

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ АМОРФИЗАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

С. З. Шмурак^a, А. П. Киселев^a, Д. М. Курмашева^{a,b}, Б. С. Редькин^a, В. В. Синицын^{a,b*}

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 октября 2009 г.

Предложен метод детектирования спектральных характеристик оптически неактивных молибдатов редкоземельных элементов путем их легирования редкоземельными ионами, свечение которых находится в области прозрачности всех структурных модификаций образца. В качестве объекта исследования выбран молибдат гадолия, а в качестве оптически активной и структурно-чувствительной примеси использованы ионы европия. Показано, что после воздействия высокого давления, когда молибдат гадолия переходит в аморфное состояние, кардинально изменяются спектральные характеристики $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ (GMO:Eu), а именно, наблюдается существенное уширение полос в спектрах люминесценции и спектрах возбуждения люминесценции, а также красная граница оптического поглощения значительно сдвигается (примерно на 1.1 эВ) в область меньших энергий. Установлено, что, изменяя структурное состояние GMO:Eu путем твердофазной аморфизации и последующего отжига, можно направленным образом изменять спектральные характеристики образца. Это крайне важно для решения актуальной в настоящее время проблемы создания высокоэффективных светодиодов, излучающих «белый» свет.

1. ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты редкоземельных элементов, а также сложные оксиды на их основе широко используются в качестве лазерных материалов, пьезоэлектрических и электрострикционных датчиков и, что особенно актуально в настоящее время, — светодиодов, излучающих «белый» свет [1–7]. Наличие нескольких полиморфных модификаций, возможность твердофазной аморфизации и последующей рекристаллизации при термическом отжиге позволяют направленно управлять электронными свойствами молибдатов редкоземельных элементов (РЗЭ). Высокая излучательная эффективность молибдатов РЗЭ (например, интенсивность свечения $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ в четыре раза выше, чем у $CaS:Eu$, используемого в настоящее время для изготовления светодиодов [3]), стимулировала в последние несколько лет проведение интенсивных исследований их оптических свойств.

В ряде работ было установлено, что спектральные характеристики молибдатов РЗЭ проявляют весьма высокую чувствительность к структурному состоянию образца [3–7]. Однако в этих исследованиях кристаллическая структура изменялась, в основном, путем вариации химического состава соединения, что не позволяет надежно выделить влияние структуры на спектральные характеристики образца. Прямая зависимость интенсивности свечения от структурного состояния образца обнаружена для соединения $KEu(MoO_4)_2$ [8]. Интенсивность свечения триклинной модификации (β - $KEu(MoO_4)_2$) в десятки раз выше, чем моноклинной модификации (α - $KEu(MoO_4)_2$).

Исследования молибдата европия $Eu_2(MoO_4)_3$ (далее для краткости обозначенного как ЕМО) показали, что твердофазная аморфизация и последующая рекристаллизация при нагреве образца приводят не только к увеличению интенсивности свечения в десятки раз, но и к изменению спектрального состава свечения [9–14]. Рекристаллизация аморф-

*E-mail: sinitsyn@issp.ac.ru

ного образца позволяет направленно изменять его спектральные характеристики, что крайне важно, в частности, для получения «белого» свечения светодиодов (WLED).

В работах [9–14] было установлено однозначное соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками молибдата европия. Показано, что в спектрах люминесценции каждой кристаллической (α и β') фазе соответствует свой определенный набор узких спектральных линий. При переходе в аморфное состояние при воздействии на ЕМО высокого (около 9 ГПа) всестороннего давления вместо узких линий возникают широкие бесструктурные полосы. Красная граница оптического поглощения при аморфизации ЕМО значительно сдвигается (примерно на 0.8 эВ) в область меньших энергий, что является типичным для канонических стекол [15].

Представляется целесообразным проведение исследований влияния высокого давления на спектральные и структурные характеристики других молибдатов редкоземельных ионов. В частности, $Gd_2(MoO_4)_3$ (далее ГМО) аморфизуется примерно при тех же давлениях, что и молибдат европия [16]. Однако до сих пор люминесцентных исследований аморфной фазы ГМО не проводилось. Это обусловлено тем, что в ГМО даже самая длинноволновая полоса фотолюминесценция Gd^{3+} , соответствующая переходу ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, имеет максимум при $\lambda \approx 311$ нм [17] и находится вблизи красной границы оптического поглощения ГМО ($\lambda_r \approx 300$ нм). При аморфизации, как будет показано в настоящей работе, λ_r значительно сдвигается в область меньших энергий, поэтому люминесценция Gd^{3+} оказывается в области фундаментального поглощения и свечение не наблюдается.

В настоящей работе предлагается новый метод детектирования оптических свойств молибдатов РЗЭ, свечение которых либо отсутствует, либо, как в ГМО, наблюдается в неудобной для регистрации области спектра. Для изучения изменения электронной структуры, спектральных и структурных характеристик молибдатов РЗЭ при термобарических воздействиях целесообразно использовать структурно чувствительные и оптически активные R^{3+} -ионы («метки»), свечение которых находится в области прозрачности всех структурных модификаций образца. Для молибдата гадолиния таким требованиям, несомненно, удовлетворяют Eu^{3+} -ионы, основные максимумы свечения которых находятся в области длин волн 612–616 нм. Так как ГМО и ЕМО изоструктурны, то имеется уникальная возможность

получения твердого раствора $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ и изучения при малых концентрациях европия влияния структурного состояния на спектральные характеристики и электронные свойства молибдата гадолиния.

Целью настоящей работы было получение монокристаллов ГМО, легированных европием в небольшой концентрации и находящихся в метастабильной β' -фазе, с последующим исследованием влияния высокого давления и термообработки на спектральные и структурные характеристики таких образцов.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Исследования проводились на кристаллах $Gd_{1.99}Eu_{0.01}(MoO_4)_3$ (ГМО:Eu), выращенных из расплава по методу Чохральского. Кристаллы имели диаметр около 15 мм и длину около 25 мм. Для приготовления поликристаллических образцов, буля распиливалась на отдельные части, которые тщательно перетирались. Структурная аттестация порошков осуществлялась на рентгеновском дифрактометре BRUKER X8 APEX, оснащенный CCD-детектором. Исследования показали, что выращенные образцы ГМО:Eu находятся в орторомбической β' -фазе, которая при этих условиях (см. ниже) является метастабильной.

