

Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного молибдата европия

© А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черногловка, Московская обл., Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2005 г.)

Методами оптической спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведены исследования фазовых превращений аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при его отжиге при атмосферном давлении. Установлено, что сначала, при температурах $\sim 550^\circ\text{C}$, образуется метастабильная β -фаза, а переход в стабильную, равновесную α -фазу осуществляется при $T \geq 700^\circ\text{C}$. Впервые измерены спектральные характеристики α -фазы, которые существенно отличаются от аналогичных характеристик аморфного состояния и β -фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 04-02-17143, 04-02-97251, 05-02-08302-ОФИ_2) и Программы РАН „Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет“.

PACS: 64.60.Mu, 61.10.Nz, 78.55.Nx

1. Введение

Выполненные в работе [1] исследования спектральных характеристик молибдата европия в аморфном (а) и кристаллическом (с) состояниях позволили получить важную информацию об изменении электронных свойств $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ЕМО) при его аморфизации. Было установлено, что при переходе из кристаллического в аморфное состояние происходят смещение на $\sim 0.8\text{eV}$ в область меньших энергий красной границы фундаментального поглощения образца и радикальные изменения спектров люминесценции (СЛ) и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ). Отжиг аморфного образца ЕМО при 950°C в области стабильности кристаллической β -модификации приводит к полному восстановлению СЛ и СВЛ, что позволило связать наблюдаемую эволюцию спектральных характеристик с изменениями структурных состояний образца. Настоящая работа посвящена детальному исследованию эволюции спектральных и структурных характеристик при отжиге аморфного ЕМО в области промежуточных температур в диапазоне $450\text{--}950^\circ\text{C}$. Основная цель работы — выяснение особенностей формирования кристаллической структуры при рекристаллизации аморфной фазы. Варьируя длину волны излучения, нам удалось исследовать процесс образования кристаллической фазы как в объеме, так и на поверхности образца. Впервые измерены спектральные характеристики α -фазы молибдата европия (α -ЕМО) и на основании этих данных сделан вывод о том, что ближний порядок α -ЕМО и α -ЕМО также различны.

Как известно, Re^{3+} -ионы чувствительны к ближайшему окружению [2,3]. По изменению спектральных характеристик Re^{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 меток позволяет получать информацию о самых начальных стадиях формирования новой периодической структуры, когда происходят изменения ближайшего окружения Re^{3+} -ионов.

Свечение редкоземельных ионов можно стимулировать как светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению Re^{3+} -центров, в области энергий, меньших красной границы фундаментального поглощения (E_r) образца, так и фотонами с энергией, большей ширины оптической щели (E_r), когда рождаются электронно-дырочные пары, которые рекомбинируя на редкоземельных ионах, вызывают внутрицентровую люминесценцию Re^{3+} -ионов. При этом свет с энергией $E > E_r$ поглощается приповерхностными слоями, а фотоны с $E < E_r$ 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. Эта уникальная возможность наблюдения за изменением ближнего порядка в различных областях образца позволит глубже понять механизм структурных перестроек при отжиге аморфного молибдата европия.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на кристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, выращенных из расплава по методу Чохральского. Молибдат европия имеет две равновесные структурные модификации: моноклинную α -фазу (пр. гр. $C2/c$), стабильную при $T < 881^\circ\text{C}$, и тетрагональную β -фазу (пр. гр. $P(-4)2_1m$), устойчивую при $T > 881^\circ\text{C}$. При выращивании из расплава (температура плавления ЕМО $T = 1144^\circ\text{C}$) растущий кристалл имеет β -струк-

