

04,09

Влияние температуры на люминесцентные свойства кристаллов CaMoO_4 и SrMoO_4 , беспримесных и легированных Nd^{3+}

© Ф.Д. Федюнин¹, Д.А. Спасский^{2,3}, И.С. Воронина⁴, Л.И. Ивлева⁴

¹ Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт физики Тартуского университета, Тарту, Эстония

⁴ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: spas@srd.sinp.msu.ru

Поступила в Редакцию 4 июля 2022 г.

В окончательной редакции 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Изучены люминесцентные свойства молибдатов кальция и стронция, беспримесных и активированных ионами неодима. На основе анализа температурных зависимостей спектров люминесценции и кинетик затухания показано влияние температуры на процессы переноса энергии от центров собственного свечения на активатор. Сделан вывод о перспективности использования исследованных соединений для бесконтактной люминесцентной термометрии в широком температурном диапазоне.

Ключевые слова: бесконтактная люминесцентная термометрия, перенос энергии, люминесценция, экситоны, $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53329.419

1. Введение

Молибдаты представляют практический интерес благодаря своим сцинтилляционным, акустооптическим, каталитическим, лазерным и антибактериальным свойствам [1–6]. При легировании ионами редкоземельных примесей молибдаты могут быть также использованы в качестве фосфоров, лазерных сред, а также бесконтактных люминесцентных термометров [7–10]. Измерение и контроль температуры являются необходимыми в широком диапазоне возможных применений: от научных исследований до промышленного производства и мониторинга. Бесконтактные термометры обладают перед контактными рядом преимуществ. В частности, как следует из их названия, они незаменимы при невозможности непосредственного теплового контакта с объектом измерений. Это, в свою очередь, позволяет избежать внешнего влияния на небольшие системы. Кроме того, бесконтактные термометры не нуждаются во внешнем электрическом питании, что исключает влияние электромагнитных помех на систему и опасность возникновения искры. Всё вышперечисленное обуславливает возросший интерес к бесконтактным люминесцентным датчикам температуры на основе люминофоров, активированных ионами редкоземельных элементов [11,12]. В частности, отдельного внимания заслуживают кристаллы, активированные ионами Nd^{3+} , поскольку их излучение попадает в первое биологическое окно (700–980 nm) — область прозрачности большинства живых тканей в ближнем

инфракрасном диапазоне. Это делает соединения, активированные ионами Nd^{3+} , перспективными для изучения биологических объектов [13].

Определение температуры с использованием бесконтактных люминесцентных термометров возможно как на основе анализа зависимости кинетических характеристик люминесценции, так и при помощи определения соотношения интенсивностей различных полос люминесценции. В случае люминесценции Nd^{3+} для реализации второго подхода наиболее часто используется соотношение интенсивностей для переходов с возбужденных уровней $^4F_{5/2}$ и $^4F_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{9/2}$. По данным [13] относительная температурная чувствительность детектора, реализованного на переходах $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}/^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ достигает 7.4%/K, а на переходах $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}/^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ — 2.5%/K при температуре 288 K. Также сообщается о возможности регистрации температуры с чувствительностью 0.1%/K на основе анализа относительной интенсивности переходов из двух подуровней, возникающих в результате штарковского расщепления уровня $^4F_{3/2}$, в основное состояние $^4I_{9/2}$ Nd^{3+} [14].

Известно, что, помимо свечения активатора, молибдаты также обладают собственным свечением, которое связано с излучательной релаксацией экситонов, локализованных на MoO_4 комплексах [15–19]. Экситонное свечение в молибдатах обладает достаточно низкой температурной стабильностью и полностью или частично

тушится к 300 К. Тушение свечения приводит к изменению времен затухания свечения, что также может быть использовано для контроля температуры [20]. Кроме того, процессы переноса энергии от матрицы молибдата к активатору также могут влиять на температурные зависимости как собственной, так и активаторной люминесценции и их изучение представляет интерес. Таким образом, молибдаты, легированные редкоземельными ионами, могут представлять интерес в качестве бесконтактных люминесцентных термометров в широком температурном диапазоне.

Целью работы являлось исследование влияния температуры на люминесцентные свойства кристаллов SrMoO_4 и CaMoO_4 , как беспримесных, так и активированных ионами Nd^{3+} , а также на процессы переноса энергии от матрицы кристалла к ионам активатора и анализ возможности использования данных материалов в качестве бесконтактных люминесцентных датчиков температуры.

2. Техника эксперимента

Монокристаллы молибдатов кальция и стронция были получены методом Чохральского из платиновых тиглей на воздухе с использованием промышленной установки „Кристалл-3М“. Объемная скорость кристаллизации не превышала $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ для молибдата кальция и $1.2 \text{ cm}^3/\text{h}$ для молибдата стронция. Неодим добавлялся в расплав в виде ниобата неодима ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$), что обеспечивало зарядовую компенсацию. Концентрация NdNbO_4 в расплаве составляла 1.95 wt.% сверх стехиометрии при выращивании $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (концентрация ионов Nd^{3+} в кристалле $1.65 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ без учета эффективного коэффициента распределения) и 0.5 wt.% NdNbO_4 при выращивании $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (концентрация ионов Nd^{3+} в кристалле $4.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ без учета K_{eff}). После роста кристаллы отжигались в ростовой камере 9–12 h с постепенным снижением температуры от температуры роста до комнатной температуры для снятия термических напряжений. Полученные кристаллы обладали высокой химической и оптической однородностью.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции были измерены с использованием лабораторной установки по люминесцентной спектроскопии твердого тела. Источником возбуждения служил люминатор (ORIEL INSTRUMENTS), состоящий из ксеноновой лампы (150 W), дифракционной решетки, монохроматизирующей излучение в диапазоне 200–900 nm, встроенного блока фильтров и выходной щели. Дополнительная монохроматизация излучения источника возбуждения производилась с использованием монохроматора МДР-206. Образец помещался в вакуумный оптический криостат CRYOTRADE LN-120, температура образца изменялась в диапазоне 80–500 K с использованием термоконтроллера LakeShore 335. Регистрация люминесценции производилась с использованием спектрографа Oriel MS 257, оснащенного ПЗС-детектором

