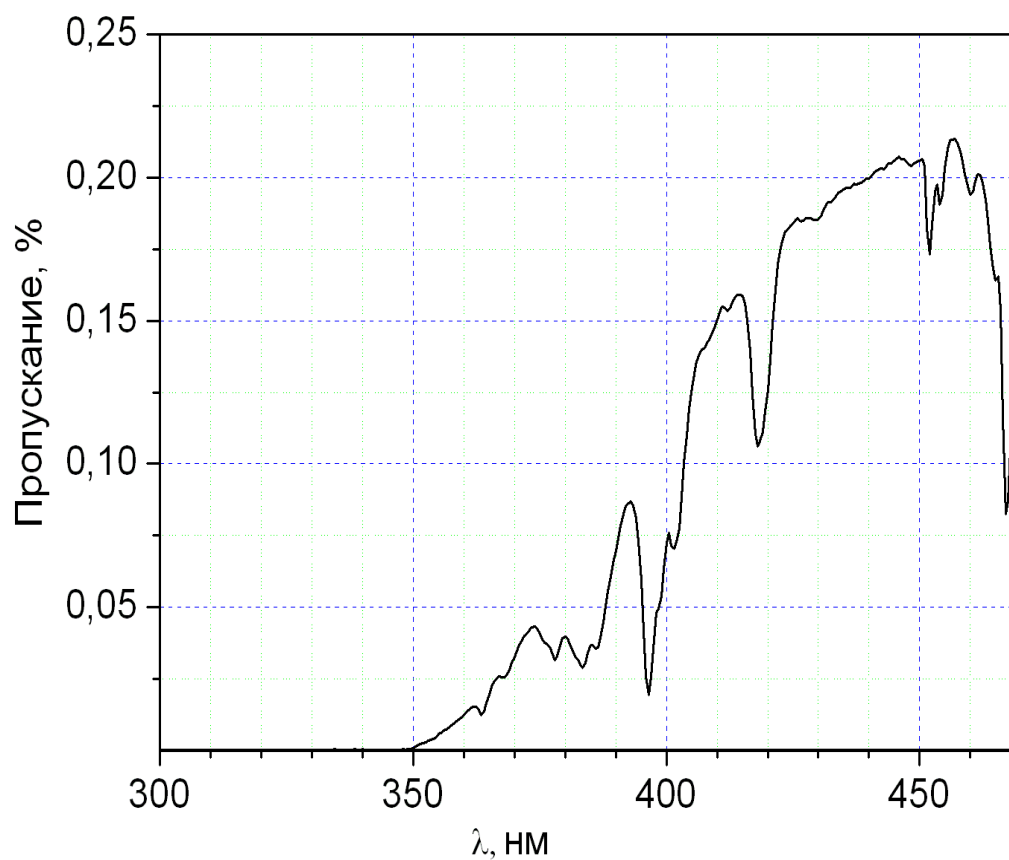


Рис. 4.7.2. Спектр пропускания света α фазы ЕМО

4.8 Выводы.

На основе изложенных данных можно выделить следующие основные результаты.

1. Впервые исследованы СЛ и СВЛ α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученной после отжига аморфного ЕМО при $T=700^\circ\text{C}$.
2. Определена красная граница оптического поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $E_\alpha \sim 3.5$ эВ.
3. Впервые исследована последовательность формирования кристаллических фаз при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$: При 550°C формируется метастабильная β фаза, затем при температуре 700°C возникает термодинамически равновесная при комнатной температуре α фаза, при дальнейшем отжиге при $T \sim 900^\circ\text{C}$ вновь появляется стабильная при $T > 881^\circ\text{C}$ β фаза.
4. Изучение спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света показало, что при отжиге аморфного ЕМО при $T=500^\circ\text{C}$ метастабильная β фаза зарождается как на поверхности, так и в объеме образца, в то время как при отжиге А-ЕМО при $T=650^\circ\text{C}$ равновесная α фаза зарождается в объеме образца.

Глава V Спектральные характеристики и структура монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему давлению.

5.1 Спектры фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и структурное состояние монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после барической обработки [92,93].

Как было показано в главе III, воздействие всестороннего давления 9 ГПа в течение 5 часов на поликристаллические (порошковые) образцы, (размер частиц ~ 10 мкм), приводит к их полной аморфизации. В то же время, в работе [94] сообщается о том, что монокристаллический образец ЕМО, подвергнутый всестороннему давлению 9 ГПа при 300 К в течение 7 суток переходит в монокристаллическую фазу высокого давления (ФВД). Согласно [94] ФВД является тетрагональной фазой с параметрами ячейки $a \sim 7.025 \text{ \AA}$, $c \sim 9.702 \text{ \AA}$, объем ячейки этой фазы равен $V \sim 478.82 \text{ \AA}^3$, что на 18.6% меньше объема исходной модификации.

Таким образом, конечное состояние молибдата европия после барической обработки зависит от исходного состояния ЕМО. Поэтому представляется целесообразным проведение сравнительных исследований спектральных и структурных характеристик поликристаллического и монокристаллического молибдата европия после барических воздействий. Такие эксперименты представлены в настоящей главе – изучаются спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, спектры пропускания, проводятся рентгенодифракционные исследования монокристаллов ЕМО, подвергнутых барическим воздействиям.

Так как редкоземельные ионы чувствительны к ближайшему окружению, то структурные перестройки из одной кристаллической модификации в другую должны приводить к изменению положения спектральных линий, при этом их полуширины, если и изменяются, то незначительно. Действительно, как

показано в главе IV, две основные полосы в спектре люминесценции β' -ЕМО при переходе в α -фазу сдвигаются на $\sim 10\text{\AA}$ в область больших длин волн, при этом их полуширины практически не изменяются. Поэтому, если после описанных в [94] барических воздействий на монокристаллический образец возникает новая монокристаллическая фаза (ФВД), то следует ожидать появления в спектре люминесценции этого образца узких спектральных линий, скорее всего, смещенных относительно линий, наблюдающихся в СЛ α и β' -ЕМО.

На рис.5.1.1 представлены спектры люминесценции исходного монокристаллического образца (β' -ЕМО) и монокристаллического образца после гидростатического воздействия 9ГПа в течение 7 суток (Р β' -ЕМО) при 300 К.

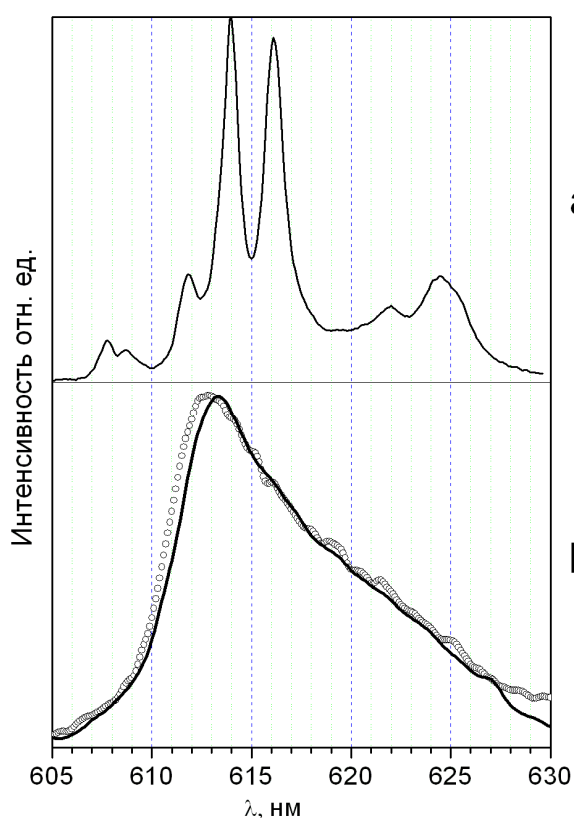


Рис.5.1.1.Спектры люминесценции при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм а- исходный кристалл, б: светлые кружки - кристалл после воздействия 9ГПа, сплошная кривая—аморфный ЕМО

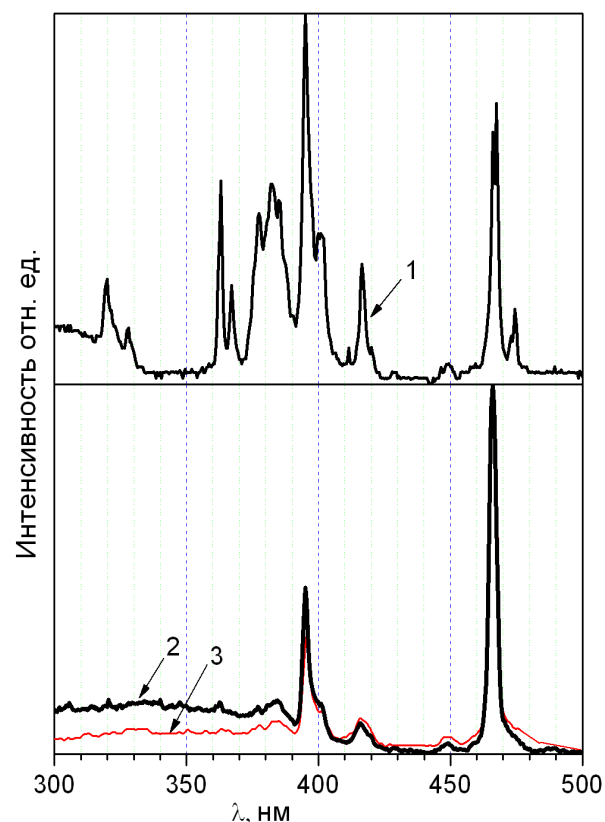


Рис.5.1.2.Спектры возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}}=614$ нм: 1- исходного кристалла 2- аморфного образца, 3-кристалла, подвергнутого барическим воздействиям 9ГПа

Как видно из рис.5.1.1 после барических воздействий происходят кардинальные изменения в спектре люминесценции (СЛ) монокристаллического молибдата европия. Вместо узких линий с максимумами при 608, 609, 612, 614, 616.2, 622.3 и 625 нм наблюдается одна широкая полоса с максимумом при ~ 613 нм и полушириной ~ 9 нм. Следует отметить, что спектр люминесценции $R\beta'$ -ЕМО практически не зависит от длины волны возбуждающего света. Из рис.5.1.1 следует, что СЛ кристаллического образца, подвергнутого всестороннему давлению совпадает со спектром люминесценции аморфного образца. Этот результат является весьма неожиданным. Если после барических воздействий действительно возникает монокристаллическая фаза (фаза высокого давления) то, как отмечалось выше, спектр люминесценции ФВД должен содержать узкие полосы, а не одну широкую, бесструктурную полосу.

Как видно из рис.5.1.2, спектр возбуждения люминесценции $R\beta'$ -ЕМО существенно отличается от СВЛ монокристаллического молибдата европия - исчезают все резонансные линии в области длин волн 320 – 380 нм, не наблюдается провал в области $\lambda = 330 - 360$ нм, исчезает тонкая структура линий 466 и 400 нм, интенсивность свечения при $\lambda=395$ нм становится значительно ниже, чем при 466 нм. СВЛ монокристалла, подвергнутого высокому всестороннему давлению, также как и СЛ, практически совпадает со СВЛ аморфного ЕМО, рис.5.1.2. Совпадение СВЛ β' -ЕМО и А-ЕМО, свидетельствует о том, что величины оптических щелей монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям, и аморфных ЕМО близки.

Так как β' -ЕМО остается прозрачным после барических воздействий, то имеется возможность исследовать спектр пропускания этого образца и непосредственно определить красную границу оптического поглощения. Оказалось, что красная граница поглощения ($\lambda_{p\beta}$) $R\beta'$ -ЕМО находится при $\lambda_{p\beta} \sim 400$ нм, рис.5.1.3. Красная граница оптического поглощения определялась при коэффициенте поглощения $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что красная

граница поглощения аморфного ЕМО, оцененная по спектрам возбуждения люминесценции, находится при $\lambda_a \sim 390$ нм, что, учитывая недостаточно высокую точность определения λ_a по СВЛ, близко к $\lambda_{р\beta}$ Р β' -ЕМО.

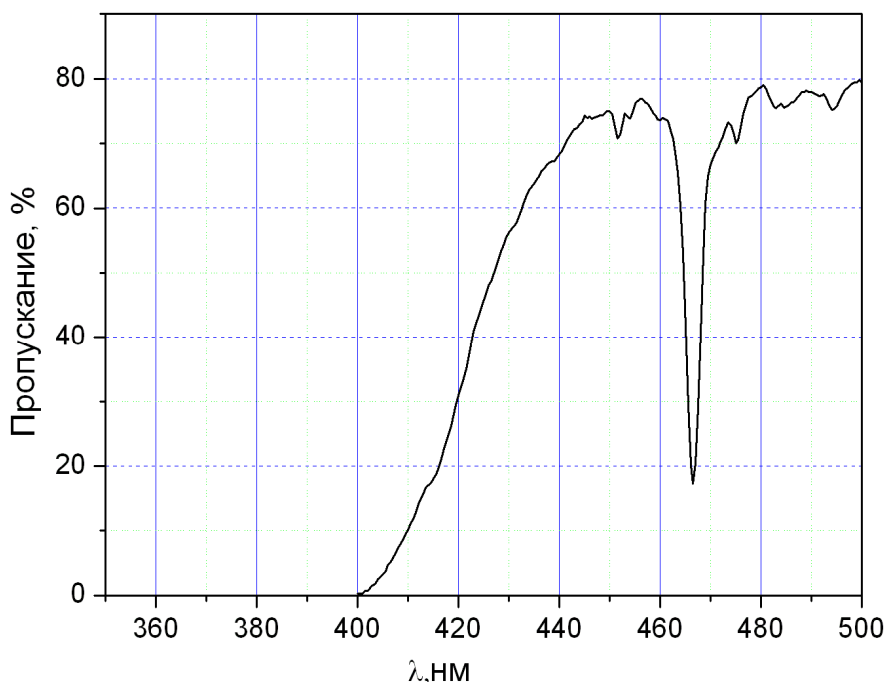


Рис.5.1.3. Спектр пропускания монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутого всестороннему давлению 9ГПа, толщина образца 0.5 мм, $T=300\text{K}$

Итак, спектральные характеристики (СЛ, СВЛ, спектры пропускания) монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых барическим воздействиям практически совпадают с соответствующими характеристиками аморфных ЕМО. Проанализируем полученные результаты.

Наличие широкой полосы в СЛ аморфного ЕМО обусловлено неупорядоченным расположением ионов кислорода вокруг Eu^{3+} - ионов.