Исходно нелегированный молибдат гадолиния имеет две равновесные структурные модификации: моноклинную α -фазу (пространственная группа $C2/c$), стабильную при $T < 835^\circ C$, и тетрагональную β -фазу (пространственная группа $P4_21m$), устойчивую при $T > 835^\circ C$ [1]. При выращивании из расплава (температура плавления ГМО $T = 1172^\circ C$) растущий кристалл имеет β -структуру, при его охлаждении, при $T < 835^\circ C$, он должен был бы перейти в равновесную при этих условиях α -фазу, однако вследствие большого объемного эффекта (объем α -фазы примерно на 25% меньше объема β -фазы) и низкой диффузионной подвижности ионов переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит крайне медленно. Поэтому при достаточно быстрых скоростях охлаждения (около 300–400 град/ч) β -фазы образец остается в этой модификации в метастабильном состоянии существенно ниже точки фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$. При $T = 159^\circ C$ происходит подгрупповой переход в очень близкую по параметрам к β -фазе — в сегнетоэлектрическую β' -фазу (пространственная группа $Pba2$), сопровождающийся слабыми структурными изменениями. Таким образом, выращенный из расплава образец

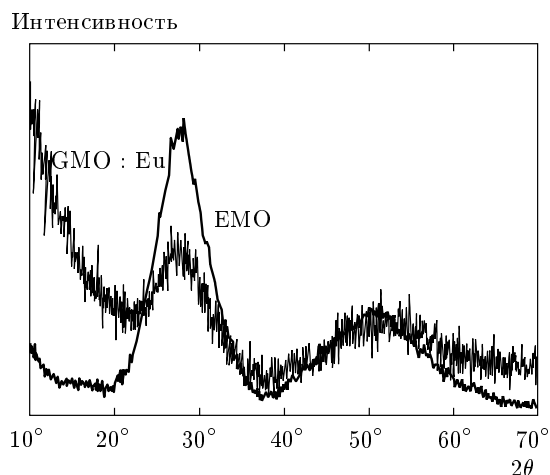


Рис. 1. Дифрактограммы ЕМО и ГМО:Eu после воздействия давления 9 ГПа

ГМО при комнатной температуре находится в метастабильной β' -фазе и, как указывалось выше, воздействие высокого давления (около 9 ГПа) на эту фазу приводит к аморфизации молибдата гадолиния, так же как и молибдата европия.

Поэтому, по аналогии с ГМО и ЕМО, обработку ГМО:Eu осуществляли при тех же условиях (9 ГПа в течение 3–4 ч) в камере высокого давления типа «тороид». Согласно данным рентгеноструктурного анализа такая обработка действительно приводила к образованию аморфного состояния (рис. 1). Следует обратить внимание на то, что дифрактограммы образцов (рис. 1) содержат только широкие галообразные рефлексы, свидетельствующие об отсутствии включений кристаллических фаз.

Спектральные исследования выполнялись на установке, состоящей из двух монохроматоров — МДР-4 и МДР-6, фотоумножителя (ФЭУ-106) и системы регистрации. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов в области длин волн 275–500 нм (4.51–2.48 эВ). Монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции образцов. Сканирование по длинам волн осуществлялось шаговыми двигателями, управляемыми ПК. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-150.

Определение ширины запрещенной зоны (красной границы оптического поглощения λ_r) осуществляется при исследовании спектра пропускания образца. Однако эта методика применима только для прозрачных образцов. Для определения λ_r непрозрачных материалов можно использовать ме-

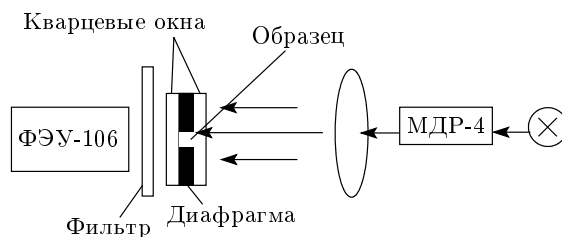


Рис. 2. Схема установки для изучения спектров пропускания порошкообразных образцов

тодику отражения света — зависимость интенсивности света, отраженного от образца, от длины волны. Однако для исследуемых в настоящей работе образцов изменение интенсивности отраженного света в области λ_r крайне мало и его сложно зарегистрировать.

Для оценки ширины оптической щели поликристаллического и аморфного образцов ГМО:Eu в настоящей работе использовался модифицированный метод исследования спектра пропускания света. Измельченный в порошок образец помещался между двумя кварцевыми окнами. Толщина слоя порошка в таком контейнере составляла примерно 50–100 мкм, а размер частиц около 10 мкм. Исследовался спектр пропускания тонкого слоя порошка. Для того чтобы исключить влияние на точность определения красной границы оптического поглощения люминесценции образца, возбуждаемой при такой схеме эксперимента, между контейнером с образцом и ФЭУ помещался полосовой фильтр, прозрачный в области 280–400 нм. Контейнер с образцом и фильтром помещался на входное окно ФЭУ, рис. 2.

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 системах. Проводились сравнительные исследования спектров пропускания прозрачных монокристаллических образцов ЕМО и ГМО:Eu, и порошков, полученных в результате измельчения этих монокристаллов. На рис. 3 и 4 приведены спектры пропускания света измельченных монокристаллов и пластинок исходных монокристаллов. Как следует из рис. 3 и 4, красные границы оптического поглощения измельченных в порошок монокристаллов ЕМО и ГМО:Eu находят-

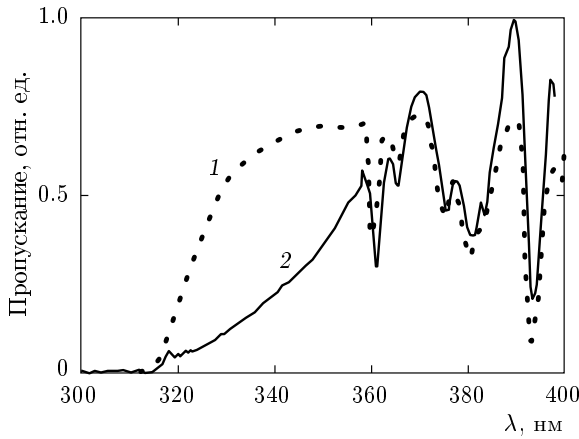


Рис. 3. Нормированные спектры пропускания света: 1 — кристалл ЕМО толщиной 0.5 мм, 2 — измельченный кристалл ЕМО

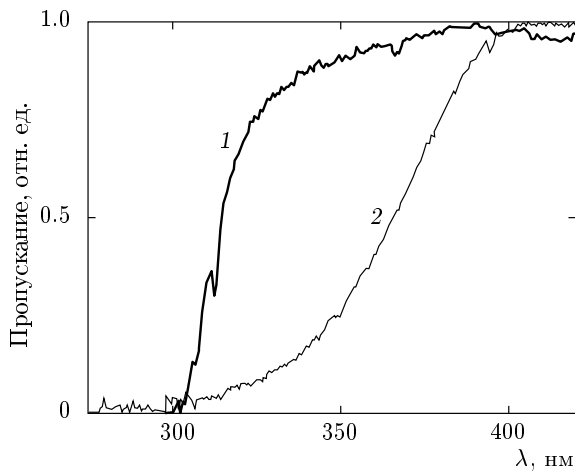


Рис. 4. Нормированные спектры пропускания света: 1 — кристалл GMO:Eu толщиной 0.5 мм, 2 — измельченный кристалл GMO:Eu

ся соответственно при $\lambda \approx 313$ и $\lambda \approx 300$ нм, что практически совпадает с положением красных границ поглощения пластинок монокристаллов ЕМО и GMO:Eu, толщина которых 0.5 мм. Учитывая, что красные границы оптического поглощения (λ_r) монокристалла и порошка (измельченный монокристалл) совпадают, можно аналогичным образом, исследуя спектр пропускания порошка, провести оценку λ_r (оптической щели) аморфного молибдата гадолиния (A-GMO:Eu), а также кристаллической α -фазы GMO:Eu.