Marconi 30-11. Спектральная область чувствительности детектора составляет 200–1050 nm и соответствует как спектральной области собственного свечения, так и области активаторного свечения для переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Кинетики затухания люминесценции были измерены при возбуждении люминесценции импульсной ксеноновой лампой Perkin-Elmer FX-1152, излучение которой монохроматизировалось первичным призмным монохроматором ДМР-4. Образцы помещались в вакуумный оптический криостат JanisVPP-800, измерения проводились в температурном диапазоне 80–500 K. Длина волны регистрируемого излучения выделялась вторичным монохроматором SpectraPro-300i, оснащенного головкой счета фотонов Hamamatsu H8259-02 для измерений в видимой области и Hamamatsu H10330A-75 для измерений в ИК-диапазоне. Область спектральной чувствительности для ИК-детектора составляет 950–1700 nm. Полосы активаторного свечения Nd^{3+} ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, для которых были измерены температурные зависимости интенсивности люминесценции с использованием ПЗС-детектора Marconi 30-11, находятся вне области чувствительности данного детектора. По этой причине температурные зависимости кинетик затухания активаторного свечения были исследованы для полосы при 1060 nm, связанной с переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Обработка сигнала кинетик осуществлялась с использованием многоканального скейлера Ortec MCS-PCI Card с временным разрешением 100 ns.

3. Результаты исследований

3.1. Оптические свойства $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$

Спектры оптической плотности $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ представлены на рис. 1. Серии узких ли-

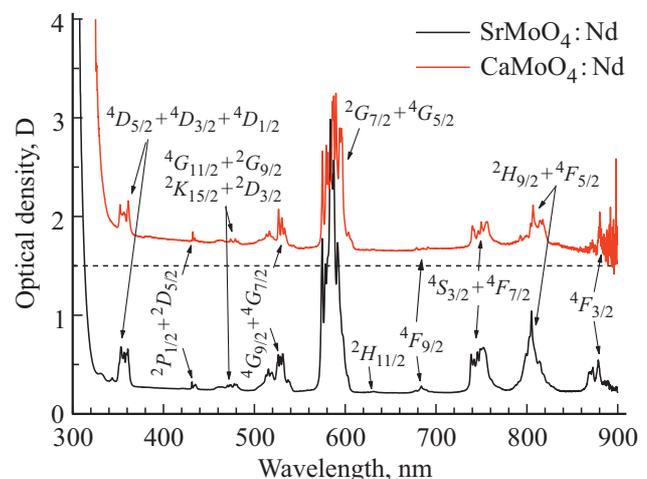


Рис. 1. Спектры оптической плотности $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ (1) и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ (2). Полосы поглощения соотнесены с внутривалентными переходами в ионах Nd^{3+} из основного термина ${}^4I_{9/2}$ на возбужденные термы, указанные на рисунке.

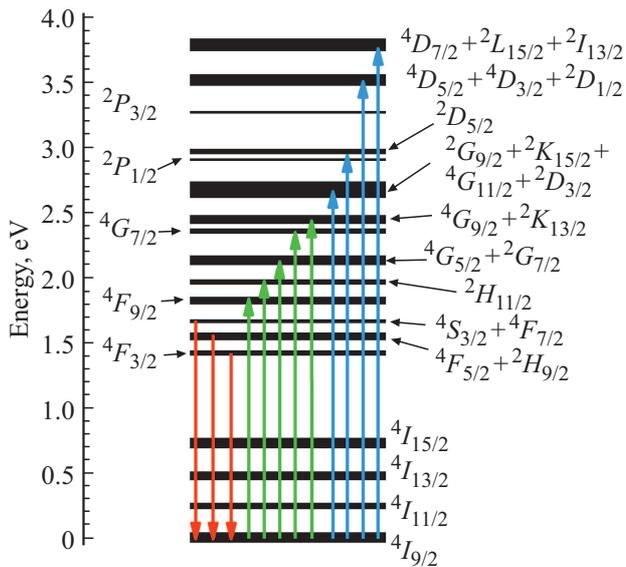


Рис. 2. Схема энергетических уровней Nd^{3+} . Красным цветом обозначены переходы, соответствующие полосам примесного свечения в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ и $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$, зеленым — переходы, проявляющиеся как минимумы в спектрах собственной люминесценции, синим — переходы, соответствующие пикам в спектрах возбуждения люминесценции.

ний в области прозрачности кристаллов в видимой и ближних УФ- и ИК-областях определяются внутрицентровыми электронными переходами в ионах Nd^{3+} . Схема энергетических уровней Nd^{3+} представлена на рис. 2. Наблюдаемые пики поглощения были соотнесены с переходами в Nd^{3+} и обозначены на спектрах оптической плотности и схеме. Рост коэффициента поглощения в области длин волн короче 330 nm связан с электронными переходами в области края фундаментального поглощения молибдатов [21]. Из спектров следует, что край фундаментального поглощения $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ смещен в коротковолновую область по сравнению с $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$.

3.2. Люминесцентные свойства беспримесных CaMoO_4 и SrMoO_4

В беспримесных молибдатах кальция и стронция наблюдается широкая полоса свечения с максимумом при 550 nm для CaMoO_4 и 525 nm для SrMoO_4 , $T = 80$ K (рис. 3). Данная полоса характерна для молибдатов и приписывается свечению экситонов, автолокализованных на MoO_4^{2-} комплексах [15–19]. Собственная люминесценция автолокализованных экситонов (АЛЭ) в нелегированных молибдатах возбуждается в области от края фундаментального поглощения и при более высоких энергиях возбуждения, соответствующих области фундаментального поглощения (рис. 4, a, b, кривые I). Кинетики затухания беспримесных образцов могут быть аппроксимированы с использованием одноэкспоненциальной функции. На рис. 3 также представлены результаты измерений времени затухания люминесценции

в зависимости от длины волны регистрации. Времена затухания остаются постоянными по всему профилю полосы собственного свечения и составляют $225 \pm 2 \mu\text{s}$ для CaMoO_4 и $173 \pm 4 \mu\text{s}$ для SrMoO_4 .