Поэтому совпадение спектров люминесценции монокристаллического образца, подвергнутого барическим воздействиям (Р β' - ЕМО) и аморфного ЕМО свидетельствует о том, что и в Р β' - ЕМО ионы кислорода, окружающие Eu^{3+} расположены также нерегулярно, как и в А-ЕМО. Если, как утверждается в работе [94], Р β' - ЕМО является монокристаллом, то можно было бы предположить, что ионы Mo^{6+} и Eu^{3+} формируют жесткий каркас, а тетраэдры MoO_4 имеют возможность располагаться относительно Eu^{3+} - ионов

неупорядоченно, что и обуславливает нерегулярность расположения ионов O^{2-} относительно Eu^{3+} в $P\beta'$ -ЕМО. Однако это предположение, скорее всего, нереалистично по следующим соображениям.

Оптическая щель (красная граница поглощения) формируется электронами, расположенными на внешних оболочках всех элементов, входящих в состав данного соединения, в нашем случае (Eu, Mo и O) и определяется сформированными ими молекулярными орбиталями, которые, в свою очередь, чувствительны к ближнему порядку в расположении составляющих структуру атомов. Изменение позиции любого элемента, входящего в состав соединения, должно приводить к изменению оптической щели. Поэтому совпадение всех спектральных характеристик – спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции и красной границы пропускания - для монокристалла β' - ЕМО, подвергнутого всестороннему давлению, и аморфного молибдата европия свидетельствует о том, что, в соответствии со спектральными характеристиками, монокристаллический образец, подвергнутый барическим воздействиям ($P\beta'$ - ЕМО), проявляет такую же степень беспорядка и такой же характер ближнего порядка, что и аморфный ЕМО, полученный барической обработкой мелкодисперсного порошка.

Для решения вопроса о том, какова структура монокристалла, подвергнутого барическим воздействиям, были проведены рентгенодифракционные исследования $P\beta'$ -ЕМО. Дифракционная картина, полученная для монокристалла $Eu_2(MoO_4)_3$ после барической обработки, представлена на рис.5.1.4. Изучались образцы с размерами $0.1 \times 0.1 \times 0.15$ мм³, отколотые от образца размером $3 \times 3 \times 0.5$ мм³, вращение образца осуществлялось вокруг двух произвольных осей. На рисунке видны кольца диффузного рассеяния и достаточно интенсивные пики внутри первого диффузного кольца. Наличие на картине дифракции диффузных колец свидетельствует о том, что $P\beta'$ - ЕМО содержит аморфоподобную составляющую. Присутствие на рисунке

дифракционных пиков говорит о существовании в образце кристаллической фазы – фазы высокого давления (ФВД). Так как дифракционные максимумы

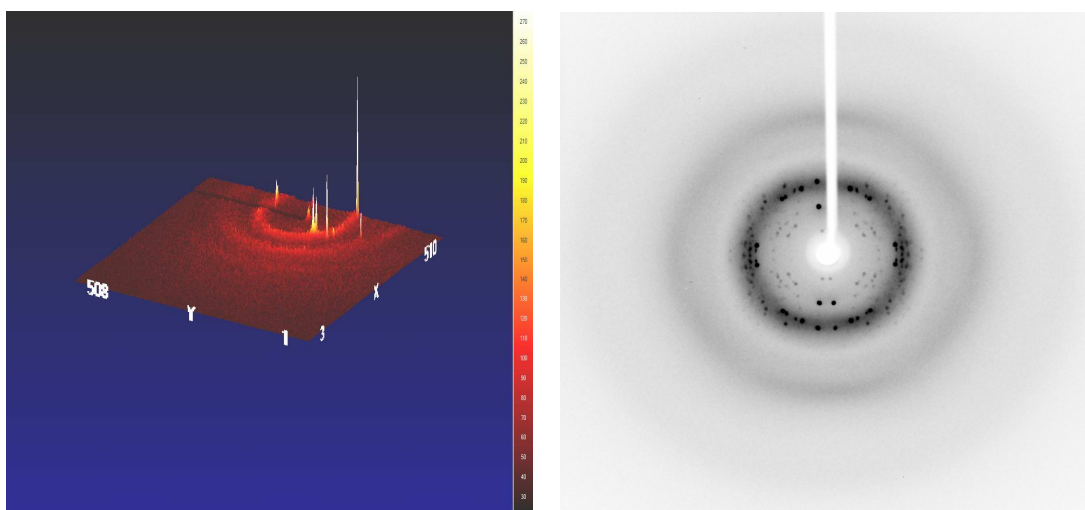


Рис.5.1.4. Картины рентгеновской дифракции от монокристалла, подвергнутого всестороннему давлению 9ГПа; левый рис.- качание кристалла на 1° , правый рис.- вращение на 360°

находятся только внутри первого кольца диффузного рассеяния, то они должны формироваться сильно разупорядоченным кристаллом (СРК). В пользу утверждения о том, что ФВД является СРК, свидетельствует также небольшое количество дифракционных пиков (общее число пиков ~ 120), наблюдаемых на дифракционной картине, полученной для вращающегося образца (рис.5.1.4). Следует отметить, что дифракционная картина монокристалла β' фазы молибдата европия содержит $\sim 10^4$ интенсивных пиков, то есть \sim на два порядка больше, чем фаза высокого давления, при тех же условиях съемки. Таким образом, фаза высокого давления в монокристаллах молибдата европия, подвергнутых барическим воздействиям, является сильно разупорядоченным кристаллом, для которого отсутствует дальний порядок, характерный для «нормального» кристалла.

Возникает вопрос об относительном количестве аморфоподобной и кристаллической фаз. Интегрирование двумерного дифракционного спектра для вращающегося образца дает одномерный спектр, представленный на

рис.5.1.5. Спектр содержит три аморфных рефлекса, на первый из которых накладываются кристаллические дифракционные пики, которые формируются фазой высокого давления. На спектре отчетливо видны два дифракционных максимума при $2\theta \approx 7^\circ$ и 8.5° , а также максимумы в области $12-13^\circ$. Сравнение интегральных интенсивностей ФВД и аморфоподобной составляющей позволяет заключить, что аморфоподобная составляющая в монокристалле ЕМО, после воздействия всестороннего давления 9ГПа является доминирующей.

Дополнительный свет в понимание структурного состояния β' - ЕМО может пролить следующий эксперимент. Если предположить, что β' - ЕМО является смесью монокристаллической фазы высокого давления и аморфного материала, то для выяснения вопроса о том, какое количество монокристаллической фазы проявится на фоне аморфного ЕМО, разумно проведение следующего модельного эксперимента: в аморфный молибдат европия, полученный при гидростатическом сжатии поликристаллического ЕМО, добавлялось различное количество кристаллического β' -ЕМО. Оказалось, что в спектре люминесценции такой смеси узкие слабые линии β' -ЕМО видны уже при концентрации β' -ЕМО $\sim 10\%$ (рис.5.1.6), а спектр возбуждения люминесценции заметно изменяется уже при $\sim 5\%$ β' -ЕМО. В СВЛ смеси А-ЕМО +5% β' -ЕМО возникают узкие полосы в области длин волн 360-390 нм. Это говорит о том, что если фаза высокого давления является совершенным кристаллом, то даже небольшие количества этой фазы должны были бы давать узкие полосы в спектре люминесценции, а в СВЛ должны наблюдаться резонансные полосы в интервале $\lambda=360-390$ нм. Отсутствие узких линий в СЛ β' - ЕМО и узких полос в области длин волн 360-390 нм в спектре возбуждения люминесценции свидетельствует о том, что в монокристалле, подвергнутом барическим воздействиям, либо количество фазы высокого давления меньше 10%, либо фаза высокого давления является несовершенным (сильно разупорядоченным) кристаллом. С учетом данных

рентгеноструктурных исследований можно утверждать, что в $P\beta'$ -ЕМО фаза высокого давления является СРК, а количество ФВД существенно меньше аморфоподобной составляющей образца.

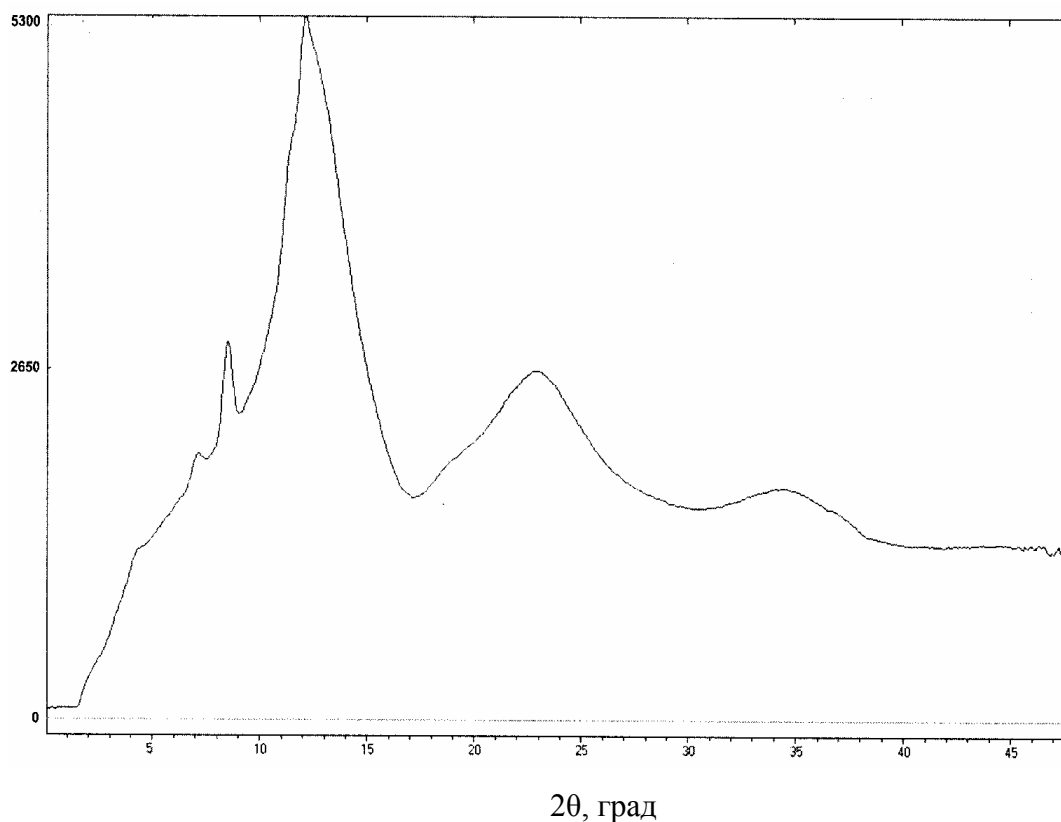


Рис.5.1.5. Дифрактограмма монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после давления 9 ГПа.

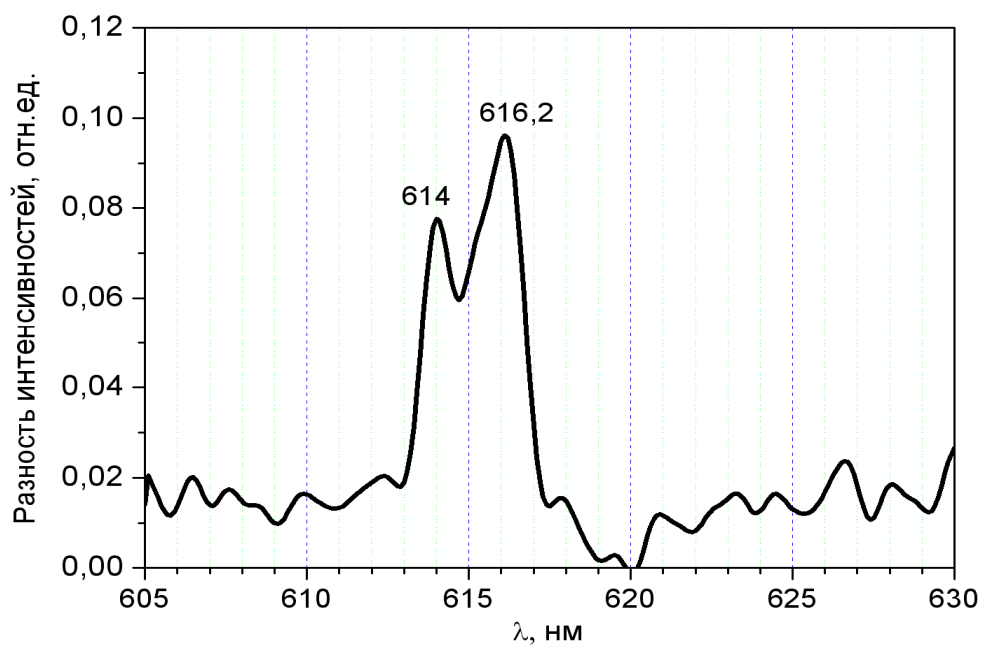


Рис.5.1.6. Разность СЛ А-ЕМО с примесью 10% поликристаллического $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и А-ЕМО

5.2 Эволюция спектров люминесценции и возбуждения люминесценции при отжиге монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему давлению.

В настоящем пункте исследуются изменения СЛ и СВЛ монокристаллов, подвергнутых всестороннему давлению ($\text{P}\beta'$ -ЕМО) после отжига при T от 400°C до 900°C . Отжиг при температурах $T < 500^\circ\text{C}$ практически не изменяет спектры люминесценции $\text{P}\beta'$ -ЕМО. Изменения СЛ появляются при $T \geq 500^\circ\text{C}$ – на фоне широкого спектра возникают узкие линии, соответствующие β' -ЕМО. После отжига $\text{P}\beta'$ -ЕМО при 550°C в спектре люминесценции образца наблюдаются только линии, соответствующие свечению β' фазы ЕМО – восстанавливаются все 7 линий, самыми интенсивными из которых, как и в исходном спектре β' -ЕМО, являются полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 612, 614$ и 616.2 нм, рис.5.2.1.