туру. Вследствие низкой диффузионной подвижности металлических ионов и большого объемного эффекта (α -фаза на $\sim 25\%$ плотнее β -фазы) переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит крайне медленно. Поэтому при охлаждении β -фазы даже с невысокими скоростями эта фаза легко переохлаждается. В области метастабильности β -фазы при $T = 180^\circ\text{C}$ наблюдается подгрупповой переход в очень близкую по параметрам сегнетоэлектрическую орторомбическую β' -фазу (пр. гр. *Pba2*), сопровождаемый слабыми структурными изменениями [4,5]. Таким образом, если не были использованы специальные схемы охлаждения, то кристаллы ЕМО, выращенные из расплава, при комнатной температуре всегда находятся в метастабильной β' -фазе. Для перевода в аморфное состояние вырезанные из були образцы перетирались, отжигались при температуре 550°C , а затем выдерживались в течение 3–5 часов в камере высокого давления типа „тороид“ при давлении 9 ГПа и температуре 300 К. Такая обработка исходных поликристаллических образцов, имеющих структуру β' -фазы, приводит к их аморфизации [6–9]. Для исследования процесса изменения аморфного состояния, образцы подвергались ступенчатому отжигу на воздухе в интервале температур $450\text{--}950^\circ\text{C}$. Образец выдерживался в течение 6 часов при $T = 450^\circ\text{C}$ и охлаждался до комнатной температуры. После этого производились спектральные и рентгеноструктурные исследования. Затем этот же образец выдерживался при $T = 500^\circ\text{C}$ 6 часов, снова охлаждался для проведения экспериментов и т.д. Здесь следует заметить, что отжики образцов производились в области устойчивости β -фазы в исходном образце, а их исследование — в области β' -фазы. Поэтому везде далее (где это не будет специально оговорено) под β -фазой будет подразумеваться высокотемпературное состояние образца в процессе отжига, а под β' — экспериментально наблюдаемое состояние при комнатной температуре.

Для рентгеновских исследований использовался дифрактометр D500 (Siemens) с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Спектральные исследования проводились на установке, состоящей из источника света (лампа ДКСШ-120), двух монохроматоров (МДР-4 и МДР-6), фотоумножителя (ФЭУ-106), системы регистрации сигнала и блока сканирования по длинам волн с использованием шаговых двигателей. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась при помощи монохроматора МДР-6, а монохроматор МДР-4 использовался для изучения свечения образца при возбуждении светом в области длин волн $275\text{--}500\text{ nm}$ ($4.51\text{--}2.48\text{ eV}$), а также для исследования спектров возбуждения люминесценции.

Спектры люминесценции изучались при возбуждении образца светом с $\lambda = 275, 330, 395$ и 466 nm . Эти длины волн выбирались из следующих соображений. Красная граница поглощения кристаллической β' -фазы (λ_c) и аморфного (λ_a) молибдата европия при 300 К находится при $\lambda_c \sim 312$ и $\lambda_a \sim 390\text{ nm}$ соответственно [1]. Будем принимать за величину λ_c длину волны,

при которой оптическая плотность (D) образца равна 2, ($J/J_0 = e^{-\alpha d} = 10^{-D}$), где J_0, J — интенсивности падающего и проходящего через образец света, α — коэффициент поглощения света, d — толщина образца. При $D = 2$ для используемых образцов толщиной 0.05 cm $\alpha = 100\text{ cm}^{-1}$. Красная граница поглощения α -фазы ЕМО, согласно оценке, сделанной в настоящей работе, находится при $\lambda_a \sim 350\text{ nm}$. Следовательно, глубина проникновения света (Δ) с $\lambda_1 = 275\text{ nm}$ ($\lambda_1 < \lambda_c, \lambda_a$ и λ_a) $\Delta_{275} \sim 10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{ cm}$ [1]. Поэтому при возбуждении люминесценции светом с $\lambda = \lambda_1$ мы получаем информацию о свечении приповерхностного слоя образца независимо от того, в каком структурном состоянии он находится. Свет с $\lambda > 325\text{ nm}$ слабо поглощается в β' -ЕМО, и при регистрации свечения, возбуждаемого фотонами с $\lambda_2 = 330\text{ nm}$, мы получаем информацию о свечении объема β' -фазы ЕМО. В то же время в α - и а-ЕМО свет с λ_2 поглощается в приповерхностных слоях образца, так как $\lambda_2 < \lambda_a$ и λ_c . Поскольку свет с $\lambda = 330\text{ nm}$ поглощается α -фазой и аморфным ЕМО, эти состояния будут эффективно проявляться в β' -ЕМО даже в том случае, если их содержание будет значительно ниже содержания β' -фазы в образце. Полосы $\lambda_3 = 395$ и $\lambda_4 = 466\text{ nm}$ являются наиболее интенсивными линиями резонансного возбуждения Eu^{3+} -ионов. Коэффициент поглощения света с λ_3 в а-ЕМО составляет $\alpha \sim 10^3\text{ cm}^{-1}$ [1], следовательно, глубина проникновения этих фотонов $\Delta_{395} \sim 10^{-3}\text{ cm}$. Для света с $\lambda_4 = 466\text{ nm}$ $\Delta_{466} \sim 5 \cdot 10^{-2}\text{ cm}$, что значительно больше, чем средний размер d_0 используемых нами микрообразцов, равный $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$.