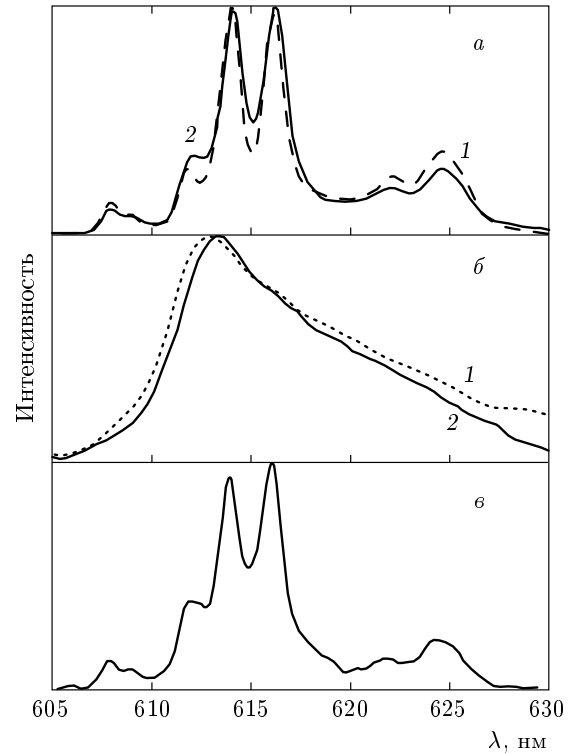


Рис. 5. Спектры люминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 466.2$ нм: 1 — GMO:Eu, 2 — ЕМО (а — кристаллов, б — аморфных образцов, в — аморфного GMO:Eu после отжига при $T = 900$ °С)

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Спектры люминесценции

На рис. 5 представлены спектры люминесценции поликристаллических образцов GMO:Eu в сравнении с ЕМО при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} светом с $\lambda_{max} = 466$ нм, соответствующим одной из самых интенсивных полос в спектре возбуждения люминесценции. Выбор этой полосы возбуждения, а не, например, полосы с $\lambda_{max} = 395$ нм обусловлен тем, что после перехода молибдата гадолиния в аморфное состояние красная граница оптического поглощения сдвигается в область длин волн около 400 нм, поэтому свет с $\lambda = 395$ нм не проникает внутрь образца и не возбуждает его свечение.

Как видно на рис. 5, спектры люминесценции молибдата гадолиния, легированного Eu, и молибдата европия практически полностью совпадают в исследованной нами спектральной области (605–630 нм) и содержат семь полос, наиболее интенсивными из которых являются полосы с $\lambda_{max} \approx 612$ нм, $\lambda_{max} \approx 614$ нм и $\lambda_{max} \approx 616$ нм, соответствующие

переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [17–20]. Это свидетельствует о том, что локальное окружение Eu^{3+} -ионов в β' -фазе $\text{GMO}:\text{Eu}$ такое же, как и в β' -ЕМО.

Кардинальные изменения спектра люминесценции наблюдаются после перевода β' -фазы $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ в аморфное состояние (рис. 5). Вместо узких линий наблюдается одна широкая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{max}} \approx 613$ нм и шириной около 11 нм. Как видно на рис. 5, спектр люминесценции аморфного $\text{GMO}:\text{Eu}$ практически полностью совпадает со спектром аморфного ЕМО, исследованным в работах [9–14].

Отжиг $\text{A-GMO}:\text{Eu}$ при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 6 ч приводит, как и при отжиге при $T = 950^\circ\text{C}$ аморфного ЕМО, к полному восстановлению исходного спектра люминесценции. При этом вновь наблюдаются все семь линий и их положения с точностью до ошибки эксперимента совпадают с позициями линий в исходном образце (рис. 5).

Здесь важно отметить следующее. При отжиге $\text{A-GMO}:\text{Eu}$ выше температуры сегнетоэлектрического перехода $\beta' \rightarrow \beta$ ($T_{tr} \sim 159^\circ\text{C}$) стабильными являются при $T < 835^\circ\text{C}$ α -фаза, а при $T > 835^\circ\text{C}$ β -фаза. Однако структурное состояние образца после термообработок исследовалось при комнатной температуре. Поэтому, если при нагреве образца происходило полное или частичное превращение в α -фазу, то это равновесное состояние сохранялось при охлаждении до комнатной температуры. Однако, если отжиг при $T > T_{tr}$ приводил к образованию β -фазы, то при комнатной температуре будет наблюдаться β' -модификация. В этой связи, далее мы будем говорить про частичный или полный переход в β -фазу в процессе последовательных термообработок при $T > T_{tr}$, если спектральные характеристики при комнатной температуре соответствуют β' -фазе.

3.2. Спектры возбуждения люминесценции

На рис. 6 приведены спектры возбуждения люминесценции основных полос β' -фазы $\text{GMO}:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{max}} = 616.2$ нм). Сравнение спектров возбуждения люминесценции $\text{GMO}:\text{Eu}$ со спектрами возбуждения люминесценции ЕМО [9, 10] показывает, что они содержат одни и те же резонансные полосы. Кроме того, тонкая структура и соотношения интенсивностей полос совпадают. В то же время, имеются некоторые различия в спектрах $\text{GMO}:\text{Eu}$ и ЕМО. Основное различие состоит в том, что провал (отсутствие свечения) в спектре возбуждения люминесценции $\text{GMO}:\text{Eu}$ наблюдается при $\lambda = 310\text{--}360$ нм, в то время как в ЕМО он находится при $\lambda = 335\text{--}360$ нм.