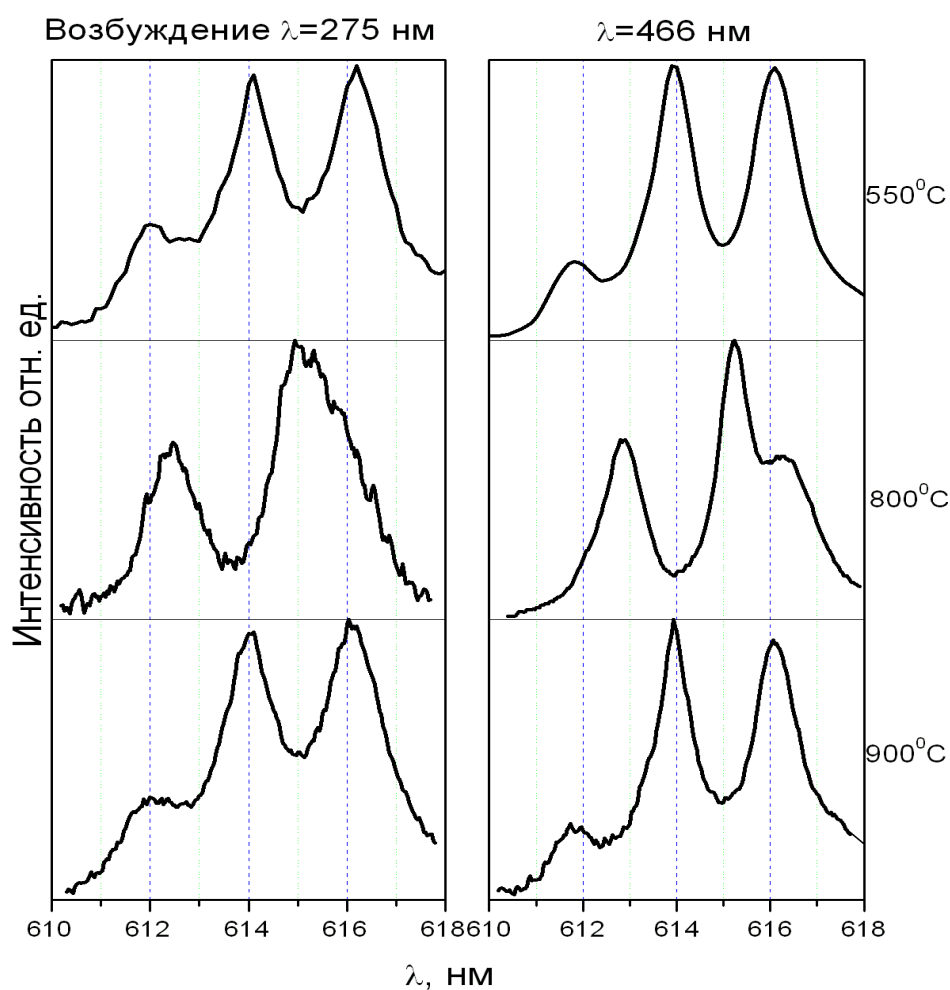


Рис. 5.2.1. СЛ $\text{P}\beta'$ -ЕМО, отожженного при $T=550, 800, 900^\circ\text{C}$

Отжиг $P\beta'$ -ЕМО при 800°C приводит к существенному изменению положений спектральных линий – полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 612$ и 614 нм смещаются на $\sim 10\text{\AA}$ в область больших длин волн, рис.5.2.1. Такой вид спектра характерен для α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Следует отметить, что α модификация ЕМО возникает после отжига аморфного ЕМО при $T \sim 700^{\circ}\text{C}$, в то время как окончательное формирование спектра свечения, соответствующего α фазе ЕМО в монокристалле молибдата европия, подвергнутого барической обработке, происходит при более высоких температурах $\sim 800^{\circ}\text{C}$.

Отжиг монокристаллов, подвергнутых давлению, при температурах $\sim 900^{\circ}\text{C}$ вновь приводит к возникновению спектра люминесценции, характерного для β' -ЕМО, рис.5.2.1. Таким образом, исследования СЛ $P\beta'$ -ЕМО, отожженных при разных T свидетельствуют о том, что последовательность формирования структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, в целом, остается такой же, как и при отжиге А-ЕМО.

Для $P\beta'$ -ЕМО, отожженного при 550°C и 800°C , также были проведены рентгендифракционные эксперименты. На рис.5.2.2 представлены результаты рентгендифракционных исследований кристалла, подвергнутого барическим воздействиям и отожженного при $T=550^{\circ}\text{C}$. На вставке представлена двумерная картина дифракции рентгеновского пучка, полученная при вращении образца. Соответствующий одномерный спектр хорошо аппроксимируется структурой β' фазы ЕМО. На одномерном спектре представлены две кривые: экспериментальная и теоретическая. Экспериментальная кривая получена обработкой двумерного спектра с помощью программы Fit2D. Теоретическая кривая получена при помощи программы Powder Cell 2.4. Нижняя кривая, представленная на рис.5.2.2 - это разность между теоретической и экспериментальной кривыми. В таблице 6 приведены параметры решеток β' и α фаз ЕМО, а также R – факторы.

На двумерной дифракционной картине, полученной для $P\beta'$ -ЕМО, отожженного при $T=550^{\circ}\text{C}$, одновременно наблюдаются узкие дифракционные

кольца и кристаллические рефлексы. Некоторые фрагменты образца (их размеры $0.1 \times 0.1 \times 0.15 \text{ мм}^3$) дают двухмерную дифракционную картину, состоящую только из четких дифракционных максимумов. Наличие дифракционных колец свидетельствует о том, что образец является поликристаллическим. В то же время, присутствие четких дифракционных максимумов на двухмерной картине дифракции свидетельствует о том, что в образце существуют области монокристаллической фазы.

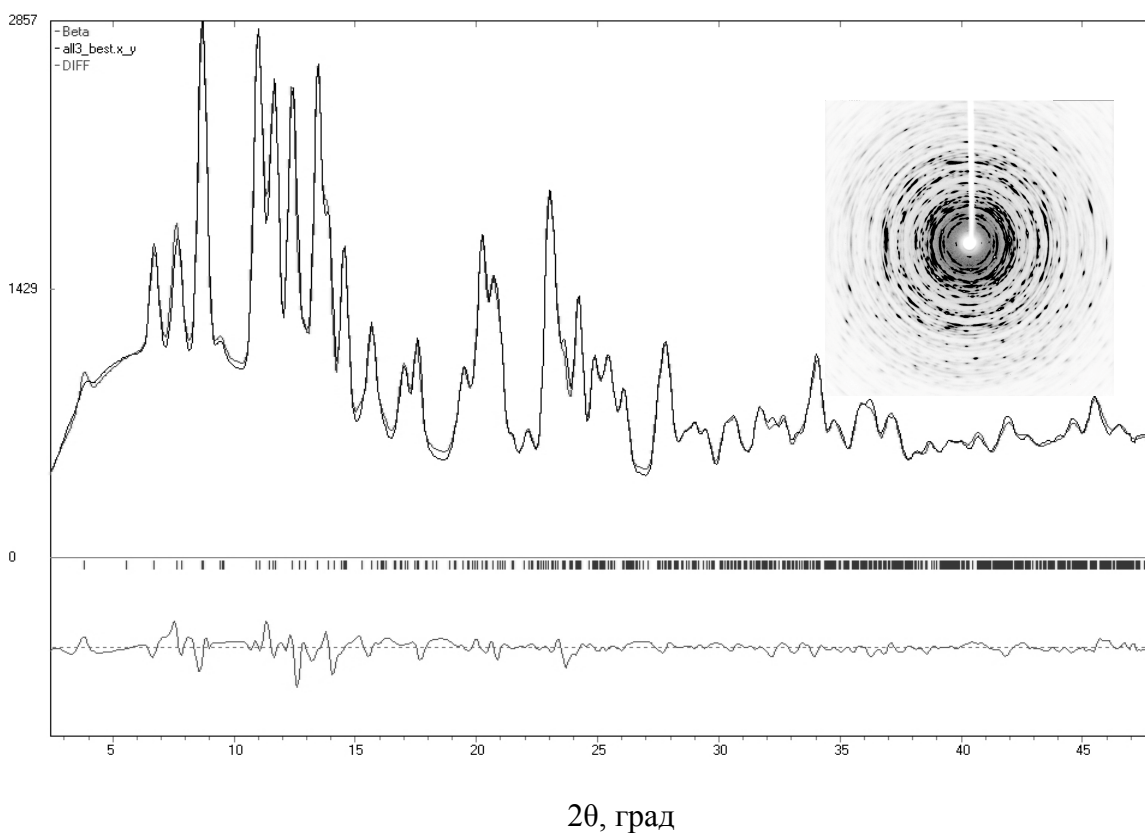


Рис.5.2.2. Картина дифракции отожженного Pβ'-EMO при 550°C , β' фаза EMO

То есть, можно утверждать, что отжиг Pβ'-EMO при $T=550^\circ\text{C}$ приводит к возникновению областей монокристаллической β' фазы EMO. Полученный результат не является столь уж неожиданным. Следует отметить, что «память» об исходной структуре образца при его аморфизации ранее наблюдалась в некоторых других аморфных системах. Было обнаружено, что после снятия

всестороннего давления, аморфные образцы AlPO_4 переходят в исходную монокристаллическую фазу [95].

Каким образом после отжига при $T \sim 550^\circ\text{C}$ монокристаллического молибдата европия, подвергнутого барическим воздействиям, который представляет собой смесь аморфоподобной фазы и ФВД, формируется монокристаллическая β' фаза ЕМО?

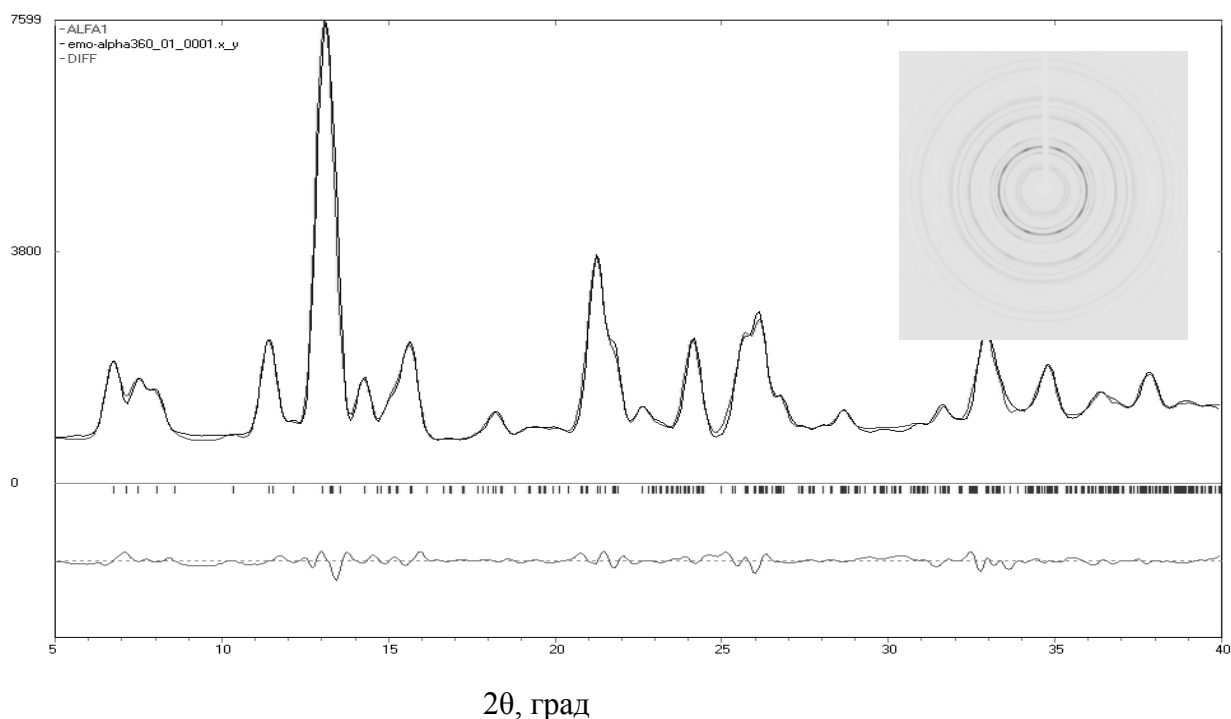


Рис. 5.2.3. Картина дифракции отожженного β' -ЕМО при 800°C , α фаза ЕМО

Таблица 6

Параметры решеток α и β' фаз ЕМО, полученные при расчете

Характеристика	α фаза	β' фаза
a , Å	7.4872	10.4236
b , Å	11.4349	10.4124
c , Å	11.5053	10.7022
β , град.	109.0890	—
R %	2.98	2.44

Очевидно, что это возможно только в том случае, если в β' - ЕМО существуют центры кристаллизации, (сохранившие «память» об исходной монокристаллической β' -фазе ЕМО) ориентация которых скоррелирована. Такими центрами кристаллизации могут быть, на наш взгляд, распределенные по объему β' -ЕМО «островки» фазы высокого давления. Если зарождение β - фазы будет происходить на этих центрах, то в образце будет сформирована монокристаллическая фаза.

Результаты рентгендифракционных исследований, для отожженного при 800°C β' -ЕМО представлены на рис.5.2.3. На вставке приведена двухмерная картина дифракции. Она состоит из дебаевских колец, что свидетельствует о том, что образец является поликристаллом. Одномерный спектр, соответствующий двухмерной дифракционной картине, для отожженного при 800°C β' -ЕМО хорошо аппроксимируется структурой α фазы. Об этом свидетельствуют приведенные на рис.5.2.3 экспериментальная и теоретическая кривые (верхние кривые), а также разность между экспериментальной и теоретической зависимостями (нижняя кривая). Формирование в результате отжига при 800°C β' -ЕМО поликристаллической α фазы обусловлено тем, что при переходе $\beta' \rightarrow \alpha$ объем образца уменьшается на $\sim 25\%$, поэтому даже из монокристаллической β' фазы образца образуется поликристаллическая α модификация ЕМО.

Эволюция спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения ($\lambda_{\text{max}} = 613.5$ нм для β' -ЕМО, 614 нм для β' - ЕМО и 615.1 нм для α -ЕМО) после отжига монокристаллического образца ЕМО, подвергнутого барической обработке, представлена на рис.5.2.4. В отличие от спектров люминесценции, заметные изменения спектра возбуждения люминесценции возникают при отжиге β' -ЕМО при температурах меньших 500°C . Уже при $T \sim 300^{\circ}\text{C}$ в области длин волн меньших 395 нм начинают появляться узкие линии, интенсивность которых увеличивается при повышении температуры отжига образца. Отжиг монокристаллического образца, подвергнутого

барическим воздействиям, при $T=450^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению почти всех основных максимумов в спектре возбуждения люминесценции, рис.5.2.4, что свидетельствует о сдвиге края оптического поглощения в область коротких длин волн. Поскольку образец $\text{P}\beta'$ -ЕМО является прозрачным после отжига при $T<500^{\circ}\text{C}$, то имеется возможность непосредственным образом, по спектрам пропускания, определить красную границу оптического поглощения образца ($E_{\text{к}}$). При отжиге образца при 450°C красная граница оптического поглощения равна $E_{\text{к}}\sim 370$ нм (3.35 эВ), рис.5.2.5. Таким образом, отжиг $\text{P}\beta'$ -ЕМО при $T=450^{\circ}\text{C}$ приводит к значительному сдвигу красной границы оптического поглощения от 400 нм (3.1 эВ) в $\text{P}\beta'$ -ЕМО до 370 нм (3.35 эВ). В то же время, спектры люминесценции исходного $\text{P}\beta'$ -ЕМО и $\text{P}\beta'$ -ЕМО после отжига при $T=450^{\circ}\text{C}$ практически не отличаются. Такая же ситуация наблюдается при отжиге аморфного ЕМО (г.IV п.4.5).