Для β' -ЕМО глубины проникновения света с $\lambda = 395$ и 466 nm равны соответственно $\Delta_{395} \sim 4.3 \cdot 10^{-2}\text{ cm}$, $\Delta_{466} \sim 10^{-1}\text{ cm}$, что значительно больше d_0 . Поэтому свет с $\lambda = 395$ и 466 nm проходит через весь микрообразец. Таким образом, возбуждая образец светом с $\lambda = 275, 330, 395$ и 466 nm , можно получать информацию о спектральных характеристиках как приповерхностных слоев, так и объема исследуемых образцов.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры люминесценции. На рис. 1 представлены спектры люминесценции исходного поликристаллического образца (β' -фаза), аморфного образца и образцов, полученных после отжига а-ЕМО при разных температурах. Спектры люминесценции образца при возбуждении светом с $\lambda = 395$ и 466 nm совпадают, поэтому СЛ при $\lambda = 466\text{ nm}$ на рис. 1 не приводятся. Как видно из рис. 1, спектры люминесценции поликристаллического и аморфного образцов практически не зависят от энергии квантов света, стимулирующих свечение. После отжига а-ЕМО при температурах $550, 700$ и 950°C спектры люминесценции также практически не зависят от длины волны возбуждающего света. После отжига а-ЕМО при температурах 550 и 950°C спектры