На рис. 5, 6 представлены температурные зависимости интенсивности и времен затухания собственного свечения. Наблюдается постепенное уменьшение интенсивности свечения АЛЭ с ростом температуры, связанное с эффектом температурного тушения. Для CaMoO_4 порог тушения расположен при $T = 200$ K, тогда как для SrMoO_4 порог смещен за низкотемпературную границу измерений. Проведена аппроксимация температурной зависимости свечения CaMoO_4 с использованием формулы Мотта [22]:

$$I = 1 / (1 + A \exp(-E_0 / (kT))), \quad (1)$$

где T — температура, A — коэффициент, представляющий произведение времени высвечивания люминесценции и дебаевской частоты ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$), E_0 — энергия активации процесса, k — постоянная Больцмана. Полученное значение энергии активации тушения для CaMoO_4 составляет 0.225 eV. Эффект температурного тушения люминесценции также влияет на времена затухания люминесценции. Кинетики затухания люминесценции АЛЭ беспримесных образцов описываются одноэкспоненциальной функцией во всем температурном диапазоне

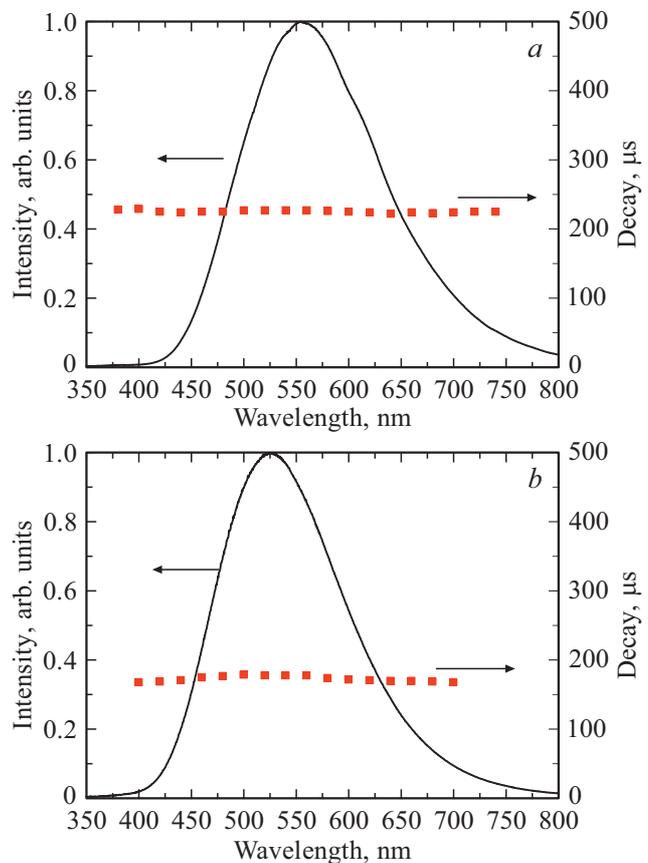


Рис. 3. Спектры люминесценции и спектральные зависимости времен затухания люминесценции для CaMoO_4 (a) и SrMoO_4 (b), $T = 80$ K, $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm.

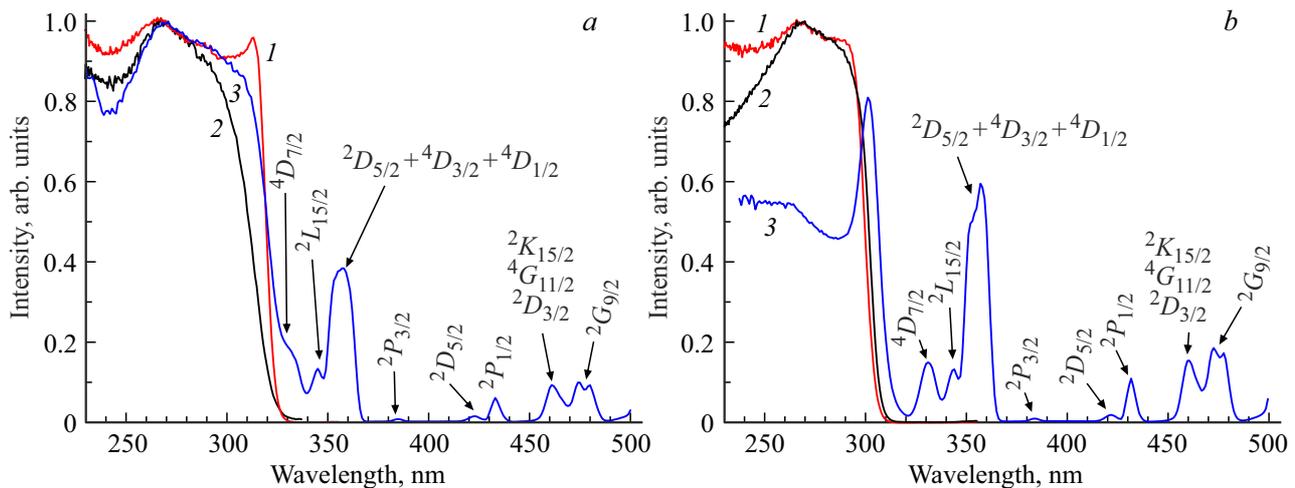


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции: CaMoO₄ и SrMoO₄ при $\lambda_{em} = 550$ nm (1), CaMoO₄:Nd и SrMoO₄:Nd при $\lambda_{em} = 550$ nm (2), $\lambda_{em} = 900$ nm (3), $T = 80$ K. Полосы возбуждения соотношены с внутрицентровыми переходами в ионах Nd³⁺ из основного термина $^4I_{9/2}$ на возбужденные термы, указанные на рисунке.

исследований, при этом происходит уменьшение времен затухания.

3.3. Люминесцентные свойства CaMoO₄ и SrMoO₄, активированных ионами Nd³⁺

В молибдатах, легированных ионами Nd³⁺, при возбуждении в области фундаментального поглощения наблюдается широкая полоса собственной люминесценции с максимумом при 550 nm (рис. 7). При этом, по профилю полосы наблюдается ряд локальных минимумов, положения которых соответствуют полосам внутрицентровых переходов в ионах Nd³⁺ (рис. 1). Минимумы обусловлены перепоглощением собственной люминесценции в результате электронных переходов между уровнями активатора. Помимо собственной люминесценции в легированных образцах также наблюдаются дополнительные полосы люминесценции в области 750–1000 nm, связанные с электронными переходами $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ (860–930 nm) и $^4F_{5/2} - ^4I_{9/2}$ (800–850 nm) в Nd³⁺.