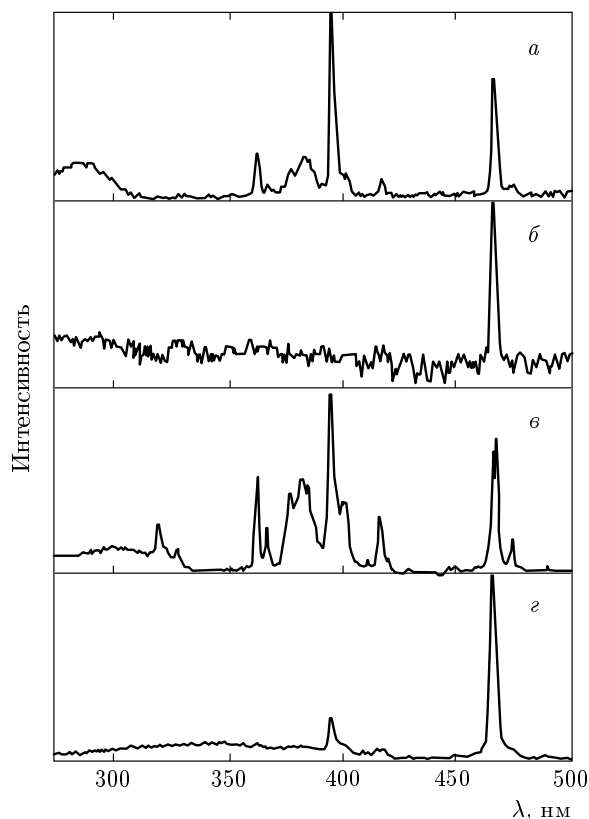


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 616$ нм различных кристаллов (a — исходный $\text{GMO}:\text{Eu}$, b — $\text{A-GMO}:\text{Eu}$, v — исходный ЕМО, z — A-EMO)

Кроме того, в спектрах $\text{GMO}:\text{Eu}$ не проявляются полосы 320 нм и 326 нм.

Как отмечалось нами ранее [9, 10], спектры возбуждения люминесценции можно представить в виде суперпозиции двух составляющих — спектра, соответствующего резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} , и нерезонансного возбуждения свечения Eu^{3+} -ионов в результате рождения при освещении образца светом с энергией больше E_g электрон-дырочных пар и последующей рекомбинацией их на Eu^{3+} . В спектре резонансного возбуждения $\text{GMO}:\text{Eu}$ наиболее интенсивными являются, как и в молибдате европия, полосы с $\lambda_{\text{max}} = 395$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 466$ нм.

На рис. 4 представлен спектр пропускания кристалла $\text{GMO}:\text{Eu}$. Пропускание начинается при $\lambda \approx 302$ нм и монотонно возрастает до $\lambda \approx 330$ нм. Так как свечение Eu^{3+} начинается уже при $\lambda < 310$ нм, рождение электронно-дырочных пар в $\text{GMO}:\text{Eu}$ происходит при энергиях меньших, чем красная граница поглощения, что связано,

вероятно, с наличием «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне кристалла, обусловленных наличием в образце легирующей добавки — ионов Eu^{3+} . Следует отметить, что ширина запрещенной зоны ЕМО $E_g \approx 312$ нм (около 4 эВ) [10].

Полосы поглощения примесных Eu^{3+} -ионов в спектре пропускания ГМО:Eu не наблюдаются, что связано с малой концентрацией Eu^{3+} в ГМО. Действительно, коэффициент поглощения (α) Eu^{3+} -ионов в кристаллах ЕМО в самой интенсивной полосе поглощения с $\lambda_{max} = 395$ нм равен $\alpha = 23 \text{ см}^{-1}$ [10]. Столь низкое значение α обусловлено тем, что переходы между состояниями одной, в нашем случае $4f^n$ -конфигурации, запрещены [17]. Запрет частично снимается под действием кристаллического поля. В кристаллах ГМО:Eu концентрация Eu в 200 раз меньше, чем в ЕМО, поэтому и α очень мало, $\alpha \sim 0.1 \text{ см}^{-1}$. Малой концентрацией Eu в ГМО обусловлено также отсутствие полос 320 нм и 326 нм в спектре возбуждения люминесценции ГМО:Eu (рис. 6).

Спектры возбуждения люминесценции аморфного образца А-ГМО:Eu радикально отличаются от спектра исходного образца (рис. 6б). В спектре А-ГМО:Eu исчезают все резонансные полосы кроме одной с $\lambda_{max} = 466$ нм. При $\lambda < 400$ нм наблюдается свечение, интенсивность которого намного слабее люминесценции А-ЕМО при возбуждении образца в этой области спектра.

Как показано в работах [9, 10], при аморфизации молибдата европия в спектре возбуждения люминесценции остаются полосы с $\lambda_{max} = 395$ нм и $\lambda_{max} = 466$ нм. При этом красная граница поглощения в А-ЕМО находится при $\lambda \approx 400$ нм. Отсутствие в спектре А-ГМО:Eu полосы $\lambda = 395$ нм и полос с $\lambda < 395$ нм свидетельствует о том, что свет с $\lambda = 395$ нм поглощается приповерхностными слоями и не возбуждает свечения образца. Поэтому красная граница оптического поглощения А-ГМО:Eu находится при $400 \text{ нм} < \lambda < 466 \text{ нм}$.

Отжиг А-ГМО:Eu при $T = 900^\circ\text{C}$ приводит к практически полному восстановлению спектра возбуждения люминесценции — появляются все резонансные полосы и восстанавливается тонкая структура полос. Длинноволновый край нерезонансного возбуждения свечения ионов Eu^{3+} так же, как и в исходном образце, вновь находится при $\lambda \approx 310$ нм, т. е. восстанавливается провал в области длин волн 310–360 нм. При этом положения всех полос спектра А-ГМО:Eu, отожженного при $T = 900^\circ\text{C}$, совпадают с положением полос исходной β' -фазы поликристаллического образца.

3.3. Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$

а. Спектры люминесценции

Так же, как и в работе [10] при изучении влияния отжига на спектр люминесценции аморфного ЕМО, мы исследовали спектры А-ГМО:Eu при разных длинах волн возбуждающего света: $\lambda = 275$ нм, $\lambda = 330$ нм и $\lambda = 466$ нм. Так как красная граница оптического поглощения (λ_r) β' -фазы ГМО:Eu находится при $\lambda \approx 300$ нм, а для α -фазы и А-ГМО:Eu эти границы расположены в области еще больших длин волн, глубина проникновения света с $\lambda = 275$ нм составляет $\Delta \sim 10^{-5}$ см [10]. Поэтому, возбуждая все фазы — β' , α и А-ГМО:Eu светом с $\lambda = 275$ нм, мы получаем информацию о свечении приповерхностного слоя образца, независимо от того, в каком структурном состоянии он находится.