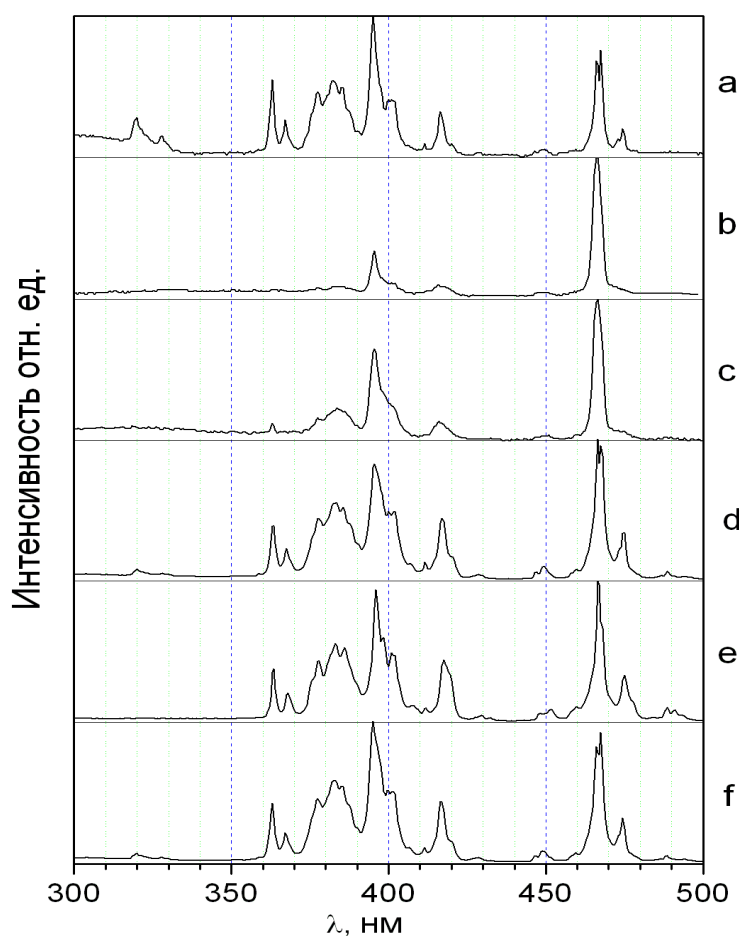


Рис.5.2.4. СВЛ: а- исходного кристалла, б- $\text{P}\beta'$ -ЕМО, и отожженного $\text{P}\beta'$ - ЕМО при T : в- 450°C , д- 550°C (β фаза), е- 800°C (α фаза), ф- 900°C (β фаза)

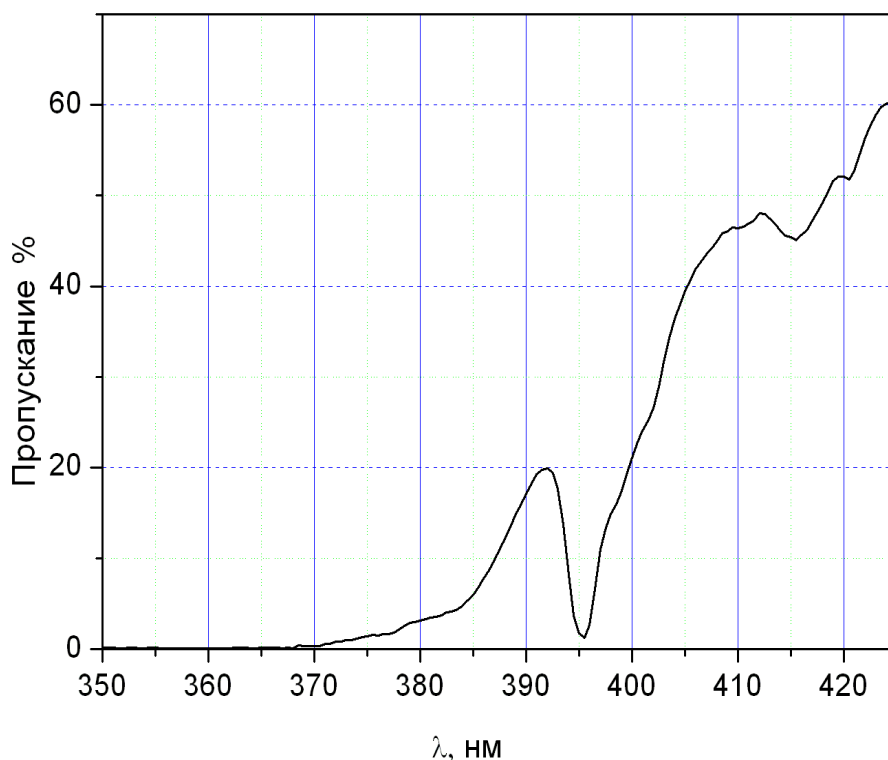


Рис. 5.2.5. Спектр пропускания света Pβ'-ЕМО, отожженного при T=450°C

После отжига Pβ'-ЕМО при T=550°C СВЛ практически совпадает со спектром возбуждения люминесценции монокристаллического ЕМО, рис.5.2.4(d). Возникают все линии, характерные для β'-ЕМО, появляется тонкая структура линий 466 и 400 нм, восстанавливается соотношение между интенсивностями полос 395 и 466 нм, вновь наблюдается провал в области длин волн 330 – 360. После отжига Pβ'-ЕМО при T=800°C (рис.5.2.4(e)) общий вид СВЛ не изменяется, в то же время, резко уменьшается нерезонансная составляющая СВЛ в области длин волн 330–360 нм и не проявляется тонкая структура линии 466 нм. Этот спектр близок к спектру возбуждения люминесценции аморфного ЕМО, отожженного при 750°C.

Отжиг Pβ'-ЕМО при 900°C (рис.5.2.4(f)) приводит к восстановлению спектра возбуждения люминесценции, характерного для β' фазы молибдата европия.

На основании приведенных выше экспериментальных данных по изучению спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции и рентгendifракционных исследований отожженных при разных температурах

монокристаллов молибдата европия, подвергнутых барическим воздействиям, можно констатировать следующую последовательность формирования однофазных состояний при отжиге $P\beta'$ - ЕМО при разных T :

$P\beta'$ - ЕМО (суперпозиция двух фаз - аморфоподобное состояние и фаза высокого давления) \rightarrow ($\sim 550^\circ\text{C}$) β -фаза (метастабильная при $T < 881^\circ\text{C}$) \rightarrow ($\sim 800^\circ\text{C}$) α -фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^\circ\text{C}$) \rightarrow ($\sim 900^\circ\text{C}$) β - фаза (термодинамически стабильная вплоть до точки плавления).

Сравнение последовательностей формирования фаз при отжиге $P\beta'$ -ЕМО и аморфного молибдата европия показывает, что они абсолютно идентичны. Это обстоятельство является дополнительным аргументом в пользу того, что аморфоподобная составляющая в монокристаллах молибдата европия, подвергнутых барическим воздействиям является доминирующей.

5.3 Выводы

1. Монокристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутые всестороннему давлению 9 ГПа, являются структурно неоднородными, они содержат значительную долю аморфоподобной составляющей и небольшую часть сильно неупорядоченного кристалла (СРК).
2. Спектральные характеристики монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям: СЛ, СВЛ, а также красная граница оптического поглощения практически совпадают с соответствующими характеристиками аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. На основании данных оптической спектроскопии можно заключить, что аморфоподобная составляющая, присутствующая в монокристаллах, подвергнутых барическим воздействиям, идентична аморфной фазе ЕМО.
3. При отжиге монокристаллов, подвергнутых всестороннему давлению 9ГПа, наблюдается такая же последовательность формирования структурных модификаций, как и при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Глава VI Эволюция спектральных характеристик $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ при термобарических воздействиях

6.1 Спектральные характеристики кристаллической и аморфной фаз $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$.

В главе III были описаны изменения спектральных характеристик $Eu_2(MoO_4)_3$ при переходе из кристаллического в аморфное состояние, а также восстановление спектральных характеристик и структуры образцов, подвергнутых барическим воздействиям, при высокотемпературном отжиге. Представляется целесообразным провести исследование влияния высокого всестороннего давления на другие молибдаты РЗЭ. Такие исследования были проведены на молибдате гадолиния с примесью ~0,5% Eu - $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$. В отличие от $Eu_2(MoO_4)_3$, где в каждой элементарной ячейке содержится 8 ионов Eu^{3+} , в $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ (GMO:Eu) один ион Eu^{3+} приходится на ~25 элементарных ячеек. В молибдате гадолиния, легированном 0.5% Eu^{3+} , ионы Eu^{3+} являются структурно чувствительными и оптически активными метками, используемыми для исследования локального окружения РЗЭ при термобарических воздействиях на молибдат гадолиния. Поскольку молибдаты европия и гадолиния изоструктурны, то можно ожидать, что ионы Eu^{3+} в молибдате гадолиния будут замещать ионы Gd^{3+} . Исследование СЛ Eu^{3+} ионов позволит сравнить дисперсии ближнего окружения РЗЭ этих двух молибдатов после перевода их в аморфное состояние. Изучение СВЛ, а также спектров пропускания образцов позволит определить красную границу оптического поглощения в молибдате гадолиния после его аморфизации.

СЛ исходных поликристаллических $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$ при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} светом с $\lambda=466$ нм представлены на рис.6.1.1. Как видно из рис.6.1.1, наблюдается практически полное совпадение СЛ GMO:Eu и EMO, что свидетельствует как о том, что симметрия локального

окружения ионов Eu^{3+} в этих двух соединениях совпадает, так и том, что ионы Eu^{3+} действительно замещают Gd^{3+} .

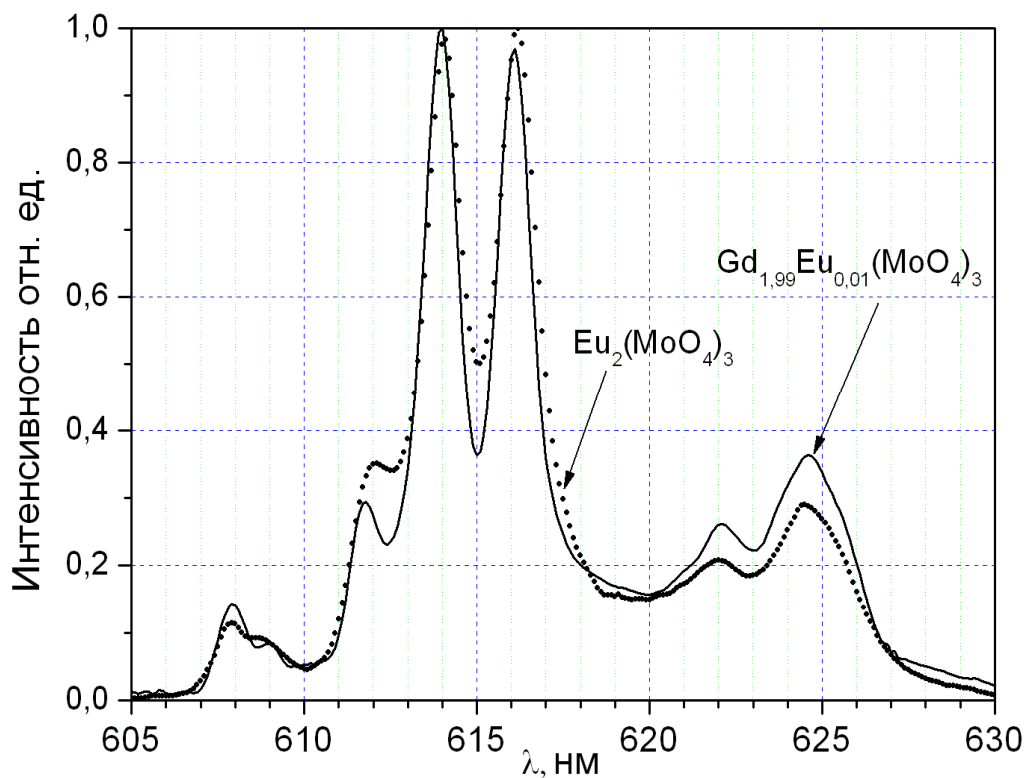


Рис. 6.1.1. СЛ $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм

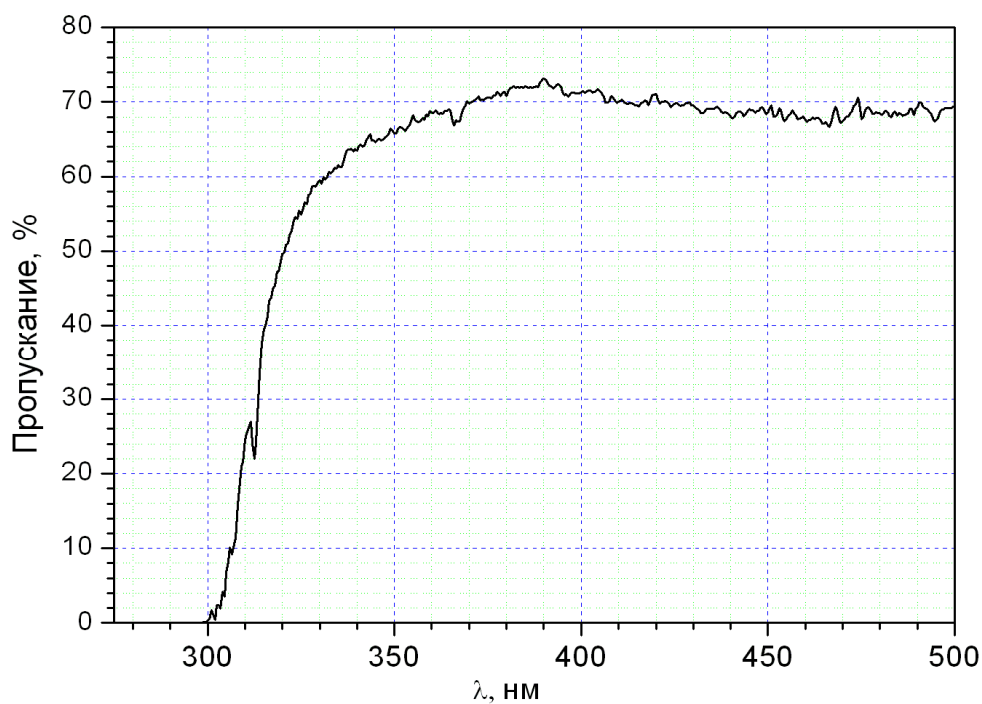


Рис.6.1.2. Спектр пропускания монокристалла $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$, толщина 0.5 мм

На рис.6.1.2 представлен спектр пропускания пластинки монокристалла $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$. Как видно из рисунка, красная граница оптического поглощения $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$, находится при $\lambda \sim 300$ нм. Узкая полоса с $\lambda_{max} \sim 311$ нм, которая проявляется в спектре пропускания $GMO:Eu$ (рис.6.1.2), обусловлена поглощением ионов Gd^{3+} [27]. Полосы поглощения ионов Eu^{3+} , вероятно, из-за малой концентрации Eu в GMO не наблюдаются.

Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) с $\lambda_{max} = 614$ нм молибдата гадолиния, легированного Eu (рис. 6.1.3 (а)) содержит такие же резонансные полосы, как и СВЛ EMO , рис.3.3.1, более того, соотношения интенсивностей резонансных полос и тонкая структура полос в $GMO:Eu$ и EMO совпадают.

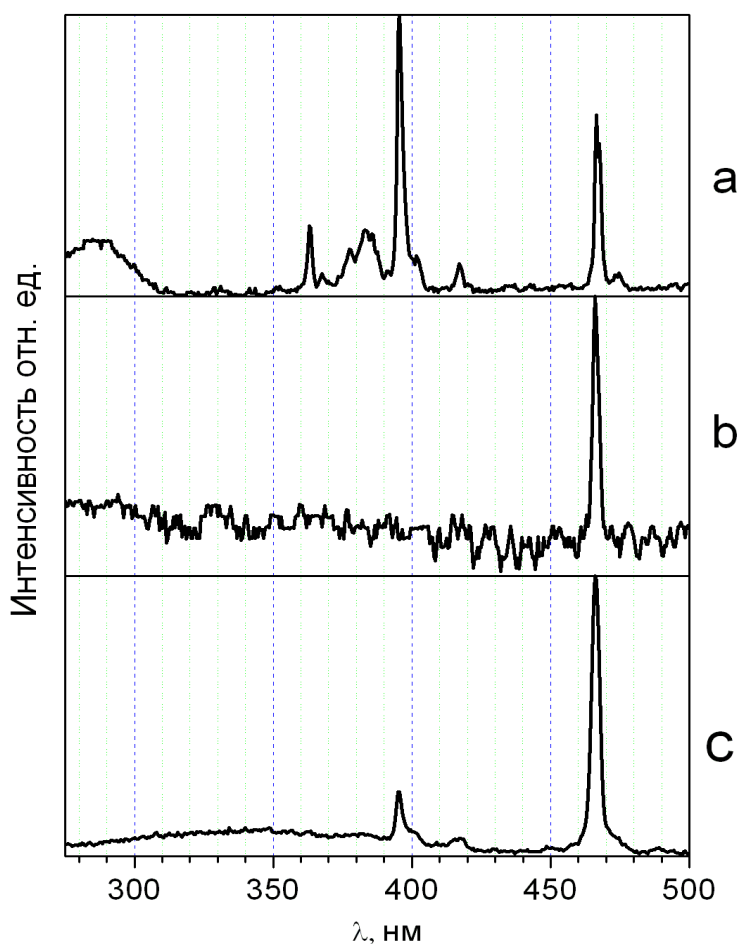


Рис.6.1.3. СВЛ: а - микрокристалл $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$, б- аморфный $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$, с- аморфный EMO

После воздействия всестороннего давления 9ГПа измельченный монокристалл $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$, согласно данным рентгеноструктурного

анализа, переходит в аморфное состояние, рис.6.1.4. Дифрактограмма содержит только галообразные рефлексы GMO:Eu , положения которых практически полностью совпадают с рефлексами аморфного ЕМО. Это свидетельствует о том, что ближний порядок в этих соединениях практически одинаков. Важно отметить, что твердофазная аморфизация $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ исследовалась ранее и описана в работах [30,73,74]. Однако спектральные исследования аморфной фазы GMO:Eu выполнены нами впервые.

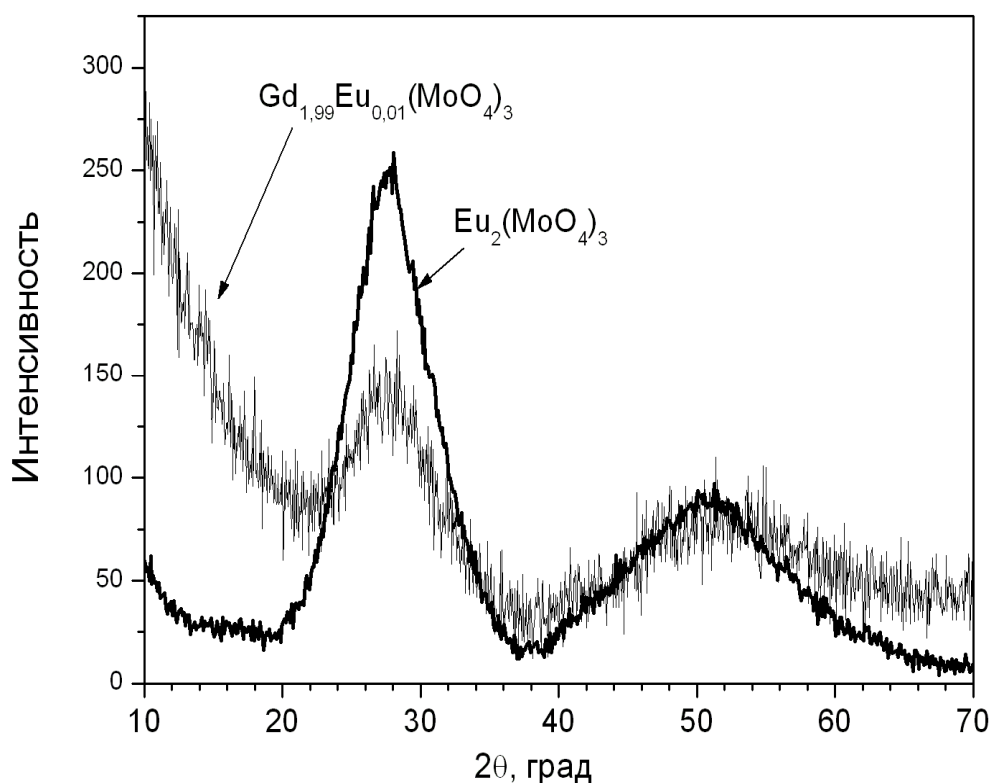


Рис.6.1.4. Дифрактограммы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия давления 9ГПа

После перевода в аморфное состояние наблюдаются существенные изменения СЛ GMO:Eu , рис.6.1.5. При возбуждении в области прозрачности GMO:Eu светом с $\lambda=466$ нм, СЛ GMO:Eu практически совпадает со СЛ аморфного ЕМО. Наблюдается одна широкая полоса люминесценции с максимумом свечения $\lambda_{\text{max}}\sim 612.7$ нм и полушириной ~ 10.4 нм. В таблицах 7 и 8 приведены основные сведения о структуре β' фаз $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и расстояния между ионами редкой земли и ближайшими 7 ионами кислорода

(Eu-O) и (Gd-O). Поскольку ЕМО и ГМО изоструктурны и имеют близкие параметры решетки, то Eu-O и Gd-O очень близки. Согласно таблице 8, расстояния Eu-O и Gd-O в этих молибдатах отличаются не более чем на ~1%.

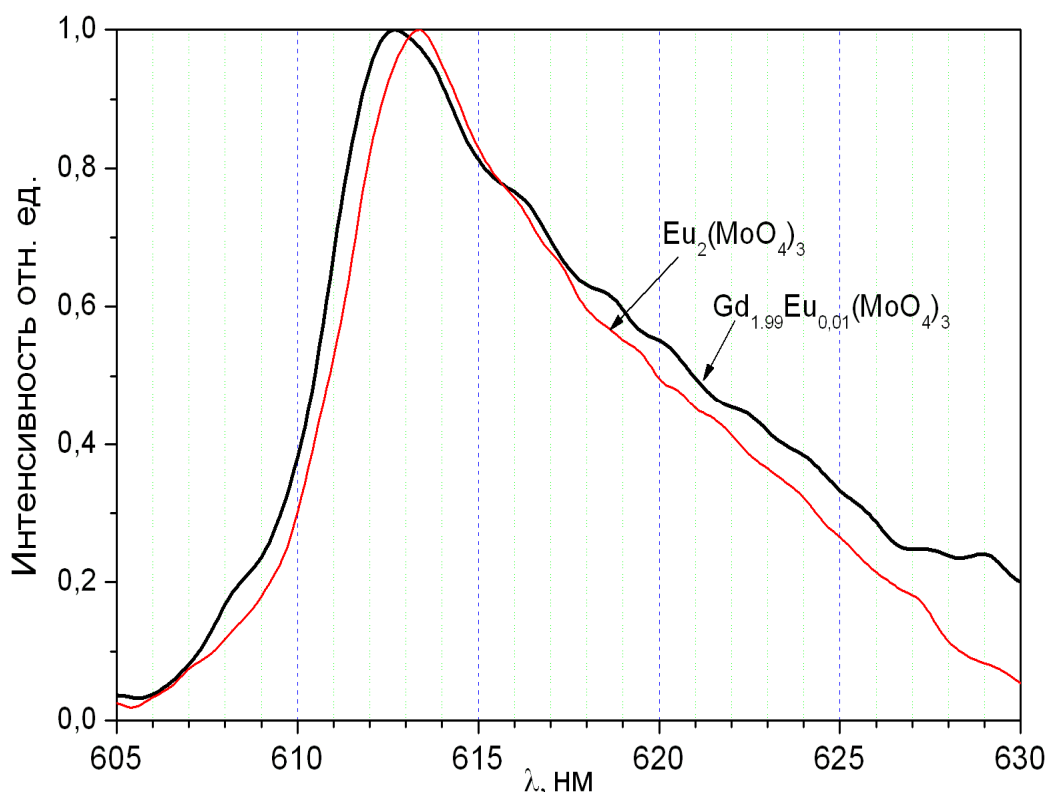


Рис.6.1.5. СЛ $Gd_{1,99}Eu_{0,01}(MoO_4)_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$ после давления 9ГПа при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм

Так как в ГМО:Eu, ионы Eu^{3+} замещают Gd^{3+} , то расстояния между ионами Eu^{3+} и O^{2-} в ГМО:Eu будут такими же, как и между ионами Gd^{3+} и O^{2-} . Поскольку СЛ кристаллов ЕМО и ГМО:Eu совпадают, то можно утверждать, что изменение расстояний Eu-O на 1% не влияет на положения спектральных полос Eu^{3+} . Полуширины спектров характеризуют дисперсию расстояний Eu-O. Почти полное совпадение СЛ аморфных ЕМО и ГМО:Eu свидетельствует о том, что дисперсия расстояний Eu-O, а значит и Gd-O в этих аморфных молибдатах практически одинакова.

Как отмечалось в этом пункте, отличие расстояний Eu-O в кристаллах ЕМО и ГМО:Eu на 1% не оказывает (в пределах ошибки эксперимента) заметного влияния на спектры люминесценции – СЛ ГМО:Eu и ЕМО совпадают

(рис.6.1.5). Поэтому дисперсия расстояний Eu-O в аморфных GМО:Eu и ЕМО, которая приводит к наблюдаемому экспериментально, значительному уширению СЛ (рис.6.1.5), должна быть значительно больше 1%.

Таблица 7

Основные структурные данные $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (β' фазы)

Соединение	Параметры элементарных ячеек, Å			Симметрия	Число форм. единиц
$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	a=10.411	b=10.444	c=10.727	Pba2	Z = 4
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	a=10.388	b=10.419	c=10.701	Pba2	Z = 4

Таблица 8

Расстояния Eu-O и Gd-O (Å) в β' фазах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	1	2	3	4	5	6	7
	2.289	2.282	2.357	2.354	2.414	2,376	2.449
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.272	2.283	2.346	2.356	2.392	2.395	2.442

Кардинальные изменения при аморфизации GМО:Eu наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции (рис.6.1.3(b)).

В отличие от СВЛ аморфного ЕМО, который в спектральном диапазоне 270-500 нм содержит две резонансные полосы $\lambda=395$ и 466 нм (рис.6.1.3(c)), СВЛ аморфного $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ (рис.6.1.3(b)) содержит только одну резонансную полосу Eu^{3+} с $\lambda=466$ нм, все полосы с $\lambda<466$ нм не наблюдаются. Поскольку в ЕМО аморфизация сопровождается значительным сдвигом края оптического поглощения, то следует ожидать также смещения края оптического поглощения и при аморфизации GМО:Eu. Отсутствие в СВЛ аморфного GМО:Eu полосы с $\lambda=395$ нм свидетельствует о том, что красная граница оптического поглощения аморфного GМО:Eu (λ_{aG}) находится при

$\lambda > 400$ нм. Существование в СВЛ аморфного GМО:Eu полосы с $\lambda = 466$ нм говорит о том, что $\lambda_{aG} < 466$ нм. Этот вывод подтверждается исследованиями спектров пропускания тонкого слоя (~ 100 мкм) порошка аморфного GМО:Eu по методике, описанной в главе II. На рис.6.1.6 представлен спектр пропускания порошкообразного $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$, подвергнутого барическим воздействиям 9ГПа. Как видно из представленного спектра, край оптического поглощения аморфного GМО:Eu находится при $\lambda_{aG} \sim 410$ нм (3.02 эВ).

Таким образом, аморфизация молибдата гадолиния также сопровождается сдвигом края поглощения на еще большую величину, чем в молибдате европия. Уменьшение оптической щели происходит от 4.13 эВ в кристаллическом GМО:Eu до 3.02 эВ в аморфном GМО:Eu (на ~ 1.11 эВ).