Как и в случае нелегированных образцов, интенсивность и времена затухания собственного свечения уменьшаются с ростом температуры, что связано с температурным тушением (рис. 5, 6). Кривые затухания свечения АЛЭ SrMoO₄:Nd также, как и для беспримесного образца аппроксимируются одноэкспоненциальной функцией, тогда как для CaMoO₄:Nd кинетика имеет более сложный характер и описывается суммой трех экспонент ($T = 80$ K). Общей особенностью являются меньшие значения времен затухания АЛЭ в активированных кристаллах по сравнению с беспримесными. Кроме того, порог тушения люминесценции АЛЭ в CaMoO₄:Nd смещен в область низких температур по сравнению с беспримесным кристаллом (рис. 5, а), кривые 1 и 2). Оценка энергии активации тушения по формуле (1) составила 0.208 eV для CaMoO₄:Nd³⁺.

На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминесценции CaMoO₄:Nd и SrMoO₄:Nd. Примесная люминесценция в молибдатах наблюдается как при возбуждении в области фундаментального поглощения, так и при внутрицентровом возбуждении ионов неодима, в отличие от собственной люминесценции молибдатов, которая была зарегистрирована только при возбуждении от края фундаментального поглощения.

Температурные зависимости интенсивности свечения, интегрированные по спектру в областях длин волн 805–840 nm (переход $^4F_{5/2} - ^4I_{9/2}$ в Nd³⁺) и 875–930 nm (переход $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ в Nd³⁺) представлены на рис. 5 как при внутрицентровом (461 nm, переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2}$), так при межзонном возбуждении (290 nm). С ростом температуры в свечении неодима наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, обусловленной переходами с возбужденного уровня $^4F_{5/2}$ и уменьшение — для переходов с возбужденного уровня $^4F_{3/2}$ по мере роста температуры. Наблюдаемый эффект связан с перераспределением заселенности возбужденных уровней $^4F_{3/2}$ и $^4F_{5/2}$ с повышением температуры.

В CaMoO₄:Nd при внутрицентровом возбуждении уменьшение интенсивности свечения Nd³⁺ происходит постепенно, тогда как при межзонном возбуждении в области температур 100–300 K наблюдается небольшой подъем интенсивности в области температурного тушения собственного свечения (100–300 K), рис. 5, а, кривая 3. Поведение кривой интенсивности свечения, связанной с переходами $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, от длины волны возбуждения не зависит. Отличительной особенностью температурной зависимости для полос свечения неодима в SrMoO₄:Nd является то, что интенсивность свечения Nd в области переходов $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ (900 nm) при межзонном возбуждении убывает гораздо быстрее с ростом температуры в области 100–300 K, чем в CaMoO₄:Nd,

при этом с дальнейшим ростом температуры интенсивность практически не изменяется.

Отметим, что измеренные зависимости интенсивности как собственного, так и активаторного свечения в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ существенно отличаются от представленных в работе [19]. В работе [19] исследования проводились при длине волны возбуждения 337 нм, которая, как следует из спектров оптической плотности поглощения соответствует области прикраевого поглощения. Низкие значения коэффициента поглощения приводят лишь к частичному поглощению света при низких температурах. Однако, смещение края поглощения в низкоэнергетическую область при повышении температуры, происходящего в результате увеличения электрон-фононного взаимодействия [21], приводит к росту коэффициента поглощения при 337 нм и, соответственно, росту интенсивности люминесценции. Таким образом,

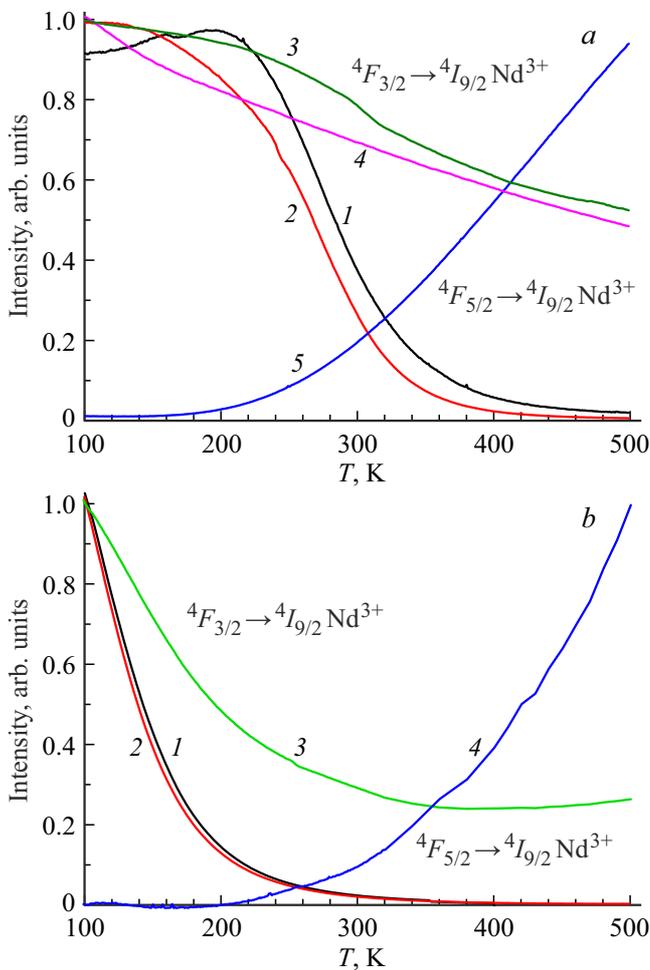


Рис. 5. *a* — температурная зависимость интенсивности люминесценции CaMoO_4 (1) и $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (2–5) при $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ (1, 2) и $\lambda_{\text{em}} = 900 \text{ nm}$ (3); $\lambda_{\text{ex}} = 461 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 900 \text{ nm}$ (4) и $\lambda_{\text{em}} = 820 \text{ nm}$ (5); *b* — температурная зависимость интенсивности люминесценции SrMoO_4 (1) и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (2–4) при $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ (1, 2) и $\lambda_{\text{ex}} = 461 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 900 \text{ nm}$ (3) и $\lambda_{\text{em}} = 820 \text{ nm}$ (4).