Свет с $\lambda > 315$ нм практически не поглощается в β' -фазе ГМО:Eu и при возбуждении образца светом с $\lambda = 330$ нм мы получаем информацию о свечении объема β' -фазы ГМО:Eu. В то же время, свет с $\lambda = 330$ нм поглощается в А-ГМО:Eu, так как красная граница оптического поглощения А-ГМО:Eu находится при $\lambda_r > 395$ нм. Свет с $\lambda = 330$ нм поглощается, как будет показано ниже, также α -фазой ГМО:Eu. Поэтому фазы α и А-ГМО:Eu будут проявляться в β' -фазе ГМО:Eu, даже если их количества будут значительно меньше β' -фазы ГМО:Eu. Свет с $\lambda = 466$ нм практически не поглощается ни одной из исследуемых фаз: β' , α и А-ГМО:Eu. В то же время полоса $\lambda = 466$ нм является одной из наиболее эффективных полос резонансного возбуждения. Поэтому, свет с $\lambda = 466$ нм резонансно возбуждает Eu^{3+} -ионы в объеме всех фаз ГМО:Eu и в этом случае, изучая спектр люминесценции, мы получаем информацию о ближайшем окружении Eu^{3+} во всем объеме образца. Следовательно, исследуя спектральные характеристики образца при возбуждении его светом с длинами волн $\lambda = 275$ нм, 330 нм, 466 нм, мы получаем информацию о ближайшем окружении Eu^{3+} , что позволяет изучать фазовый состав как на поверхности, так и в объеме образца.

Спектр люминесценции А-ГМО:Eu после отжига при $T < 500^\circ\text{C}$ заметных изменений не претерпевает и в области длин волн 605–630 нм наблюдается одна широкая полоса с $\lambda_{max} \approx 613$ нм и полушириной около 11 нм при всех длинах волн возбуждающего света. Изменения спектра люминесценции А-ГМО:Eu начинаются при отжиге при $T > 500^\circ\text{C}$. На рис. 7 представлены спектры люминесценции

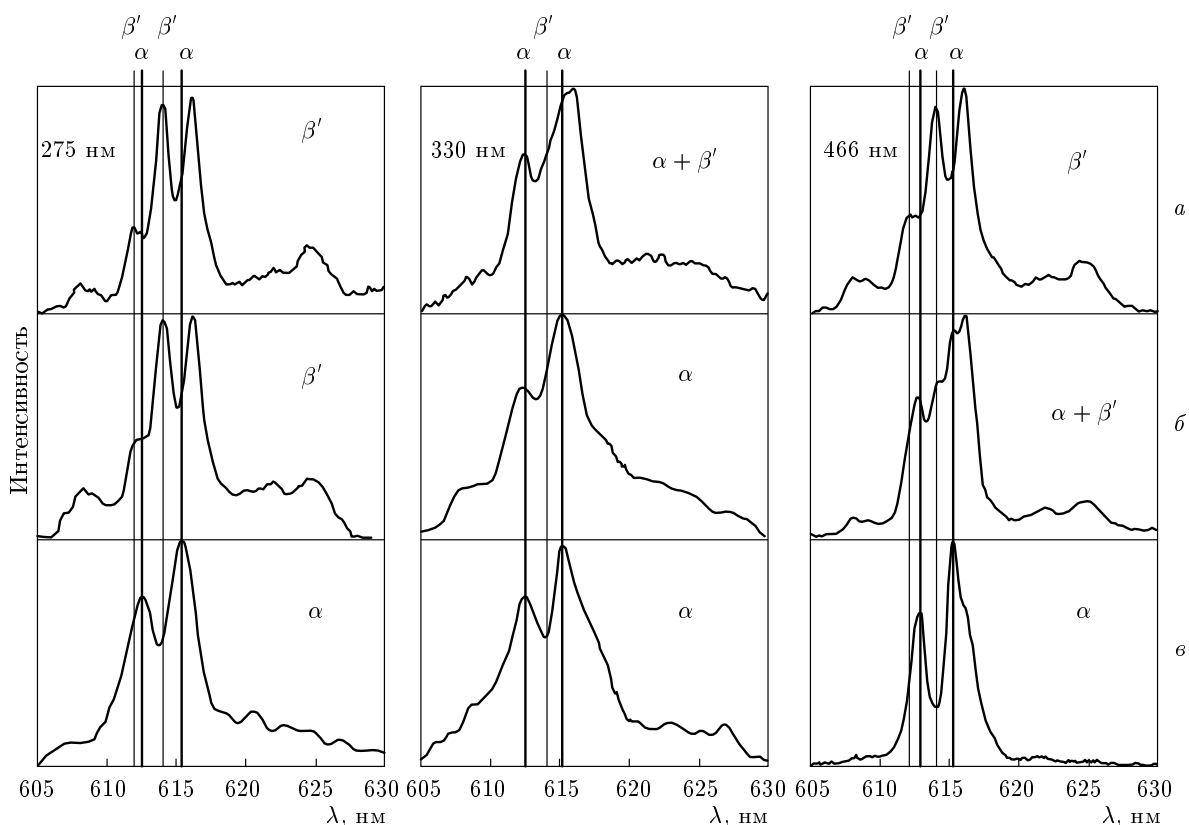


Рис. 7. Спектры люминесценции GMO:Eu , полученного при отжиге аморфных образцов при температурах: *a* — 550°C , *b* — 700°C , *c* — 770°C . Длины волн возбуждающего света: 275, 330 и 466 нм

GMO:Eu после отжига аморфного образца при температурах: 550 , 700 и 770°C . Спектры люминесценции после отжига A-GMO:Eu при $T = 550^\circ\text{C}$ при возбуждении светом с $\lambda = 466$ нм и 275 нм совпадают со спектром люминесценции исходного кристалла GMO:Eu (рис. 7*a*).

При возбуждении образца светом с $\lambda = 275$ нм наблюдается свечение Eu^{3+} в приповерхностных слоях образца и в этом случае спектр люминесценции 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 в объеме образца, полученного в результате отжига A-GMO:Eu при $T = 550^\circ\text{C}$, возникает локальный порядок, соответствующий β' -фазе GMO:Eu . При возбуждении образца светом с $\lambda = 330$ нм спектр люминесценции A-GMO:Eu , отожженного при $T = 550^\circ\text{C}$, 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 и может проявляться свечение Eu^{3+} , локальное окружение которого соответствует α -фазе.

Интегральная интенсивность свечения образца при возбуждении светом с $\lambda = 466$ нм примерно в 10 раз больше, чем интенсивность свечения при возбуждении светом с $\lambda = 330$ нм. При резонансном возбуждении светом с $\lambda = 466$ нм в спектре люминесценции Eu^{3+} -ионов не проявляются полосы, соответствующие локальному окружению α -модификации (612.8 нм, 615.1 нм). Это свидетельствует о том, что количество метастабильной β' -фазы в объеме образца при температуре отжига $T = 550^\circ\text{C}$ является подавляющим. Интегральная интенсивность свечения образца, полученного после отжига A-GMO:Eu при $T = 550^\circ\text{C}$, при возбуждении светом с $\lambda = 275$ нм примерно 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 A-GMO:Eu при $T = 770^\circ\text{C}$, сравнима с интенсивностью све-

чения β -фазы GMO:Eu при возбуждении светом с $\lambda = 275$ нм. Поэтому, если бы α -фаза GMO:Eu возникла на поверхности образца, то в спектре люминесценции 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 A-GMO:Eu при $T = 550^\circ\text{C}$ на поверхности и в объеме, в основном, формируется β -фаза, однако в объеме образца существует незначительное количество ионов Eu^{3+} , имеющих локальное окружение, соответствующее α -фазе GMO.