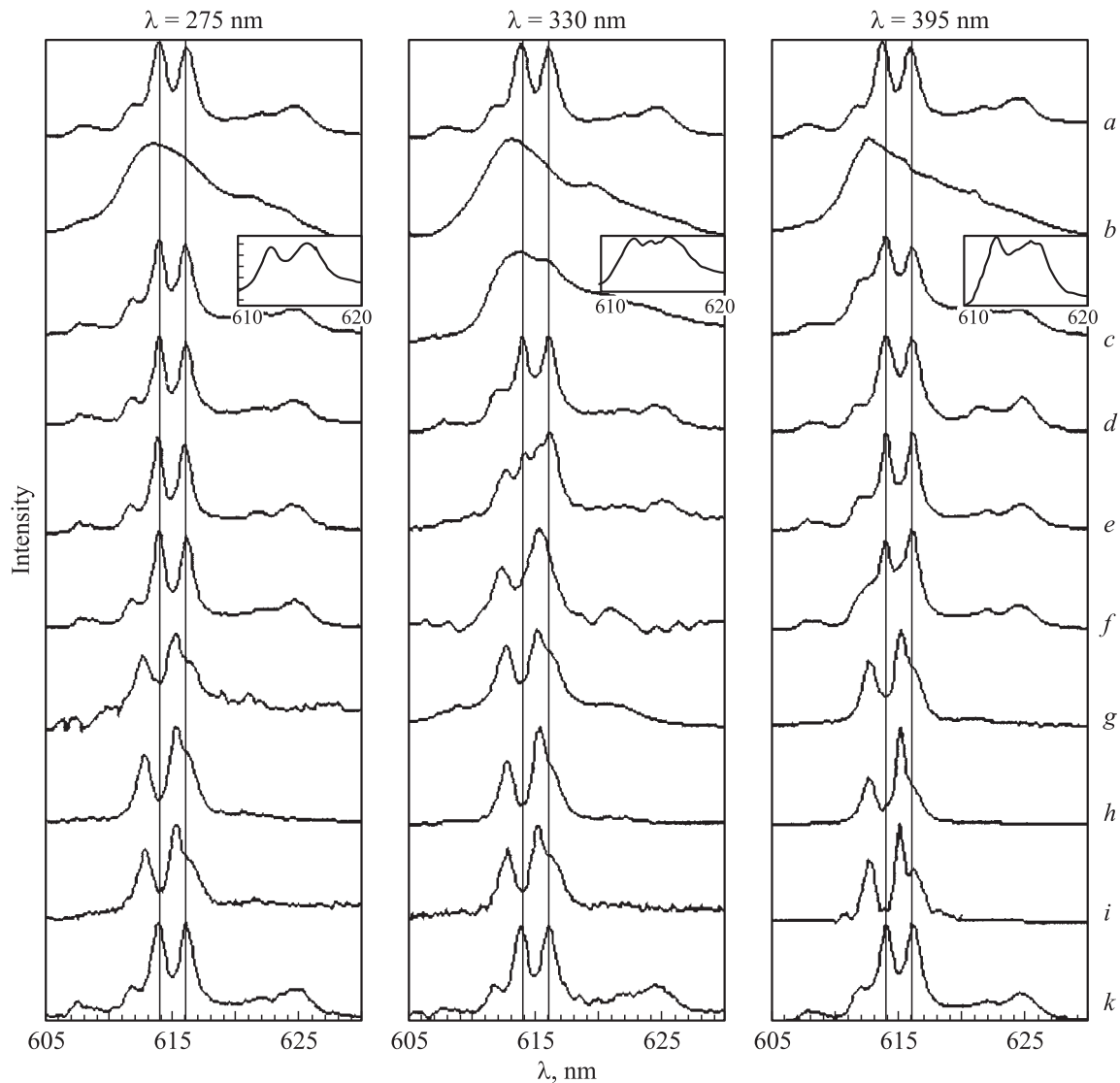


Рис. 1. Спектры люминесценции различных модификаций молибдата европия при возбуждении светом с $\lambda = 275, 330, 395$ nm, $T = 300$ K. *a* — исходный микрокристаллический образец, *b* — аморфный образец. α -ЕМО после отжига при различных температурах $^{\circ}\text{C}$: *c* — 500, *d* — 550, *e* — 600, *f* — 650, *g* — 700, *h* — 750, *i* — 850, *k* — 950. На вставках (*c*) показаны спектры, возникающие после отжига некоторых образцов α -ЕМО при 500°C .

люминесценции совпадают со СЛ исходного поликристаллического образца (β' -фазы). После отжига α -ЕМО при 550°C в некоторых образцах при возбуждении светом с $\lambda = 330$ nm кроме характерных для β' -фазы ЕМО, полос с $\lambda_{\text{max}} = 612.0, 614.0$ и 616.2 nm наблюдаются очень слабые полосы с $\lambda_{\text{max}} = 612.8$ и 615.1 nm. При возбуждении этих образцов светом с $\lambda = 275, 395$ и 466 nm наблюдаются только полосы, характерные для β' -ЕМО.

Отжиг α -ЕМО при 700°C приводит к существенному изменению спектра люминесценции образца. Основные максимумы люминесценции в исследованной нами области спектра в этом образце наблюдаются при $612.8, 615.1$ и 616.1 nm. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, α -ЕМО после отжига при температурах 550 и 950°C имеет структуру исходного поликристал-

лического образца (β' -фазы) (рис. 2). После отжига образца α -ЕМО при 700°C все дифракционные линии соответствуют α -фазе ЕМО (рис. 2). Следовательно, в спектре люминесценции α -ЕМО в интервале длин волн 605 – 630 nm наиболее интенсивными являются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 612.8, 615.1$ и 616.1 nm, полуширины которых равны соответственно $\theta = 0.9, 1.0$ и 0.5 nm. Отметим, что в спектрах люминесценции α -ЕМО в указанной выше спектральной области кроме этих трех полос наблюдается также очень слабая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 620.9$ nm и не проявляются характерные для β' -ЕМО полосы с $\lambda_{\text{max}} = 608, 609, 622.3$ и 625 nm (рис. 1). Основные полосы свечения α - и β' -ЕМО и соответствующие им электронные переходы приведены в табл. 1. Идентификация электронных переходов осуществлялась на основании данных, приведенных в работах [2,10–12].