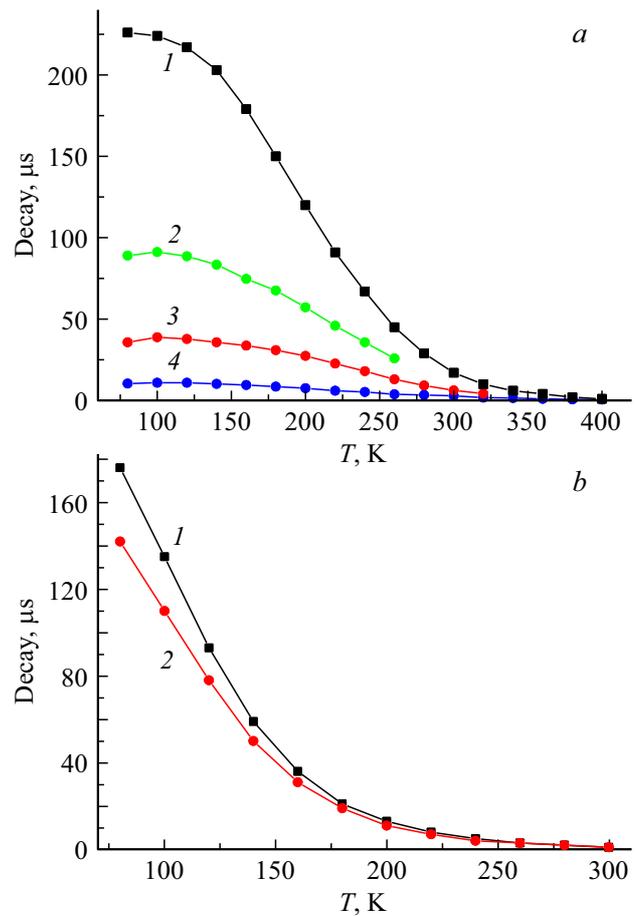


Рис. 6. Температурная зависимость времени затухания собственной люминесценции для *a* — CaMoO_4 (1) и $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (2–4), а также *b* — SrMoO_4 (1) и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (2) при $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$.

использование длины волны 337 нм для исследования процессов переноса энергии в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$, зависящих от температуры, приводит к появлению дополнительных эффектов, не связанных непосредственно с переносом энергии от матрицы к ионам активатора и не учитываемых авторами работы [19] при анализе процессов переноса энергии.

Температурные зависимости кинетик затухания для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ для полосы свечения неодима при 1060 нм, связанной с переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, представлены на рис. 8. Время затухания для $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ не зависит от длины волны возбуждения и составляет $182 \pm 3 \mu\text{s}$, что определяется вероятностью данного перехода в Nd^{3+} . Также в кинетиках Nd^{3+} наблюдаются компоненты, соответствующие разгоранию свечения. В случае внутрицентрового возбуждения время разгорания слабо зависит от температуры и постепенно уменьшается от 80 до $55 \mu\text{s}$ при нагреве от 80 до 500 К. При межзонном возбуждении в разгорании присутствует две компоненты. Для более быстрой компоненты время разгорания — $18 \pm 4 \mu\text{s}$ не зависит от температуры, однако эта компонента пропадает к 180 К.

Для относительно медленной компоненты время разгорания существенно зависит от температуры и изменяется от 125 до 30 μs при изменении температуры от 80 до 160 К. При этом полученные времена разгорания хорошо согласуются с временами затухания свечения АЛЭ (рис. 6, b). Отметим, что в CaMoO₄:Nd аналогичной компоненты не наблюдалось, в разгорании присутствует только быстрая компонента с характерным временем 95 ± 2 μs. При внутрицентровом возбуждении кинетика затухания характеризуется наличием одной компоненты затухания и одной — разгорания, при этом время затухания не зависит от температуры и составляет 125 ± 3 μs.

4. Обсуждение результатов

Как следует из спектров люминесценции, в беспримесных кристаллах SrMoO₄ и CaMoO₄ наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом при

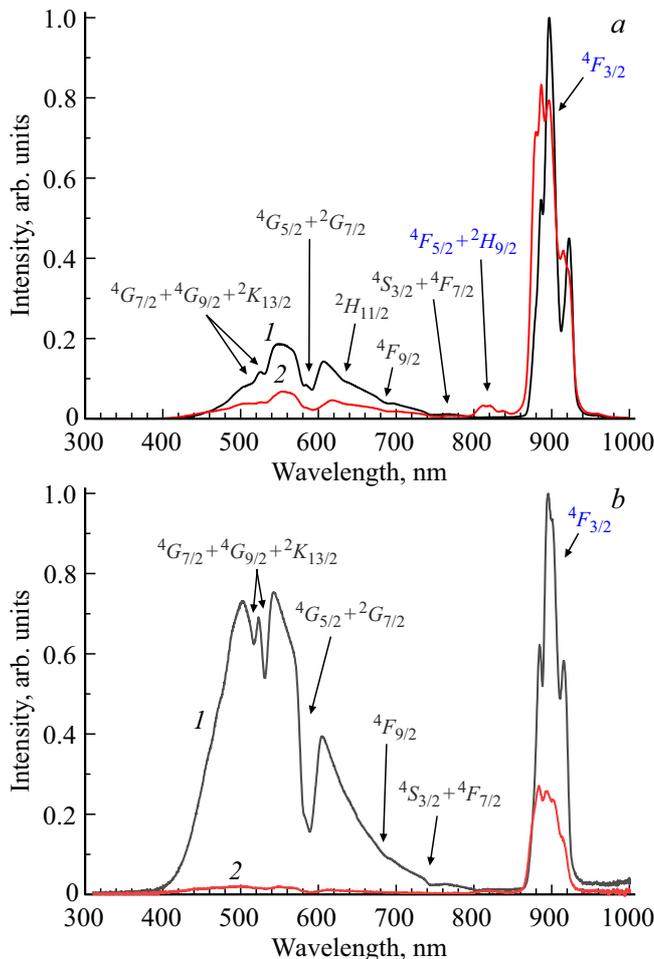


Рис. 7. Спектры люминесценции CaMoO₄:Nd и SrMoO₄:Nd при T = 80 К (1), T = 300 К (2), λ_{ex} = 290 nm. Синим цветом обозначены электронные переходы с указанных на рисунке уровней на основной уровень ⁴I_{9/2} в Nd³⁺, связанные с примесным свечением, черным — переходы с основного уровня ⁴I_{9/2} на указанные на рисунке уровни в Nd³⁺, обуславливающие перепоглощение собственной люминесценции.