При дальнейшем увеличении температуры отжига A-GMO:Eu происходит увеличение количества областей, имеющих ближний порядок вокруг Eu^{3+} , соответствующий α -фазе. При отжиге A-GMO:Eu при $T = 700^\circ\text{C}$ при возбуждении светом с $\lambda = 466$ нм и 330 нм в спектре люминесценции наблюдаются максимумы свечения при $\lambda = 612.8$ нм и $\lambda = 615.1$ нм, что свидетельствует о наличии в объеме образца заметного количества областей вокруг Eu^{3+} , имеющих локальный порядок, соответствующий α -фазе (рис. 7б). В то же время, при возбуждении приповерхностного слоя отожженного при $T = 700^\circ\text{C}$ образца ($\lambda = 275$ нм), спектр люминесценции соответствует β' -фазе. Таким образом, α -фаза GMO:Eu, как и в EMO, зарождается вначале в объеме образца.

Отжиг A-GMO:Eu при $T = 770^\circ\text{C}$ приводит к полному исчезновению полос люминесценции, соответствующих β' -фазе. В спектрах люминесценции при возбуждении образца светом с $\lambda = 466$, 330 и 275 нм наблюдаются спектральные полосы, соответствующие α -фазе (рис. 7в) и, следовательно, α -фаза GMO:Eu окончательно формируется при $T = 770^\circ\text{C}$. Сравнение спектров люминесценции α -фаз GMO:Eu и EMO показывает, что совпадают не только положения полос свечения, но и соотношения интенсивностей полос свечения в α -фазах GMO:Eu и EMO одинаковы (рис. 8). Это принципиальный результат свидетельствует о том, что локальное окружение Eu^{3+} -ионов в α -фазах EMO и GMO:Eu полностью совпадает.

Отжиг A-GMO:Eu при $T = 900^\circ\text{C}$ приводит, как уже отмечалось, к появлению в спектре люминесценции семи узких линий, положения и полуширины которых совпадают со спектром люминесценции исходного кристаллического GMO:Eu.

б. Спектры возбуждения люминесценции

В отличие от спектров люминесценции, заметные изменения спектров возбуждения основных полос

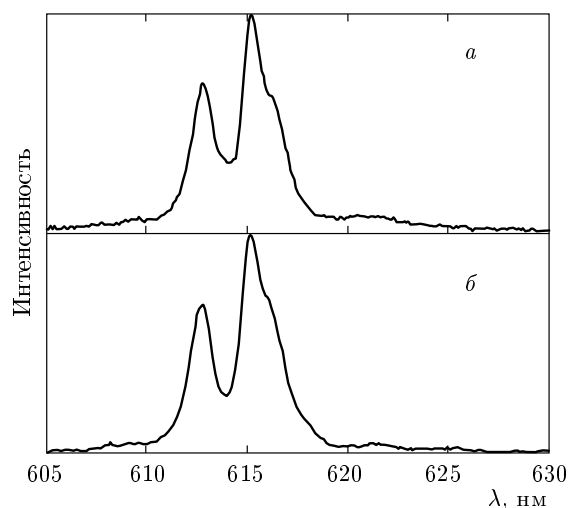


Рис. 8. Спектры люминесценции α -фаз EMO (а) и GMO:Eu (б)

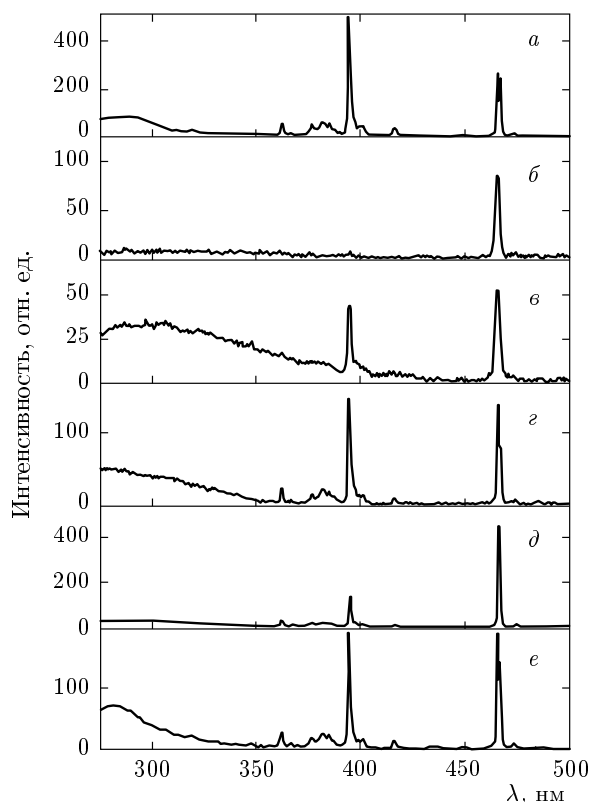


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции GMO:Eu: а — исходный поликристалл, б — аморфный образец, в-г — аморфный образец после отжига при $T = 450^\circ\text{C}$ (в), $T = 550^\circ\text{C}$ (г), $T = 770^\circ\text{C}$ (д), $T = 900^\circ\text{C}$ (е)

свечения Eu^{3+} ($\lambda_{max} = 614$ нм и $\lambda_{max} = 616.2$ нм) возникают при отжиге А-ГМО:Eu при температурах меньших 500°C . Уже при $T \approx 350^\circ\text{C}$ в области длин волн меньших 466 нм, начинают появляться узкие линии, интенсивность которых увеличивается при повышении температуры отжига образца. Отжиг А-ГМО:Eu при $T = 450^\circ\text{C}$ приводит к появлению почти всех основных линий в спектре возбуждения люминесценции (рис. 9). Однако спектры люминесценции А-ГМО:Eu после отжига при $T = 450^\circ\text{C}$ практически не отличаются от спектров А-ГМО:Eu. Такая же ситуация наблюдалась при отжиге аморфного молибдата европия [10–12]. Это связано с тем, что отжиг А-ГМО:Eu уже при $T = 350^\circ\text{C}$ приводит к заметному сдвигу красной границы поглощения в область меньших длин волн в результате изменения структуры А-ГМО:Eu при этой температуре отжига. Отжиг А-ГМО:Eu при больших температурах приводит к еще большему сдвигу λ_r в область меньших длин волн. В то же время, изменения локального окружения вокруг Eu^{3+} после отжига А-ГМО:Eu при $T < 500^\circ\text{C}$, вероятно, не столь существенны, чтобы вызвать заметные изменения спектра люминесценции образца.