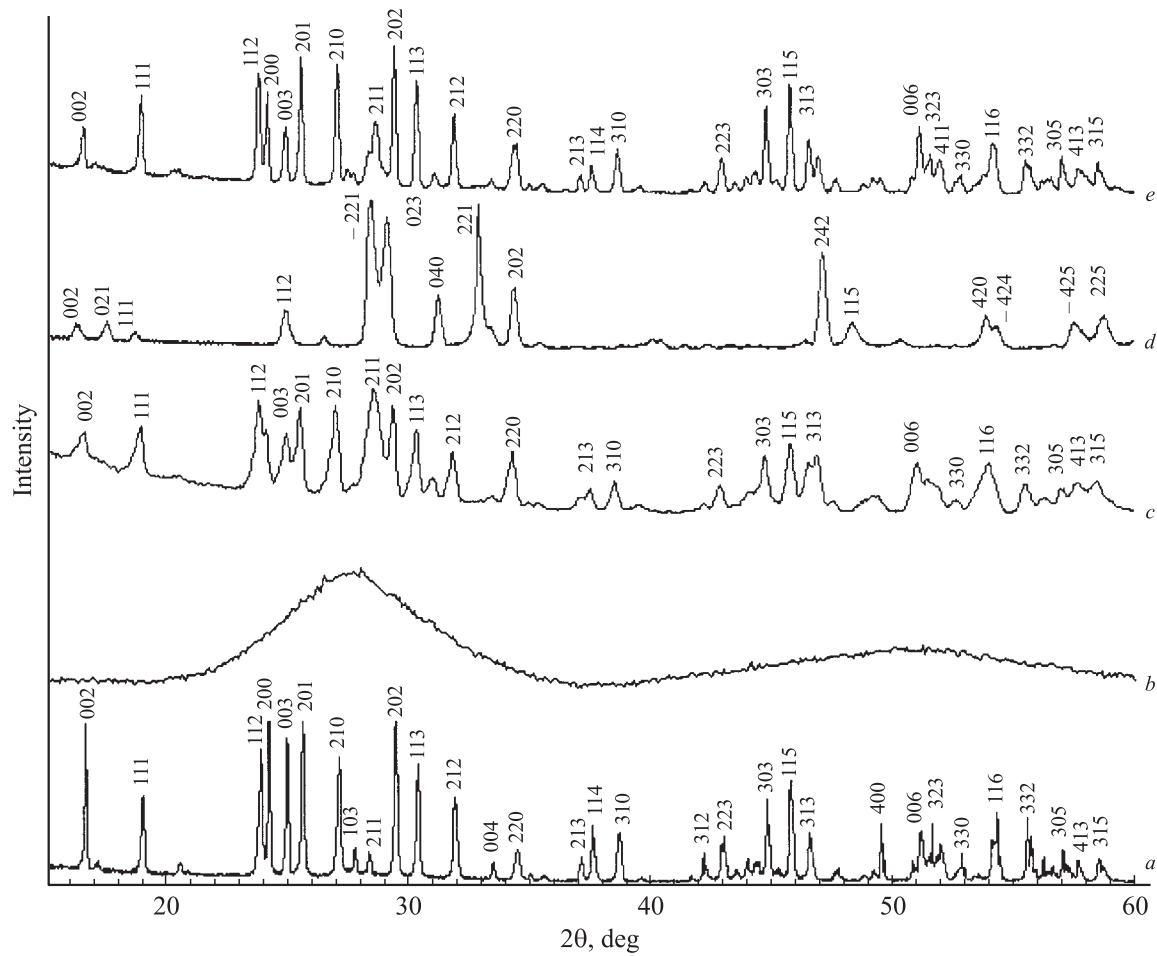


Рис. 2. Дифрактограммы различных структурных модификаций молибдата европия. *a* — исходный микрокристаллический образец, *b* — аморфный образец, *a*-ЕМО после отжига при различных температурах °С: *c* — 550, *d* — 700, *e* — 950.

Таким образом, мы располагаем тремя типами реперных спектров для ионов Eu^{3+} , имеющих различное локальное окружение: соответствующее β' -фазе ($\lambda_{\text{max}} = 612.0, 614.0$ и 616.2 nm , $\theta = 0.8, 0.7$ и 0.7 nm), α -фазе ($\lambda_{\text{max}} = 612.8, 615.1$ и 616.1 nm , $\theta = 0.9, 1.0$ и 0.5 nm) и аморфной модификации — широкая асимметричная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 613.5 \text{ nm}$ и полушириной $\theta = 9 \text{ nm}$.