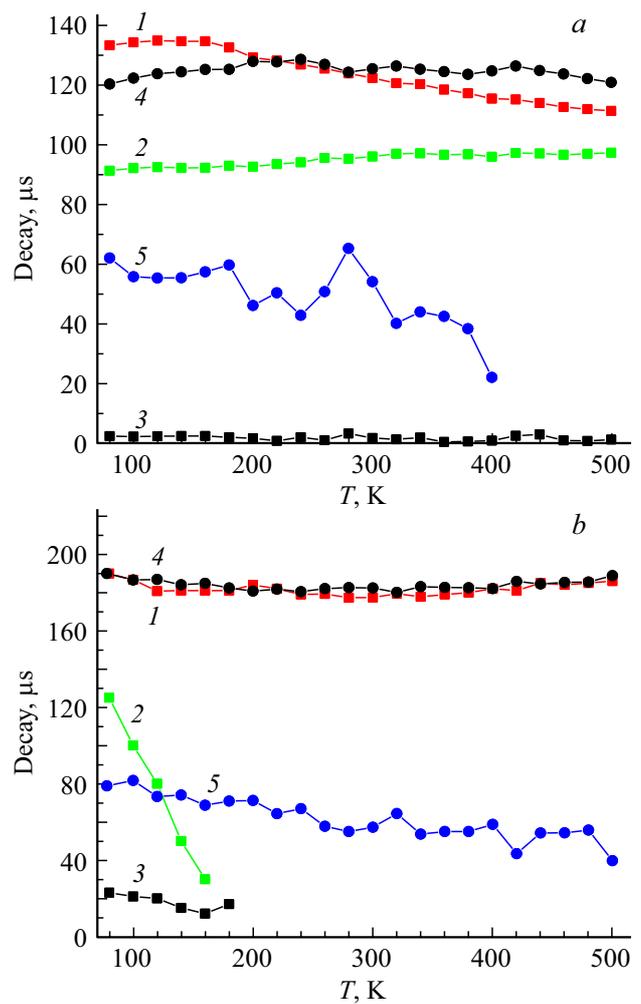


Рис. 8. Температурная зависимость времен затухания и разгорания люминесценции. a — CaMoO₄:Nd при λ_{ex} = 290 nm (кривые 1–3), λ_{ex} = 461 nm (кривые 4, 5) и λ_{em} = 1060 nm. Кривые 1, 3, 4 представляют затухание люминесценции, кривые 2, 5 — разгорание люминесценции. b — SrMoO₄:Nd при λ_{ex} = 290 nm (кривые 1–3), λ_{ex} = 461 nm (кривые 4, 5) и λ_{em} = 1060 nm. Кривые 1, 4 представляют затухание люминесценции, кривые 2, 3, 5 — разгорание люминесценции.

525 и 550 nm (T = 80 К) соответственно (рис. 3). Из независимости времени затухания люминесценции от длины волны регистрации следует, что собственная люминесценция молибдатов обусловлена только одним типом центров свечения. Люминесценция возбуждается в области энергий выше края фундаментального поглощения, является собственной для молибдатов и обусловлена свечением экситонов, автолокализованных на MoO₄²⁻ комплексах [15–19].

Легирование молибдатов ионами неодима приводит к изменению люминесцентных свойств кристаллов. Помимо появления дополнительных полос свечения, связанных с переходами в Nd³⁺, также происходит ряд изменений, обусловленных процессами переноса энергии от MoO₄ комплексов на ионы активатора. Наличие

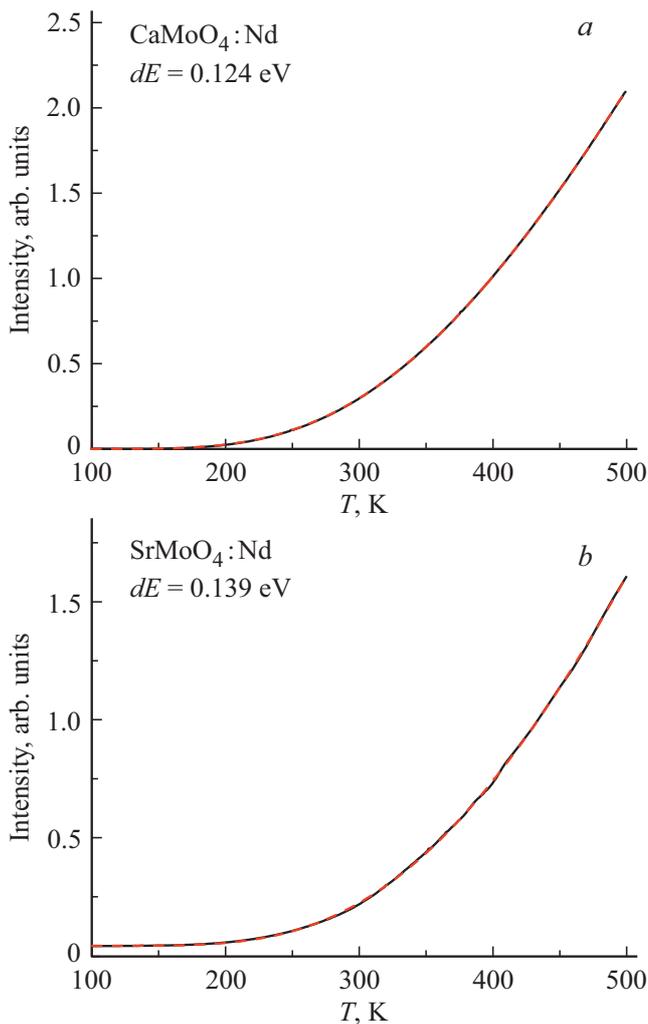


Рис. 9. Температурные зависимости отношения интенсивностей переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при внутрицентровом возбуждении ионов Nd^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 461 \text{ nm}$) для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (a) и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (b). Пунктирные линии представляют собой аппроксимацию с использованием формулы (2).

провалов в спектрах люминесценции АЛЭ при энергиях, соответствующих внутрицентровым переходам в Nd^{3+} , свидетельствует о существовании канала переноса энергии на активатор через перепоглощение собственной люминесценции (рис. 7). При этом в кинетике свечения Nd^{3+} в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ при межзонном возбуждении появляется дополнительная компонента разгорания, времена которой соответствуют временам затухания свечения АЛЭ (рис. 6, b и рис. 8, b, кривая 2). Отметим, что в кинетике люминесценции Nd^{3+} в кристалле $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ нет компоненты разгорания, соответствующей временам затухания люминесценции АЛЭ. Это может объясняться низкой эффективностью переноса энергии через такой канал из-за низкой интенсивности собственной люминесценции АЛЭ в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ (рис. 7).