После отжига А-ГМО:Eu при $T = 550^\circ\text{C}$ (рис. 9) спектры возбуждения люминесценции практически совпадают со спектром возбуждения люминесценции поликристаллического ГМО:Eu. Вновь появляются все линии в спектре, характерные для β' -ГМО:Eu, появляется тонкая структура линий 395 нм и 466 нм, восстанавливается соотношение между линиями 395 нм и 466 нм. Однако отметим, что провал в области длин волн 310–360 нм восстанавливается не полностью.

После отжига А-ГМО:Eu при $T = 770^\circ\text{C}$ (рис. 9) все резонансные полосы в спектре возбуждения люминесценции сохраняются, в то же время значительно уменьшается нерезонансная составляющая в области длин волн меньших 310 нм. Этот спектр близок к спектрам возбуждения люминесценции аморфного ЕМО, отожженного при $T = 750^\circ\text{C}$. Отжиг А-ГМО:Eu при $T = 900^\circ\text{C}$, $T = 950^\circ\text{C}$ (рис. 9) приводит к восстановлению спектра возбуждения люминесценции, характерного для β' -фазы ГМО:Eu.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для понимания особенностей изменения спектральных характеристик исследованного в данной

работе соединения ГМО:Eu вначале следует провести краткий структурный анализ β' - и α -фаз молибдатов европия и гадолиния. Из литературных данных [1] хорошо известно, что эти соединения являются полностью изоструктурными и имеют близкие температуры фазовых переходов: равновесного $\alpha \rightarrow \beta$ и метастабильного $\beta \rightarrow \beta'$ (см. разд. 2). В табл. 1, 2 приведены основные сведения о структуре β' - и α -фаз ЕМО, ГМО и расстояниях между ионами редкоземельных элементов и ближайшими ионами кислорода. Как следует из таблиц, расстояния $d_{\text{Eu-O}_i}$ и $d_{\text{Gd-O}_i}$ различаются не более чем на 1–2%. Поэтому совпадение спектров люминесценции кристаллических β' - и α -фаз молибдата гадолиния, легированного европием, и номинально чистого молибдата европия (рис. 5, 8) позволяет утверждать, что:

1. ионы Eu^{3+} находятся в структурных позициях Gd^{3+} , образуя для исследованных концентраций европия твердый раствор замещения;
2. симметрия локального окружения вокруг ионов Eu^{3+} в α - и β' -фазах ГМО:Eu и в аналогичных фазах ЕМО одна и та же.

С другой стороны, спектр люминесценции аморфного ЕМО неоднородно уширен [9, 10]. Полуширина спектра характеризуется дисперсией расстояний $d_{\text{Eu-O}}$. Почти полное совпадение спектров аморфных ЕМО и ГМО:Eu свидетельствует о том, что дисперсия расстояний Eu–O, а значит и Gd–O в этих аморфных молибдатах практически одинакова. Таким образом, аморфизация изоструктурных молибдатов при одних и тех же условиях приводит к близким локальным окружениям редкоземельного катиона (Eu^{3+} или Gd^{3+}).

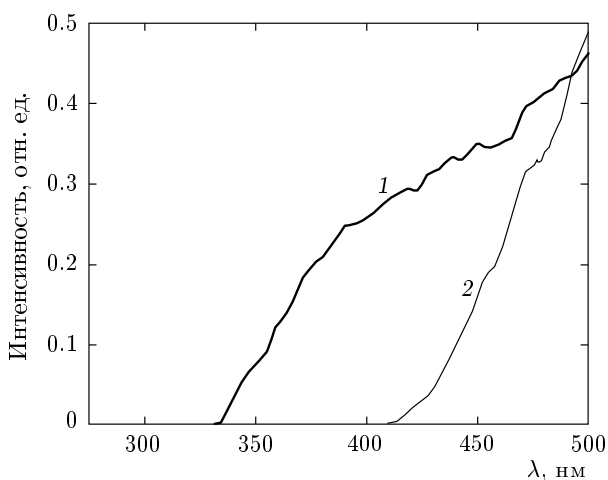
Из анализа спектров возбуждения люминесценции аморфных ГМО:Eu следует, что красная граница оптического поглощения (E_r) (рис. 6, 9) при аморфизации значительно смещается в область меньших энергий. Как отмечалось, отсутствие в спектрах А-ГМО:Eu полосы с $\lambda_{max} = 395$ нм свидетельствует о том, что в аморфном молибдате гадолиния $E_r < 3.1$ эВ (400 нм). Этот вывод подтверждается исследованиями спектров пропускания А-ГМО:Eu, выполненными по описанной выше методике. Спектр пропускания порошкообразного ГМО:Eu, подвергнутого всестороннему давлению, равному 9 ГПа, представлен на рис. 10. Как видно на рисунке, красная граница оптического поглощения находится при $\lambda_r \approx 405$ нм (3.06 эВ). Таким образом, аморфизация молибдата гадолиния сопровождается сдвигом края поглощения на еще большую, чем в молибдате европия, величину — от 4.13 эВ в кристаллическом ГМО:Eu до 3.06 эВ в аморфном

Таблица 1. Основные структурные данные β' - и α -фаз ЕМО и GMO

Соединение	Фазы	Параметры элементарных ячеек, Å			Пространственная группа	Число формульных единиц, Z
		a	b	c		
ЕМО	β'	10.411	10.444	10.727	$Pba2$	4
GMO	β'	10.388	10.419	10.701	$Pba2$	4
ЕМО	α	7.554	11.459	11.497	$C2/c$	4
GMO	α	7.575	11.436	11.424	$C2/c$	4

Таблица 2. Расстояния Eu–O_{*i*} и Gd–O_{*i*} (R–O_{*i*}) (где *i* — номер атома кислорода в кристаллографической ячейке) в β' - и α -фазах ЕМО и GMO

Соединения		R–O ₁ , Å	R–O ₂ , Å	R–O ₃ , Å	R–O ₄ , Å	R–O ₅ , Å	R–O ₆ , Å	R–O ₇ , Å	R–O ₈ , Å
ЕМО	β'	2.289	2.282	2.357	2.354	2.414	2.376	2.449	–
GMO	β'	2.272	2.283	2.346	2.356	2.392	2.395	2.442	–
ЕМО	α	2.448	2.391	2.413	2.323	2.468	2.414	2.424	2.495
GMO	α	2.428	2.373	2.454	2.355	2.389	2.433	2.472	2.422

Рис. 10. Спектры пропускания различных структурных модификаций GMO:Eu: 1 — α -фазы, 2 — аморфной фазы

GMO:Eu — на $\Delta \approx 1.07$ эВ, в то время как в ЕМО этот сдвиг составляет $\Delta \approx 0.8$ эВ.