Несмотря на то что для всех исследованных образцов после отжига а-ЕМО при 550, 700 и 950°С спектры люминесценции практически совпадают при всех ис-

пользуемых нами длинах волн возбуждающего света, при промежуточных температурах отжига спектральные характеристики в различных образцах могут отличаться. Например, после отжига а-ЕМО при 500°С в большинстве образцов спектры люминесценции в значительной степени соответствуют β' -ЕМО (рис. 1, *c*). В этих образцах ближний порядок, соответствующий β' -фазе, возникает одновременно как на поверхности, так и в объеме образца, о чем свидетельствует совпадение спектров люминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 275, 395$ и 466 nm . Однако при возбуждении свечения светом с $\lambda = 330 \text{ nm}$ в объеме образца проявляется α -фаза ЕМО. В некоторых образцах после отжига а-ЕМО при 500°С на поверхности и в объеме ближайшее окружение одной части ионов Eu^{3+} имеет структуру, соответствующую β' -ЕМО, другой — α -ЕМО (вставки на рис. 1, *c*). Последующий отжиг а-ЕМО при $T > 550^\circ\text{C}$ приводит к постепенному формированию спектра люминесценции, характерного для α -фазы ЕМО. При $T = 600^\circ\text{C}$ в СЛ, стимулированном светом с $\lambda = 330 \text{ nm}$, начинают появляться полосы, соответствующие α -ЕМО; при $T = 650^\circ\text{C}$ свечение, характерное для α -ЕМО, является доминирующим. В то же время после отжига а-ЕМО при

Таблица 1. Основные максимумы спектров люминесценции различных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при возбуждении светом с $\lambda = 275, 330$ и 395 nm и соответствующие им электронные переходы

Структура	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$						
β' -фаза	608	609	612	614	616.2	622.3	625
α -фаза	610.9		612.8	615.1	616.2	620.9	
Аморфный образец	613.5						
Электронный переход	$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$		$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$				

Таблица 2. Основные максимумы полос в СВЛ и соответствующие им электронные переходы для β' -фазы ($\lambda_{\max} = 614$ nm), α -фазы ($\lambda_{\max} = 615.1$ nm) и а-ЕМО ($\lambda_{\max} = 613.5$ nm)

Структура	λ , nm						
	320	362.8	377.1	382.5	395	416.5	466, 466.5
β -фаза							
α -фаза		362.8	377.1	382.5	395	416.5	466
Аморфный образец					395	416.5	466
Электронный переход	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$

$T = 600$ и 650°C спектры люминесценции, возбуждаемые светом с $\lambda = 275, 395$ и 466 nm, содержат полосы, характерные для β' -фазы ЕМО. Окончательное формирование α -фазы в образце происходит после отжига а-ЕМО при температуре 700°C . После отжига а-ЕМО при 850°C в спектре люминесценции в некоторых образцах при доминирующем присутствии линий α -фазы ЕМО наблюдаются очень слабые линии, характерные для β' -ЕМО при всех используемых в работе длинах волн возбуждения свечения. Спектр люминесценции а-ЕМО после отжига при 950°C совпадает со СЛ β' -фазы при возбуждении приповерхностного слоя и объема образца. При этом, как и при отжиге а-ЕМО при 550°C , восстанавливаются не только основные полосы свечения с $\lambda_{\max} = 612.0, 614.0$ и 616.2 nm, но и слабые полосы с $\lambda_{\max} = 608, 609$ и 625 nm.

Таким образом, отжиг аморфного молибдата европия при 550 и 950°C приводит к возникновению свечения, характерного для β' -фазы, при этом восстанавливаются не только самые интенсивные, основные, но и слабые полосы свечения, а также соотношения между интенсивностями всех полос с СЛ (рис. 1, *a, d, k*). Отжиг а-ЕМО при 700 – 850°C приводит к возникновению свечения, характерного для α -фазы ЕМО.