Процессы безызлучательного переноса энергии от матрицы на Nd^{3+} проявляются в изменении температур-

ной стабильности, а также кинетических характеристик собственной люминесценции. Для молибдата кальция показано, что порог температурного тушения свечения АЛЭ смещается в низкотемпературную область при легировании ионами Nd^{3+} (рис. 5). Ранее на примере вольфраматов было показано, что процесс тушения собственной люминесценции связан с делокализацией экситонов в результате взаимодействия АЛЭ с фононами и возможностью миграции экситонов по кристаллу [23]. В случае беспримесных кристаллов делокализованные экситоны могут либо (1) снова автолокализовываться на MoO_4 комплексах и люминесцировать, либо (2) в процессе миграции по кристаллу попасть на структурный дефект и релаксировать безызлучательно. По мере роста температуры, подвижность экситонов увеличивается, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной релаксации на дефектах и уменьшению интенсивности люминесценции АЛЭ. В случае наличия в кристалле активатора локализация экситонов может также происходить вблизи ионов Nd^{3+} с последующей передачей энергии на активатор. В результате появления дополнительного канала релаксации экситонов уменьшается вероятность их повторной автолокализации и, как следствие, уменьшается энергия активации процесса температурного тушения люминесценции АЛЭ. Наличие переноса энергии от экситонов к активатору также проявляется и в температурной зависимости свечения Nd^{3+} в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$. Действительно, наблюдается небольшой подъем интенсивности в области температурного тушения свечения АЛЭ (100–300 К) при межзонном возбуждении (рис. 5, a, кривая 3).

Кроме того, наблюдается уменьшение времен затухания свечения АЛЭ в активированных кристаллах (рис. 6). Изменения кинетических характеристик а также интенсивности и температурной стабильности свечения

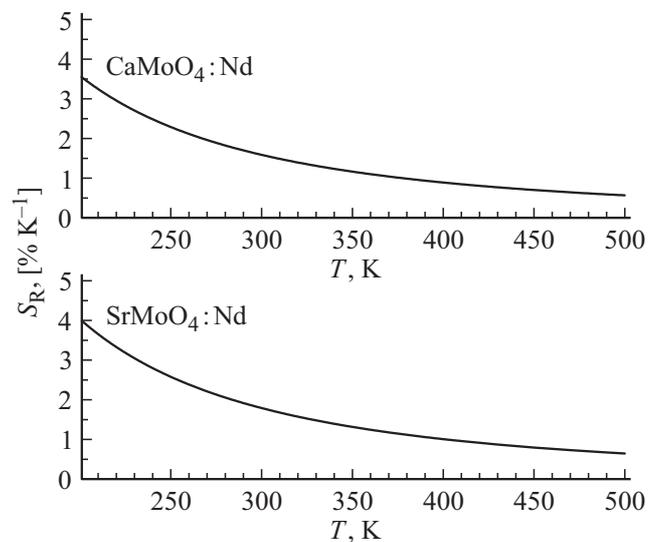


Рис. 10. Относительная температурная чувствительность $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в ионах Nd^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 461 \text{ nm}$.

Значения относительной температурной чувствительности для различных материалов, рассчитанные для отношения интенсивностей переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в Nd^{3+} при $T = 288 \text{ K}$

Матрица	Концентрация Nd	Sr, %K ⁻¹	Источник
$30\text{PbF}_2-20\text{GaF}_3-15\text{InF}_3-15\text{ZnF}_2-(20-x)\text{CaF}_2-x\text{NdF}_3^*$	1 mol%	2.5	13
$85\text{TeO}_2-10\text{PbF}_2-(5-x)\text{AlF}_3-x\text{NdF}_3$	0.01 mol% 2.5 mol%	1.67 1.57	24*
$\text{RE}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$	2.5 mol%	1.65	25*
$\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$	1.3 mol% 0.85 mol%	1.73 1.78	Данная работа

Примечание. Образцы, исследованные в работах, представляли собой стекла [13,24] или стеклокерамики [25].

АЛЭ более выражены для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ по сравнению с $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$, что может быть связано с более высокой концентрацией неодима в кристалле молибдата кальция. Так, несмотря на частичное тушение собственной люминесценции в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$, её относительная интенсивность при 80 К выше в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ чем в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$. Времена затухания АЛЭ уменьшаются, но кинетики по-прежнему описываются одной экспонентой в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$, в то время как в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ кинетика становится не моноэкспоненциальной. Наличие трех экспонент, вероятно, связано с более высокой вероятностью переноса энергии от матрицы на активаторные центры.

При внутрицентровом возбуждении кристаллов процессы переноса отсутствуют и температурные зависимости кинетик затухания ионов Nd^{3+} демонстрируют схожее поведение как в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$, так и в $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}$ (рис. 8). Из температурных зависимостей, измеренных для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при внутрицентровом возбуждении ионов Nd^{3+} (рис. 5, a, b), было рассчитано значение энергетического интервала между состояниями ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$. Соотношение интенсивностей было аппроксимировано с использованием формулы [13]:

$$\text{FIR} = A + B \exp(-dE/kT), \quad (2)$$

где FIR — отношение интенсивностей переходов, A, B — постоянные, dE — энергетический интервал между барицентрами уровней ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4F_{5/2}$, k — постоянная Больцмана, T — температура. Результаты аппроксимации представлены на рис. 9 для $A = 0$ и $B = 40$ (41) для $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ($\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$), рассчитанные значения dE составили $138.6 \pm 0.1 \text{ meV}$ для $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $124.4 \pm 0.1 \text{ meV}$ для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

На основе полученных значений dE был произведен расчет относительной температурной чувствительности S_R для $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (рис. 10) по формуле [20]:

$$S_R = dE/kT^2 \cdot 100\%. \quad (3)$$

Значения относительной температурной чувствительности составили 1.78%/К при 288 К для $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и 1.73%/К при 288 К для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, что соответствует типичным значениям относительной температурной

чувствительности, рассчитанной на основе данных переходов в ряде других соединений (см. таблицу).