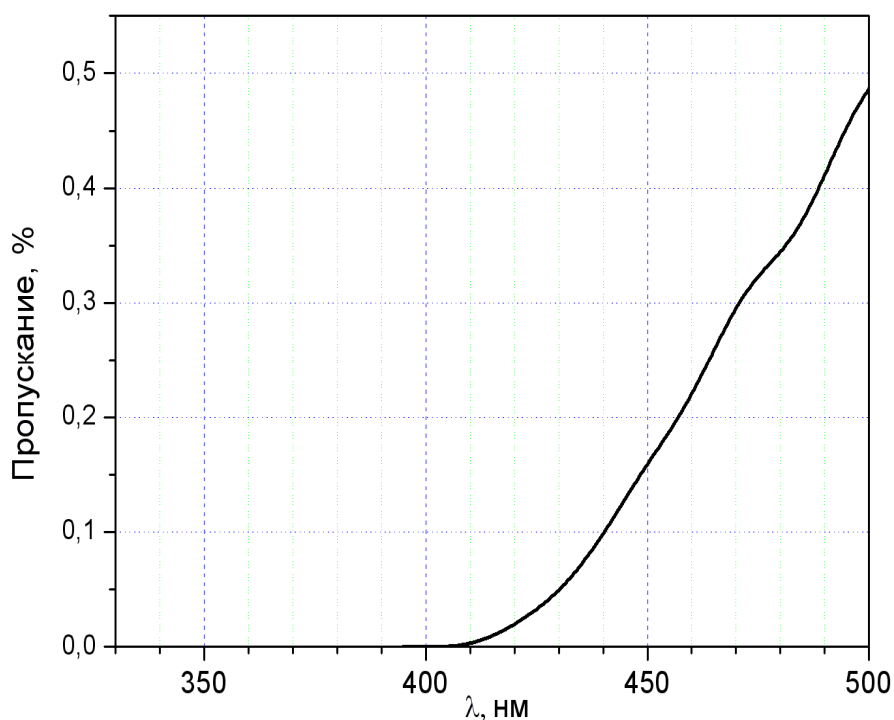


Рис.6.1.6. Спектр пропускания аморфного $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$

6.2 Изменение спектральных характеристик при отжиге аморфного GМО:Eu.

Поскольку отжиг аморфного молибдата европия при температурах $T \sim 550^\circ\text{C}$ приводит к возникновению метастабильной β фазы, а затем при $T \sim 700^\circ\text{C}$ возникает стабильная α модификация, можно предположить, что такая же

последовательность чередования структурных модификаций будет наблюдаться и для других изоструктурных аморфных молибдатов. Для проверки этого предположения были проведен отжиг аморфного GMO:Eu при температурах от 400°C до 900°C .

СЛ аморфного GMO:Eu после отжига при температурах $T \leq 500^{\circ}\text{C}$ заметных изменений не претерпевает. На рис.6.2.1 представлены СЛ GMO:Eu , после отжига аморфного образца при температурах: 550°C , 700°C и 770°C . Спектры люминесценции после отжига аморфных образцов GMO:Eu при $T=550^{\circ}\text{C}$, при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм и 275 нм совпадают со СЛ исходного кристалла GMO:Eu , рис.6.2.1 (а). При возбуждении образца светом с $\lambda=275$ нм

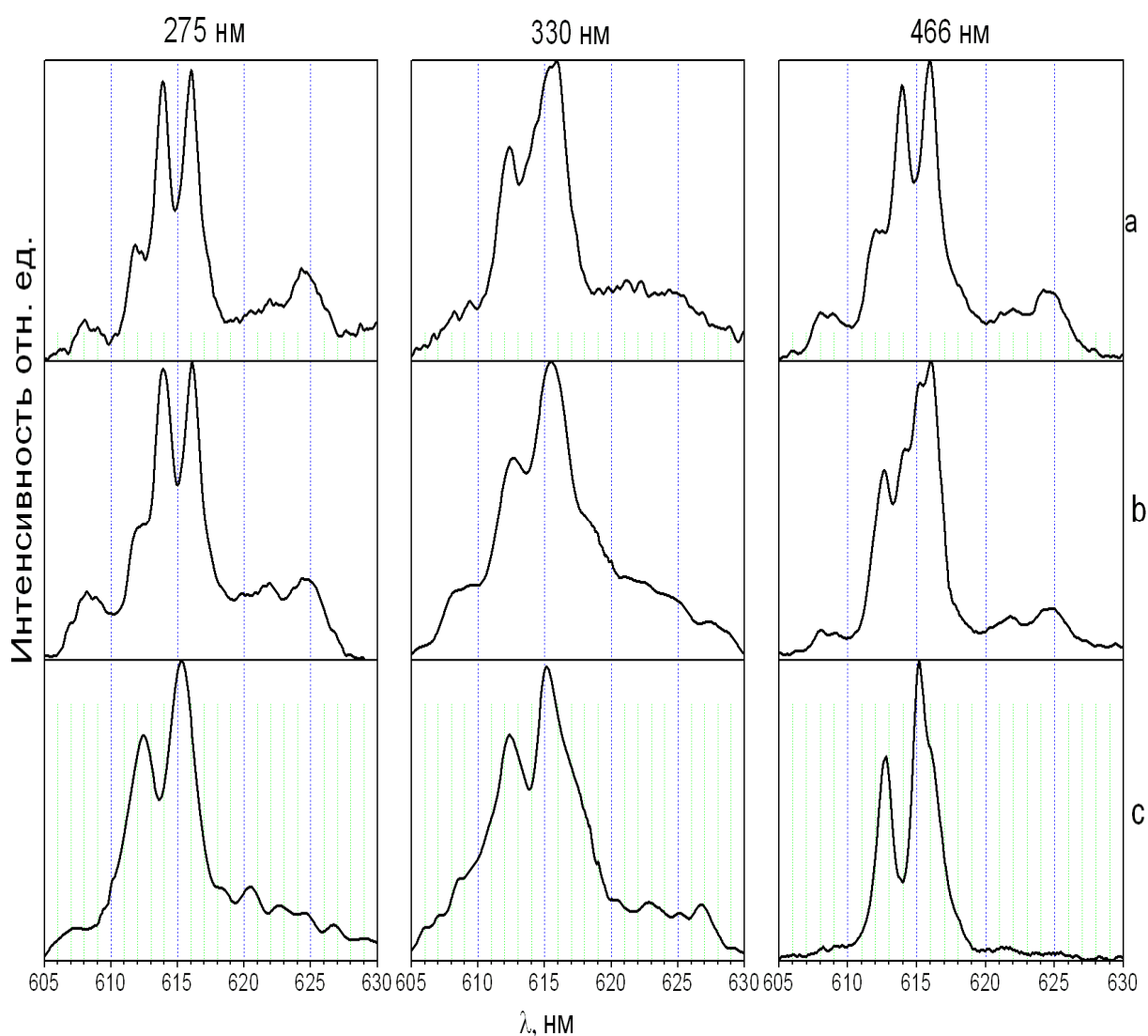


Рис.6.2.1. СЛ GMO:Eu , полученного при отжиге аморфных образцов при температурах: а- 550°C , б- 700°C , с- 770°C . Длины волн возбуждающего света: 275, 330, 466 нм

наблюдается свечение Eu^{3+} в приповерхностных слоях образца, так как глубина проникновения света составляет $\sim 10^{-5}$ см, в этом случае СЛ характеризует локальный порядок вокруг Eu^{3+} в приповерхностном слое образца. При возбуждении светом с $\lambda=466$ нм наблюдается свечение Eu^{3+} - ионов в объеме образца. Таким образом, и в приповерхностном слое, и объеме образца, полученного в результате отжига аморфного GMO:Eu при $T=550^\circ\text{C}$ возникает локальный порядок, соответствующий β' фазе EMO , а значит и β' фазе $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. При возбуждении образца светом с $\lambda=330$ нм СЛ аморфного GMO:Eu , отожженного при 550°C содержит полосы свечения β' и α фаз. Длина волны возбуждающего света $\lambda=330$ нм находится в области прозрачности β' фазы GMO:Eu . В то же время она не совпадает ни с одной из резонансных полос Eu^{3+} . Поэтому при возбуждении образца светом с $\lambda=330$ нм, свечение Eu^{3+} с локальным окружением, соответствующим β' фазе, имеет малую интенсивность, поэтому может проявляться свечение Eu^{3+} , локальное окружение которого, соответствует α фазе.

Интегральная интенсивность свечения образца при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм в ~ 10 раз больше, чем интенсивность свечения при возбуждении светом с $\lambda=330$ нм. При резонансном возбуждении светом с $\lambda=466$ нм, полосы Eu^{3+} , локальное окружение которого соответствует α модификаций (612.8 615.1 нм), в СЛ не проявляются. Это свидетельствует о том, что количество метастабильной β фазы в объеме образца является подавляющим. Интегральная интенсивность свечения GMO:Eu , полученного после отжига аморфного образца при $T=550^\circ\text{C}$ при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм в ~ 2 раза выше свечения этого же образца, стимулированного светом с $\lambda=330$ нм. Кроме того, интенсивность свечения α фазы, образующейся, как будет показано ниже, при отжиге аморфного GMO:Eu при 770°C , сравнима с интенсивностью свечения β' фазы GMO:Eu при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм. Поэтому, если бы α фаза $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ возникала на поверхности образца, то в СЛ при возбуждении светом с $\lambda=275$ нм должны были бы наблюдаться полосы Eu^{3+} ,

соответствующие α фазе. На основании приведенных выше данных можно утверждать, что при отжиге аморфного GМО:Eu при $T=550^{\circ}\text{C}$ формируется β фаза молибдата гадолия. В то же время, в объеме образца существует незначительное количество ионов Eu^{3+} , имеющих локальное окружение, соответствующее α фазе.

При дальнейшем увеличении температуры отжига аморфного GМО:Eu, происходит увеличение количества областей, имеющих ближний порядок вокруг Eu^{3+} , соответствующий α фазе EМО. При отжиге аморфного GМО:Eu при $T=700^{\circ}\text{C}$ при возбуждении светом с $\lambda=466$ нм и 330 нм в СЛ наблюдаются максимумы свечения при $\lambda=612,8$ и 615.1 нм, что свидетельствует о наличии в объеме образца заметного количества областей, имеющих локальный порядок вокруг Eu^{3+} , соответствующий α фазе $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис.6.2.1(b). В то же время, при возбуждении приповерхностного слоя GМО:Eu ($\lambda=275$ нм), СЛ соответствует β' фазе EМО. Таким образом, α фаза молибдата гадолия, как и в EМО, зарождается в объеме образца.

Отжиг аморфного GМО:Eu при $T=770^{\circ}\text{C}$ приводит к полному исчезновению полос люминесценции β' фазы. В спектрах люминесценции образца при возбуждении светом с $\lambda=466$, 330, 275 нм наблюдаются полосы, соответствующие свечению α фазы EМО, рис.6.2.1(c). Таким образом, α фаза молибдата гадолия окончательно формируется при 770°C . Отжиг аморфного GМО:Eu при 900°C приводит к появлению в спектре люминесценции семи узких линий, положения и полуширины которых совпадают со СЛ исходного кристаллического GМО:Eu.

Проведем оценку красной границы оптического поглощения α фазы молибдата гадолия. На рис.6.2.2 приведен спектр пропускания тонкого слоя (~ 100 мкм) (порошка) α фазы GМО:Eu. Как видно из рисунка, красная граница оптического поглощения находится примерно при $\lambda \sim 330$ нм, т.е. расположена при больших энергиях, чем красная граница оптического поглощения α фазы молибдата европия.

На основании приведенных выше экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при отжиге аморфного молибдата гадолиния при $T=550^{\circ}\text{C}$ формируется преимущественно метастабильная β фаза. При дальнейшем отжиге, при $T\sim 770^{\circ}\text{C}$ образец полностью переходит в равновесную моноклинную α модификацию. Исходя из этих данных, можно предположить, что такая же тенденция к формированию вначале β , а затем α структур при отжиге аморфных образцов должна наблюдаться и для других изоструктурных молибдатов, а именно для $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R=\text{Pr, Nd, Sm, Tb}$. Однако это предположение требует проведения дополнительных экспериментов.

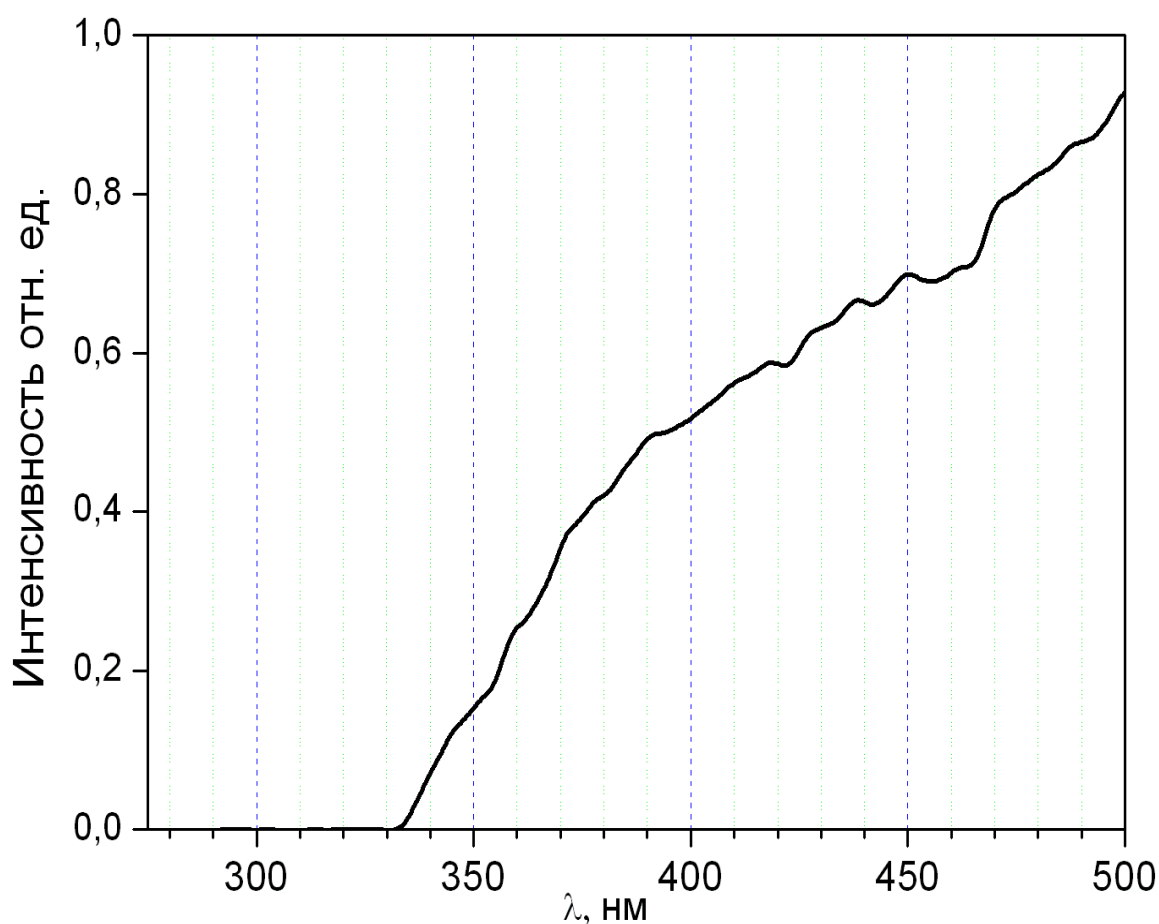


Рис.6.2.2. Спектр пропускания α фазы GMO:Eu

6.3 Сравнение спектров фотолюминесценции $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

До настоящего времени нет ясности, каков ближний порядок в аморфных молибдатах редкоземельных элементов. Спектроскопические исследования позволяют получать, как отмечалось, информацию преимущественно о

локальном окружении вокруг R^{3+} - ионов. Оценку дисперсии расстояний между ионами R^{3+} и O^{2-} в аморфных молибдатах РЗЭ можно произвести следующим образом. Для монокристаллов молибдатов, имеющих различные расстояния R-O, легированных оптически активными Eu^{3+} - ионами, определяется зависимость между смещениями спектральных полос Eu^{3+} и изменением расстояний Eu-O. Значение Eu-O, при котором смещение основных спектральных линий составляет $\frac{1}{2}$ расстояний между этими полосами, будет соответствовать такой дисперсии расстояний Eu-O в аморфном ЕМО, при которой вместо отдельных линий будет наблюдаться широкая полоса.