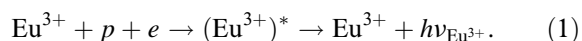
3.2. Спектры возбуждения люминесценции. Амorfизация молибдата европия приводит к радикальным изменениям СВЛ основных полос свечения ЕМО [1] (рис. 3, *a, b*): исчезают все резонансные линии вплоть до $\lambda = 395$ nm, не наблюдается провал в области длин волн 330 – 360 nm — нерезонансная составляющая (НС) СВЛ в а-ЕМО наблюдается вплоть до $\lambda \sim 392$ nm; исчезает тонкая структура линий 400 и 466 nm (вместо двух линий 466 и 466.5 nm наблюдается только одна — 466 nm).

Отжиг а-ЕМО при 500°C (рис. 3, *c*) приводит к восстановлению всех резонансных полос в СВЛ, однако, как и в а-ЕМО, провал в области длин волн 330 – 360 nm отсутствует. Практически полное восстановление СВЛ наблюдается после отжига а-ЕМО при $550, 600$ и 650°C (рис. 3, *d, e, f*). При этом восстанавливается тонкая структура линии 400 nm и появляются две линии 466 и 466.5 nm, вновь возникает провал в области длин волн 330 – 360 nm. В некоторых образцах интенсивность свечения при возбуждении светом с $\lambda = 330$ – 360 nm, хотя и значительно меньше, чем при $\lambda = 275$ nm, но не нулевая, как для β' -ЕМО (рис. 3, *a*). Таким образом, отжиг а-ЕМО при 550°C восстанавливает β' -фазу

молибдата европия, которая преобладает также после отжигов при температурах 600 и 650°C . В спектре возбуждения люминесценции α -фазы ЕМО, образующейся в результате отжига образца при 700°C (рис. 3, *g*), наблюдаются все резонансные полосы, кроме полос с $\lambda < 360$ nm и полосы с $\lambda = 466.5$ nm, и сохраняется тонкая структура линии 400 nm. Исчезает провал в области длин волн 330 – 360 nm, при этом нерезонансная составляющая СВЛ имеет меньшую интенсивность, чем в аморфном ЕМО. Дальнейший отжиг ЕМО при 750 и 850°C (рис. 3, *h, i*) незначительно изменяет спектр возбуждения люминесценции. Заметное изменение СВЛ наблюдается в результате перехода α -фазы в β' -фазу в процессе отжига образца при температурах 900 и 950°C . В СВЛ восстанавливается провал при 330 – 360 nm, вновь появляется тонкая структура линии 400 nm (при 900°C), а затем восстанавливаются две линии (466 и 466.5 nm) при 950°C .

Спектр возбуждения основных полос люминесценции α -фазы ЕМО — ($\lambda_{\max} = 612.8$ и 615.1 nm) (рис. 3, *g, h, i*), так же как и спектры возбуждения люминесценции β' -фазы и аморфной фазы, можно представить в виде суперпозиции двух составляющих: резонансной и нерезонансной [1]. В спектральной области 350 – 500 nm резонансная часть СВЛ α -ЕМО содержит те же полосы, что и СВЛ β' -фазы молибдата европия. В то же время отсутствуют коротковолновые полосы с $\lambda = 320$ и 326 nm. Кроме того, не проявляется тонкая структура полос 466 и 400 nm. Положения основных полос, наблюдающихся в спектре возбуждения люминесценции с $\lambda_{\max} = 615.1$ и 614.0 nm соответственно для α - и β' -модификаций ЕМО, и описывающие их электронные переходы представлены в табл. 2. Как и в табл. 1, идентификация электронных переходов осуществлялась на основании данных работ [2, 10–12].