Отметим, что в области температур ниже 250 К отношение интенсивностей переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ стремится к нулю из-за низкой интенсивности перехода ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, что делает невозможным определение температуры описанным способом. При этом, в области температур ниже 300 К существенно изменяются значения времен затухания свечения АЛЭ (в области 120–300 К для CaMoO_4 и 80–220 К для SrMoO_4). Известно, что одним из методов определения температуры в бесконтактных люминесцентных термометрах является измерение кинетики затухания [20]. Таким образом, используя комбинацию двух подходов можно существенно расширить температурный диапазон измерений для бесконтактных люминесцентных датчиков температуры на основе $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

5. Заключение

Проведены исследования влияния температуры на люминесцентные свойства молибдатов кальция и стронция, как беспримесных, так и активированных ионами Nd^{3+} в температурном диапазоне 80–500 К. На основе анализа спектральной зависимости кинетик затухания сделан вывод, что полоса люминесценции, наблюдающаяся при 550 nm для CaMoO_4 и 525 nm для SrMoO_4 является элементарной и обусловлена только одним типом центров свечения, а именно экситонами, автолокализованными на MoO_4 -комплексах. Показано, что с увеличением температуры происходит уменьшение времени затухания экситонной люминесценции, связанное с эффектом температурного тушения.

При активации кристаллов ионами Nd^{3+} профиль полосы экситонной люминесценции модулируется узкими провалами, связанными с перепоглощением излучения примесными ионами. Также в спектрах люминесценции наблюдаются узкие полосы в областях 790–840 и 860–930 nm, связанные с внутрицентровыми переходами ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в ионах Nd^{3+} .

Для кристаллов $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ изучены процессы переноса энергии от матрицы к активатору. Показано, что их результатом являются уменьшение

энергии активации температурного тушения экситонного свечения, сопровождающееся небольшим ростом интенсивности примесного свечения для $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, а также ускорение времени затухания экситонной люминесценции, при этом в случае молибдата кальция кинетика перестает быть одноэкспоненциальной.

Показано, что температура влияет на интенсивность переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ из-за перераспределения заселенности возбужденных уровней происходит увеличение интенсивности переходов с уровня ${}^4F_{5/2}$ и уменьшение — с уровня ${}^4F_{3/2}$. По соотношению интенсивностей этих переходов определены значения относительной температурной чувствительности $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, которые составили 1.73 и 1.78%/К соответственно.

Сделано предположение о возможности создания бесконтактного люминесцентного датчика температур с расширенным рабочим диапазоном на основе комбинирования методов измерения температуры по значениям времен затухания экситонной люминесценции и относительной интенсивности внутрицентровых переходов в активаторе в $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Финансирование работы

Ф.Д. Федюнин выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики „Базис“ за материальную поддержку при выполнении данной работы. Д.А. Спасский выражает благодарность Эстонскому исследовательскому совету (проект PUT PRG111) за финансовую поддержку.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Kim, I.R. Pandey, A. Khan, J.-K. Son, M.H. Lee, Y. Kim. *Cryst. Res. Technol.* **1900079** (2019).
- [2] C.C. Mardare, D. Tanasic, A. Rathner, N. Muller, A.W. Hassel. *Phys. Status Solidi A* **213**, 1471 (2016).
- [3] L.D.S. Alencar, A. Mesquita, C.A.C. Feitosa, R. Balzer, L.F.D. Probst, D.C. Batalha, M.G. Rosmaninho, H.V. Fajardo, M.I.B. Bernardi. *Ceram. Int.* **43**, 4462 (2017).
- [4] J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Zh. Li, J. Li, X. Fu. *Appl. Catal. B* **91**, 135 (2009).
- [5] G.A. Coquin, D.A. Pinnow, A.W. Warner. *J. Appl. Phys.* **42**, 2162 (1971).
- [6] M. Frank, S.N. Smetanin, M. Jelínek, D. Vyhliđal, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovstov, K.A. Gubina, V.E. Shukshin, P.G. Zverev, V. Kubecek. *Crystals* **12**, 148 (2022).
- [7] V.A. Morozov, S.M. Posokhova, D.V. Deyneko, A.A. Savina, A.V. Morozov, O.A. Tyablikov, B.S. Redkin, D.A. Spassky, J. Hadermann, B.I. Lazoryak. *CrystEngComm* **21**, 6460 (2019).
- [8] Md.M. Haque, H.-I. Lee, D.-K. Kim. *J. All. Comp.* **481**, 792 (2009).
- [9] A.A. Kaminskii. *Laser Photon.* **1**, 93 (2007).
- [10] Sk. Khaja Hussain, Yongbin Hua, Jae Su Yu. *AAPPS Bull.* **30**, 26 (2020).
- [11] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, J. Drabik, K. Trejgis, W. Strek. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 7343 (2017).
- [12] M.D. Chambers, D.R. Clarke. *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 325 (2009).
- [13] Luiz A.O. Nunes, Adelmo S. Souza, Luís D. Carlos, Oscar L. Malta. *Opt. Mater.* **63**, 42 (2017).
- [14] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek, M. Samoc. *Nanoscale* **4**, 22, 6959 (2012).
- [15] Е.Г. Реут. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 2032 (1985).
- [16] Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Л.Ю. Березовская, Л.И. Ивлева, И.С. Воронина. *Оптика и спектроскопия* **106**, 4, 622 (2009).
- [17] V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, M. Uchida. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 7209 (2005).
- [18] Y. Zhang, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams. *Phys. Rev. B* **57**, 12738 (1998).
- [19] B. Elouadi, R.C. Powell, S.L. Holt. *J. Solid State Chem.* **69**, 369 (1987).
- [20] M.D. Dramićanin. *J. Appl. Phys.* **128**, 040902 (2020).
- [21] Ф.Д. Федюнин, Д.А. Спасский. *ФТТ* **62**, 8, 1179 (2020).
- [22] R.W. Gurney, N.F. Mott. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 69 (1939).
- [23] V. Nagirnyi, D. Spassky, V. Laguta, M. Buryi, M. Kirm, S. Omelkov, I. Romet, I. Tupitsyna, P. Dorenbos. *J. Lumin.* **228**, 117609 (2020).
- [24] E.A. Lalla, S.F. León-Luis, V. Monteseguro, C. Pérez-Rodríguez, J.M. Cáceres, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza. *J. Lumin.* **166**, 209 (2015).
- [25] P. Haro-González I.R. Martín, L.L. Martín, Sergio F. León-Luis, C. Pérez-Rodríguez, V. Lavín. *Opt. Mater.* **33**, 742 (2011).

Редактор К.В. Емцев