В нашем распоряжении имеются кристаллы $Eu_2(MoO_4)_3$, $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ и $Eu_2(WO_4)_3$. Как показано в пункте 6.1 настоящей работы максимумы полос в спектрах люминесценции β' фаз ЕМО и GМО:Eu совпадают. Так как расстояния Eu-O в β' -ЕМО и β' -GМО:Eu отличаются в среднем на 1%, то в 6.1 был сделан вывод о том, что изменение расстояний Eu-O на 1% не влияет на положения полос в СЛ образца. Это свидетельствует о том, что дисперсия расстояний Eu-O в аморфных молибдатах европия и гадолиния значительно больше 1%.

В настоящем пункте проводится сравнение спектральных характеристик $Eu_2(MoO_4)_3$ и $Eu_2(WO_4)_3$ (ЕWО). Вольфрамат европия, в отличие от молибдата европия, имеет одну структурную модификацию, очень близкую к структуре α фазы $Eu_2(MoO_4)_3$ [46]. Параметры решетки вольфрамата европия и α фазы молибдата европия представлены в таблице 9. Используя координаты атомов структуры $Eu_2(WO_4)_3$, были вычислены расстояния между Eu^{3+} и O^{2-} (Eu-O) в α фазе $Eu_2(MoO_4)_3$ (глава IV пункт 4.2). Результаты вычислений представлены в таблице 10. Как видно из таблицы 10, максимальная разница расстояний Eu-O в α -ЕМО и ЕWО не превышает 2%. Как показали исследования, спектры люминесценции $Eu_2(WO_4)_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$, практически совпадают, рис.6.3.1. Таким образом, можно утверждать, что разница расстояний Eu-O на 2% не вызывает существенного смещения спектральных линий иона Eu^{3+} . На основании этого результата можно утверждать, что в аморфных ЕМО, GМО:Eu

Таблица 9

Основные структурные данные $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [46] и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (α фазы)

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	$a=7.554\text{\AA}^0$	$b=11.459\text{\AA}^0$	$c=11.497\text{\AA}^0$	C2/c	$\beta = 109^\circ$	$Z = 4$
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	$a=7.676\text{\AA}^0$	$b=11.463\text{\AA}^0$	$c=11.396\text{\AA}^0$	C2/c	$\beta = 109.63^\circ$	$Z = 4$

Таблица 10

Расстояния Eu-O (\AA) в α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (вычисленные) и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [46]

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	1	2	3	4	5	6	7	8
	2,45	2,39	2,41	2,32	2,47	2,41	2,42	2,49
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	2.44	2.38	2.42	2.36	2.46	2.45	2.42	2.47

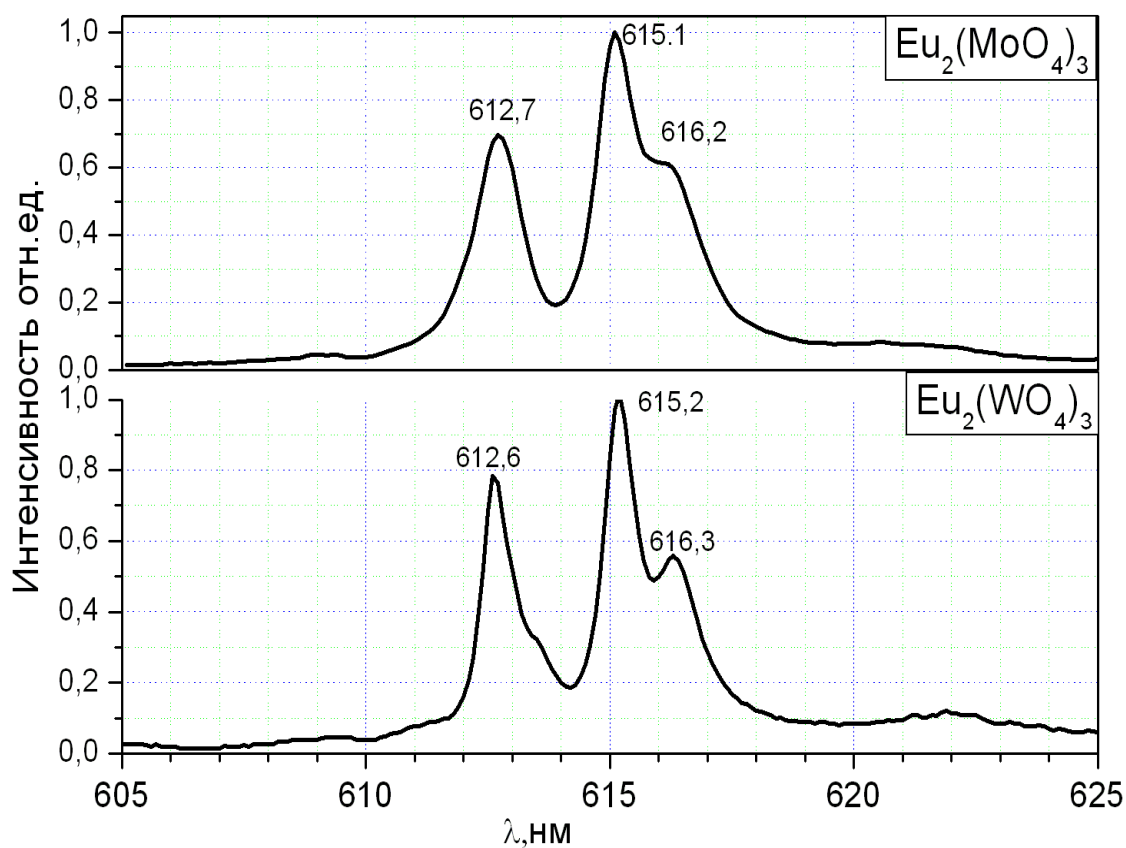


Рис.6.3.1. Спектры люминесценции α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

и РЗЭ-ЕМО дисперсия расстояний Eu-O значительно превышает 2%. Таким образом, для определения дисперсии расстояний Eu-O в аморфных молибдатах РЗЭ следует внедрять ионы Eu^{3+} в соединения, в которых расстояния Eu-O значительно отличаются (на ~10 – 20 %) от расстояний Eu-O в ЕМО.

6.4 Выводы

1. В настоящей главе показано, что использование Eu^{3+} -ионов в качестве оптически активных и структурно-чувствительных “меток” позволяет следить за изменением структурного состояния молибдата гадолиния при термобарических воздействиях.
2. При аморфизации молибдата гадолиния обнаружен сдвиг красной границы оптического поглощения в область меньших энергий на ~1.1 эВ.
3. При отжиге аморфного молибдата гадолиния наблюдается такая же последовательность формирования структурных состояний, как и при отжиге аморфного молибдата европия.
4. На основании исследования спектров люминесценции кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, а также аморфных ЕМО и ГМО:Eu сделан вывод о том, что дисперсия расстояний между ионами $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ в аморфных молибдатах европия и гадолиния должна быть существенно больше 2%.

Заключение

В ходе исследований, описанных в диссертационной работе, были получены следующие результаты:

1. Обнаружены кардинальные изменения спектральных характеристик $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при переходе из кристаллического в аморфное состояние:

- в спектре люминесценции в спектральном интервале 605-630 нм, вместо семи узких линий, характерных для кристаллического ЕМО, наблюдается одна широкая полоса полушириной (~ 9 нм);

- в спектре возбуждения люминесценции аморфного молибдата европия исчезает ряд резонансных линий с $\lambda < 390$ нм;

- красная граница поглощения при аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ смещается в область меньших энергий на ~ 0.8 эВ.

2. Установлена последовательность формирования фаз при отжиге аморфного молибдата европия:

- при $T \sim 550^\circ\text{C}$ образуется высокотемпературная β фаза, стабильная при $T \geq 881^\circ\text{C}$

- при $T \sim 700^\circ\text{C}$ формируется низкотемпературная α фаза, устойчивая при $T \leq 881^\circ\text{C}$

- при $T > 881^\circ\text{C}$ вновь возникает β фаза.

3. Исследованы спектральные характеристики α -фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$:

- максимумы основных полос α фазы ЕМО смещены на $\sim 10 \text{ \AA}$ в область больших длин волн относительно β' -ЕМО;

- в спектре возбуждения люминесценции α фазы ЕМО наблюдаются только резонансные линии с $\lambda > 350$ нм;

- красная граница оптического поглощения α фазы ЕМО $E_\alpha \approx 3.5$ эВ.

4. Показано, что изменяя длину волны возбуждающего света, можно по спектрам люминесценции следить за изменением ближайшего окружения R^{3+} - ионов как на поверхности, так и в объеме образца. Установлено, что при отжиге

аморфного молибдата европия при $T=500^{\circ}\text{C}$ зарождение β фазы происходит как на поверхности, так и в объеме образца, в то время как α фаза при $T = 600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ возникает в объеме образца.

5. Установлено прямое соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками молибдата европия. Показана возможность направленного изменения спектральных характеристик $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ путем отжига аморфных образцов при определенных температурах.

6. Показано, что спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и спектры поглощения монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после барических воздействий (9 ГПа в течение 7 суток при $T=300\text{K}$) и аморфного молибдата европия практически полностью совпадают. Это свидетельствует о том, что аморфободобная составляющая в кристалле ЕМО, подвергнутом всестороннему давлению является доминирующей.

7. Последовательность формирования структурных модификаций при отжиге монокристаллов молибдата европия, подвергнутых барическим воздействиям, такая же, как и при отжиге порошкообразных образцов.

8. При аморфизации молибдата гадолиния обнаружен сдвиг красной границы оптического поглощения в область меньших энергий на ~ 1.1 эВ.

9. При отжиге аморфного молибдата гадолиния наблюдается такая же последовательность формирования структурных состояний, как и при отжиге аморфного молибдата европия.

10. На основании исследований спектров люминесценции кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, а также аморфных ЕМО и GMO:Eu сделан вывод о том, что дисперсия расстояний между ионами $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ и $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ в аморфных молибдатах европия и гадолиния должна быть существенно больше 2%.

Диссертационная работа автора выполнена в Лаборатории структурных исследований ИФТТ РАН. В связи с этим автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность, прежде всего, своему научному

руководителю С.З. Шмураку за внимание и каждодневное руководство. Я также благодарен Б.С Редькину за выращивание кристаллов, В.В. Сеницыну за оказанную им помощь при проведении барических экспериментов. Диссертант выражает благодарность И.М. Шмытько, С.С. Хасанову, Е.А Кудренко, М. Сахарову за активную помощь при проведении рентгеноструктурных исследований, Н.Ф Прокопюку за техническую поддержку при проведении спектроскопических исследований, а также А.С. Аронину за выполнение электронномикроскопических исследований. Автор также благодарит Н.В Классена и Е.Г. Понятовского за плодотворные дискуссии.

Литература.

- 1 Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.- М.:ФИЗМАТЛИТ, 2001.-224с.
- 2 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М: Логос, 2000. - 271с.
- 3 Гусев А.И Наноматериалы структуры технологии.- М: ФИЗМАТЛИТ, 2005.- 416с.
- 4 Hotchandani S., Kamat P.V. Charge-Transfer Processes in Coupled Semiconductors Systems. //J. Phys. Chem. 1992. V.96. P.6834.
- 5 Prashant V. Kamat and Brian Patrick. Photophysics and Photochemistry of Quantized ZnO Colloides. // Journal of Chemical Chemistry 1992. V 96. N16. P.6829.
- 6 Koch U., Fojtik A., Weller H. et al. // J. Chem. Phys. Lett.1988.V122. P.507.
- 7 Brus L.E. Electron-electron and electron-hole interaction in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // J. Chem. Phys. 1984.V80. 9. P.4403.
- 8 Феофилов С.П. Спектроскопия диэлектрических нанокристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. //ФТТ. 2002. Т.44. 8. С.1348.
- 9 Raih T., Misic O.I., Lawless D., Serpone N. // J. Phys. Chem. 1992. V.96. N11. P. 4633.
- 10 Аморфные полупроводники: / Под ред. М. Бродски.-М.: Мир, 1982. - 416 с.
- 11 Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. - М: Мир, 1986. – 558 с.
- 12 Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.- М.: Мир, 1982.-662 с.
- 13 Аморфные и поликристаллические полупроводники: Пер. с нем. / Под ред. В. Хейванга.-М.: Мир, 1987. - 160 с.