Спектр пропускания тонкого слоя (50 мкм) порошка α -фазы GMO:Eu представлен на рис. 10. Как следует из рис. 10, для α -фазы GMO:Eu крас-

ная граница оптического поглощения (ширина запрещенной зоны) находится при $\lambda \approx 332$ нм, т.е. $E_g \approx 3.73$ эВ. В то время как E_r в А-GMO расположена при меньших энергиях, чем E_r в А-ЕМО, в α -фазах ЕМО и GMO наблюдается обратная ситуация. Действительно, красная граница оптического поглощения α -фазы ЕМО находится при $\lambda = 350$ нм (3.54 эВ) [10], что примерно на 0.2 эВ меньше, чем у α -фазы GMO.

На основании приведенных в настоящей работе данных изучения спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции и дифракционных исследований отожженного при разных температурах А-GMO:Eu можно сделать заключение о последовательности формирования структурных состояний этого образца при разных температурах:

Аморфное состояние $\rightarrow 550^\circ\text{C}$ — β' -фаза (метастабильная при $T < 835^\circ\text{C}$) $\rightarrow 770^\circ\text{C}$ — α -фаза (термодинамически стабильная при $T < 835^\circ\text{C}$) $\rightarrow 900^\circ\text{C}$ — β' -фаза, (термодинамически стабильная вплоть до температуры плавления $T = 1172^\circ\text{C}$).

Обнаруженная последовательность формирования структурных модификаций при отжиге А-GMO:Eu такая же, как и при отжиге А-ЕМО [10], что является дополнительным свидетельством

структурной идентичности аморфных состояний ЕМО и GМО:Eu, а значит, и не допированного GМО. Более того, так же как и при отжиге А-ЕМО, в А-GМО:Eu после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ ближний порядок, соответствующий β -фазе, формируется и на поверхности, и в объеме образца. С другой стороны, формирование α -фазы (как и в А-ЕМО), при дальнейшем отжиге А-ЕМО при $T = 700^\circ\text{C}$, происходит в объеме образца (рис. 7б).

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, можно заключить, что внедрение оптически активных и структурно-чувствительных меток, свечение которых находится в области прозрачности образца, позволяет следить за структурным состоянием даже в материалах, в которых собственная фотолюминесценция отсутствует. Это открывает широкие перспективы для использования уникальных возможностей оптической спектроскопии для наблюдения за кинетикой формирования начальных стадий образования структурных модификаций при термобарических воздействиях, когда начинает формироваться только ближний порядок, соответствующий данной однофазной структуре. В то время как дифракционные методики, например, рентгеновская дифракция, позволяют судить о формировании определенной структурной модификации только в том случае, когда дальний порядок существует либо во всем образце, либо, как в нанокристаллах, в отдельных его областях.

Свечение R^{3+} -ионов возбуждается как светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению редкоземельных ионов, в области прозрачности образца $h\nu < E_r$, так и светом с энергией, большей ширины оптической щели $h\nu > E_r$, когда рождающиеся электронно-дырочные пары рекомбинируют на R^{3+} -ионах, вызывая внутрицентровую люминесценцию редкоземельных ионов. Так как свет с энергией меньшей ширины оптической щели (E_r) проникает в глубь образца, а фотоны с $h\nu > E_r$ поглощаются приповерхностными слоями, то, изменяя длину волны света, возбуждающего люминесценцию R^{3+} -ионов, можно по спектрам свечения изучать изменение ближнего порядка, как в объеме, так и на поверхности образца [10].

Следует отметить, что важным результатом работы является то, что небольшое количество (около 0.5%) оптически активной добавки (ред-

коземельных ионов) приводит к возникновению в первоначально оптически неактивном соединении интенсивного свечения. Показана возможность управления спектральными характеристиками образца при изменениях его структурного состояния от аморфной фазы до кристаллических фаз, существенно различающихся по своей атомарной структуре. Результаты этой работы могут быть весьма важными при создании светодиодов, излучающих белый свет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-01360, 09-02-00405) и в рамках Программы Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества».

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Brixner, J. R. Barkley, and W. Jeitschko, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland Publishing Company (1979), p. 609.
2. P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **64**, 417 (1997).
3. Md. Masuqul Haque, Dong-Kuk, *Mater. Lett.* **63**, 793 (2009).
4. Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang, and X. Huang, *J. Alloys Compd.* **390**, 226 (2005).
5. Z. L. Wang, H. B. Liang, L. Y. Zhou, H. Wu, M. L. Gong, and Q. Su, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 313 (2005).
6. S. Yan, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, and X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**(35), 13256 (2007).
7. S. Neeraj, N. Kijima, and A. K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 2 (2004).
8. А. В. Аракчеева, А. В. Гейер, А. П. Киселев, В. А. Морозов, С. З. Шмурак, Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ОДРО-12, 17–22 сентября 2009, Краснодарский край, Россия, с. 181.
9. С. З. Шмурак, А. П. Киселев, В. В. Сеницын, И. М. Шмытько, А. С. Аронин, Б. С. Редькин, Е. Г. Понятовский, *ФТТ* **48**, 48 (2006).
10. А. П. Киселев, С. З. Шмурак, В. В. Сеницын, И. М. Шмытько, Е. А. Кудренко, Е. Г. Понятовский, *ФТТ* **48**, 1458 (2006).

11. S. Z. Shmurak, I. M. Shmyt'ko, V. V. Sinitsyn, B. S. Red'kin, A. P. Kiselev, N. V. Klassen, E. A. Kudrenko, and N. F. Prokopiuk, *Proc. of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications*, September 19–23, 2005, Alushta, Ukraine, p. 221.
12. А. П. Киселев, С. З. Шмурак, В. В. Сеницын, Е. Г. Понятовский, Б. С. Редькин, А. Алексеев, С. С. Хасанов, Изв. РАН, сер. физ. **72**, 1367 (2008).
13. S. Z. Shmurak, A. P. Kiselev, N. V. Klassen, V. V. Sinitsyn, I. M. Shmyt'ko, B. S. Red'kin, and S. S. Khasanov, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1128 (2008).
14. А. В. Баженов, Т. Н. Фурсова, А. П. Киселев, С. З. Шмурак, В. В. Сеницын, С. С. Хасанов, Изв. РАН, сер. физ. **73**, 1102 (2009).
15. Yu. M. Galperin, V. G. Karpov, and V. I. Kozub, *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989).
16. L. H. Brixner, *Mat. Res. Bull.* **7**, 879 (1972).
17. М. А. Ельяшевич, *Спектроскопия редких земель*, Гостехиздат, Москва (1953), с. 456.
18. М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова, *Спектры люминесценции европия*, Наука, Москва (1974), с. 195.
19. Y. H. Zhou, J. Lin, S. B. Wang, and H. J. Zhang, *Opt. Mat.* **20**, 13 (2002).
20. J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, and M. D. Faucher, *J. Luminescence* **69**, 203 (1996).