- 14 Гончаров А.Ф. Графит при высоких давлениях: псевдоплавление при 44 ГПа // ЖЭТФ. 1990. Т.98. С.1824.
- 15 Hemley R.J., Jephcoat A.P., Mao H.K et al. Pressure-induced amorphization of crystalline silica // Nature.1988. V.334. P.52.
- 16 Hazen R.M., Finger L.W., Hemley R.J. and Mao H.K. // Solid State Commun. 1989. V.72. P.507.
- 17 Clarke D.R., Kroll M.C., Kirchner P.D et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V.60. P.2156.
- 18 Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1992. 56. С.156.
- 19 Дегтярева В.Ф., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И. Переход в аморфное состояние кристаллической фазы высокого давления GaSb// ФТТ.-1990. Т.32. N5. С.1429.
- 20 Degtyareva V.F., Degtyareva O., Mao H.K, and Hemley R.J. High-pressure behavior of CdSb: Compound decomposition, phase formation, and amorphization. // Physical Review B.2006.73. P.214108-1.
- 21 Sharma S.M., Sikka S.M. Progr. Mater. Sci. 1996. V.40. P.1
- 22 Chen G., Haire R.G and Peterson J.R. // Phys. Chem. Solids. 1995. V.56. P.1095.
- 23 Lavin V., Troster. Th., Rodriguez-Mendoza U.R., Martin I.R. and Rodriguez V.D. High Press. Res. 2002. 22. P.111.
- 24 Mishima O., Calvert L.D. and Whalley E. // Nature (London). 1984. V.310. P.393.
- 25 Sankaran H., Surinder. Sharma M., Sikka S.K. and Chidambaram. R. // Phys. 1990. V.35. N.2. P.177.
- 26 Robert R. Winters, George C. Serghiou and William S. Hammack. Observation and explanation of the reversible pressure-induced amorphization of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$. // Phys. Rev B. 1992. V.46. N.5. P.2792.
- 27 Ельяшевич. М.А. Спектры редких земель. – М: ГИТТЛ, 1953.- 456с.

- 28 Гайдук М.И. и др. Спектры люминесценции европия /М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова.- М.: Наука, 1974. -195 с.
- 29 Brixner, L.H., J.R. Barkley and W. Jeitschko, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths , edited by K.A. Gschneidner, Jr.and L. Eyring North-Holland Publishing Company 1979. P.609.
- 30 Brixner L.H. π -GMO: Another modification of $Gd_2(MoO_4)_3$. // Mat. Res. Bull. 1972. V.7. P.879.
- 31 Jeitschko W. // Naturwissenschaften. 1970. 57. P.544.
- 32 Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic Beta- $Gd_2(MoO_4)_3$ Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI. // The Journal of chemical physics. 1971. V 54, N7 P.3185.
- 33 Jeitschko W. A. Comprehensive X-ray Study of the Ferroelectric-Ferroalastic and Paraelectric – Paraelastic Phases of $Gd_2(MoO_4)_3$ // Acta Cryst. 1972. B28. P.60.
- 34 Fisher R.A., Hornung E.W., Brodale G.E. and Giaque W.F. Magnetothermodynamics of Aniferromagnetic, Ferroelectric β - $Gd_2(MoO_4)_3$. I. Heat Capacity, Entropy, Magnetic Moment of the Electrically Polarized Form from 0.4 to 4.2⁰K with Fields to 90kG along the c Crystal Axis. // The Journal of Chemical Physics. 1972. V56, N1, P.193.
- 35 Пономарев Б.К., Попов Ю.Ф., Негрий В.Д., Жуков А.П., Редькин Б.С. Магнитоэлектрический эффект в некоторых редкоземельных молибдатах и связанные с ним аномалии магнитных, магнитоупругих и оптических свойств. // Кристаллография. 1994. Т.39. N3. С.495.
- 36 Smith A.W. and Burns G. Optical properties and switching in $Gd_2(MoO_4)_3$ // Physics Letters. 1969. V.28A. 7. P.501.
- 37 Nakamura T., Kondo T. and Kumada A. Spontaneous birefringence and electrooptic response in $Gd_2(MoO_4)_3$. // Physics Letters. 1971. V.36A. N.2. P.141.
- 38 Nakamura T., Kondo T. // Solid State Communications. 1971. V.9. P.2265.
- 39 Shepherd I.W., Barkley J.R. Investigation of domain walls structure in $Gd_2(MoO_4)_3$. // Solid State Communications. 1972. V.10. P.123.

- 40 Frank G. Ulman., Holden B. J., Ganguly B.N. and Hardy J.R. Raman Spectrum of Gadolinium Molybdate above and below the Ferroelectric Transition. // Phys.Rev.B. 1973. V.8. N.6. P.2991.
- 41 Saleem S.S. and Srinivasan T.K.K. Laser Raman and far-infrared spectra of $Gd_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$, $GdTb(MoO_4)_3$, $GdDy(MoO_4)_3$, $Tb_{1.8}Eu_{0.2}(MoO_4)_3$ and $Gd_{0.2}Dy_{0.9}Tb_{0.9}(MoO_4)_3$ single crystals in the external mode region. // Spectrochimica Acta. 1985. 41A. N.12. P.1425.
- 42 Petzelt J. and Dvořák V. New Type of Ferroelectric Soft Mode in Gadolinium Molybdate. // Phys. Stat. Sol (b). 1971. 46. P.413.
- 43 Del M., Viola C., Sangra A.M., Pedregosa J.C. Vibrational spectroscopic characterization of lanthanide molybdates. // Journal of materials science.1993. 28. P.6587.
- 44 Zalkin A. and Templeton D. X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure. // The Journal of Chemical Physics. 1964. V.40, N2. P.501.
- 45 Kay M.I., Fraser B.C. and Almodovar I. Neutron Diffraction of $CaWO_4$. // The Journal of Chemical Physics. 1964. V.40. 2. P.504.
- 46 Templeton David H., Zalkin Allan. Crystal Structure of Europium Tungstate. //Acta Cryst. 1963. 16. P.762.
- 47 Buijs M., Blasse G. Nonresonant energy in a system with two different rare-earth sites: β' - $Gd_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ and β' - $Eu_2(MoO_4)_3$. // Physycal Review B. 1986.V.34.N12. P.8815.
- 48 Abrahams S.C. and Bernstein J.L. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. II. Diamagnetic $Sc_2(WO_4)_3$. // The Journal of Chemical Physics. 1966. V.45. 8. P.2745.
- 49 Evans J.S.O., Mary T.A. and Sleight A.W. Negative Thermal Expansion in $Sc_2(WO_4)_3$. // Journal of Solid State Chemistry. 1998. 137. P.148.
- 50 Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений: Пер. с англ. /Под. Ред. С.В. Вонсовского. - М.: Мир, 1974. - 374с.
- 51 Latter R. Atomic Energy Levels for the Thomas–Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential. // Phys. Rev. 1955. V.99. N2. P.510.

- 52 Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия.–М.: Эдиториал УРСС, 2001.- 896 с.
- 53 Mugenski E., Cywinski R. Low-temperature photoluminescence of Eu^{2+} aggregate centers in NaCl matrix. // *Pys. Stat. Sol.* 1985. 128 (b). K75.
- 54 Rubio J. Doubly-valent rare-earth ions in halides crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. 52. N1. P.101.
- 55 Cordero A.E., Cano-Corona O., Clavel-Hernandez and Orozko E. X-ray diffraction study of the origin of the 410 nm emission band in Eu-doped NaCl. // *Phys. C: Solid State Phys.* 1986. 19. P.7113.
- 56 Arakawa T., Nagata N. Luminescence properties of $\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (A=Ca,Sr,Ba). // *Journal of Alloys and Compounds.* 2006. 408-412. P. 864.
- 57 Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds. // *J. of luminescence.* 2003. 104. P.239.
- 58 Dorenbos P. f-d transition energy of divalent lanthanides in inorganic compounds. // *J. Phys. Condense Matter.* 2003. 15. P.575.
- 59 Zhou Y.H., Lin J., Wang S.B., Zhang H.J. Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ phosphors by citric-gel method and their luminescent properties. // *Optical Materials.* 2002. 20. P.13.
- 60 Yen-Pei Fu. Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2005. 402. P.233.
- 61 Shmurak S.Z., Strukova G.K., Smyt'ko I.M., Klassen N.V., Kobelev N.P., Derenzo S.E., Weber M.J. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2005. A537. P.149-153.
- 62 Пунтус Л.Н., Золин В.Ф., Кудряшова В.А., Царюк В.И., Легендзевич Я., Гавришевская П., Шостак Р. Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот. // *ФТТ.* 2002. Т.44. 8. С.1380.
- 63 Klassen N.V., Shmurak S.Z., Shmyt'ko I.M., Strukova G.K., Derenzo S.E., Weber M.J. Structure and luminescence spectra of lutetium and yttrium borates synthesized from ammonium nitrate melt. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2005. A 537 P.144-148.

- 64 Wickersheim K.A., Lefever R.A. Luminescent Behavior of the Rare Earths in Yttrium Oxide and Related Hosts. // J. Electrochem. Soc., 1964. V.111. N.1. P.47.
- 65 Chang N.C., Gruber J.B. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in Y_2O_3 . // The Journal of Chemical Physics. 1964 V.41. N10. P.3227.
- 66 Forest H., Ban G. Evidence for Emission from Two Symmetry Sites in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. // J. Electrochem. Soc.: SOLID STATE SCIENCE. 1969. V.116. N.4. P.474.
- 67 Forest H., Ban G. Random Substitution of Eu^{3+} for Y^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ // J. Electrochem. Soc.: SOLID STATE SCIENCE. 1971. V.118. N.12. P. 1999.
- 68 Rice D.K., De Shazer L.G. Spectra of Europium in Monoclinic Gadolinium Sesquioxide. // J. Chem. Phys. 1970. 52. P.172.
- 69 Воронько Ю.К., Каминский А.А., Осико В.В. Анализ оптических спектров Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , и Er^{3+} в кристаллах флюорита (тип1) методом концентрационных серий. // ЖЭТФ. 1965. Т.49. С. 724.
- 70 Sarjeant P.T., Roy R. J. // Amer. Ceram. Soc., 1967.50, P.500.
- 71 Металлические стекла: Пер. с англ. /Под. Ред. Г.Гюнтеродта, Г.Бека. - М.: Мир, 1983.
- 72 Maissel L.I. Physics of Thin Films, New York. 1966. 3. P.61
- 73 Dmitriev V., Sinitsyn V., Dilanian R., Machon D., Kuznetsov A., Ponyatovsky E., Lucazeau G., Weber H-P. In situ pressure-induced solid-state amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2003. V. 64. P. 307.
- 74 Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Диланян Р.А., Редькин Б.С. Аморфизация редкоземельных молибдатов при воздействии высокого давления. // Письма в ЖЭТФ. 1995.Т. 61. 3. С.217.
- 75 Пальниченко А.В., Понятовский Е.Г., Редькин Б.С., Сеницын В.В. Низкотемпературная теплоемкость кристаллического и аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. // Письма в ЖЭТФ 1998. Т.68. 8. С.623.

- 76 Machon D., Dmitriev V.P., Sinitsyn V.V. and Lucazeau. $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal at high pressure: Structure phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy. // *Physical Review B*. 2004. V.70. P.094117.
- 77 Jayaraman A., Sharma S.K., Wang Z., Ming L.C. and Manghnani M.H. Pressure-induced amorphization of $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$: A High pressure Raman and X-Ray diffraction study. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1993. V.54. 7. P. 827.
- 78 Jayaraman A., Sharma S.K., Wang Z. and Wang S.Y. Pressure-induced amorphization in the α -phase of $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. // *Solid State Communications*. 1997. V.101. 4. P.237.
- 79 Shieh S.R., Ming L.C. and Jayaraman A. Pressure-induced amorphization and phase transitions in $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_3$: A high pressure X-Ray diffraction study. // *Journal Physics Chemistry Solids* 1996. V.57. N.2. P.247.
- 80 Шмурак С.З., Киселев А.П., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Аронин А.С., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г., Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний молибдата европия. // *ФТТ*. 2006. 48. №1. С.48.
- 81 Dexpert-Ghys J., Mauricot R., Faucher M.D. Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , $\text{Ln}=\text{La}$ or Eu . // *Journal of Luminescence*. 1996. V.69. P.203.
- 82 Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высшая школа. -М.: Высшая школа, 1982.-376 с.
- 83 Pomyatovsky E.G. and Barkalov. Pressure-induced amorphous phases. // *Materials Science Reports* 1992. 8. P.147.
- 84 Киселев А.П., Шмурак С.З., Редькин Б.С., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Понятовский Е.Г. Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного молибдата европия.// *ФТТ*. 2006. 48. №8. С.1458.
- 85 Shmurak S.Z., I.M.Shmyt'ko, V.V.Sinitsyn, B.S.Red'kin, A.P.Kiselev, N.V.Klassen, E.A.Kudrenko, N.F.Prokopiuk. Correlation of light emission properties of rare earth molybdates with modifications of their structure. SCINT 2005 Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications Alushta, Crimea, September, 19-23, 2005, C.121.
- 86 Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. -М.: Наука, 1982. -376с.

- 87 Гинье Рентгенография кристаллов: / Под. Ред. Н.В. Белова.- М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. 604с.
- 88 Куркин И.Н. ЭПР трехвалентных ионов группы редких земель в гомологическом ряду кристаллов, имеющих структуру CaWO_4 // Парамагнитный резонанс.-1969.- вып 5.- С.31-73.
- 89 Аморфные металлические сплавы: / Под. Ред. Люборского М.: -Металлургия, 1987. 584с.
- 90 Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Фазовые превращения при нагреве аморфных сплавов Fe-B. // Металлофизика 1988. Т.10. N3. С.47.
- 91 Levin E.M. p. 180 in Phase Diagrams V.3. Edited by A.M. Apler. Academic Press Inc., New York, 1970.
- 92 Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Klassen N.V., Sinitsyn V.V., Shmyt'ko I.M., Red'kin B.S., Khasanov S.S., Modifications of light emission spectra and atomic structure of europium molybdate bulk crystals by high pressure and thermal treatment, IEEE-9th SCINT 2007 International Conference on Inorganic Scintillators and Their Industrial Applications”, June 4-8, 2007. Winston-Salem, NC USA. p.117.
- 93 Шмурак С.З., Киселев А.П, Влияние термобарических воздействий на структуру и спектральные характеристики кристаллов молибдата европия. IV Международная школа–конференция “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” материалы школы – конференции 24- 30 июня Тамбов 2007, с.72.
- 94 Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Сеницын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Особенности фазовых переходов в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при термобарических воздействиях. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.82. 7. С.460.
- 95 Kruger M.B. and Raymond Jeanloz. Memory Glass: An Amorphous Material Formed from AlPO_4 . // Science. 1990, 249. N.4969. P.647.