Как показано в работе [1], красная граница НС СВЛ (E_r) совпадает с красной границей поглощения образца. Поэтому освещение α -ЕМО светом с энергией ($h\nu$), большей E_r , приводит к рождению электронно-дырочных пар, рекомбинация которых на ионах Eu^{3+} возбуждает внутрицентровую люминесценцию Eu^{3+} . Этот процесс описывается следующей схемой [13, 14]:



При $h\nu < E_r$ электронно-дырочные пары не рождаются и свечение отсутствует. Именно поэтому наблюдается провал в спектре возбуждения люминесценции β' -ЕМО

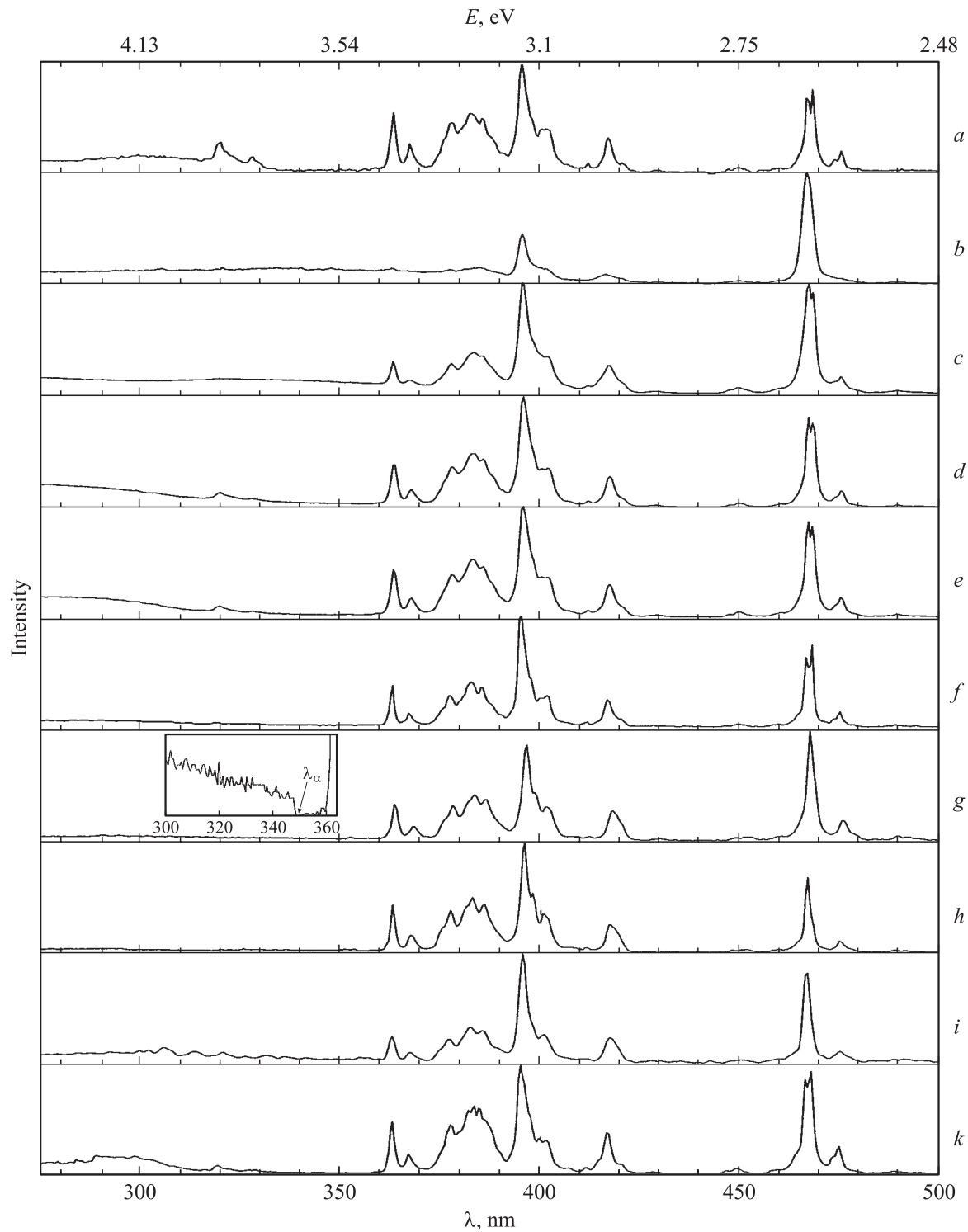


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции различных структурных модификаций молибдата европия. Обозначения те же, что на рис. 1. На вставке (g) представлен участок СВЛ, масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз, стрелкой указан длинноволновый край нерезонансной составляющей СВЛ α -фазы.

при длинах волн $\lambda > 330$ nm. Возникновение свечения в спектрах β' -ЕМО при $\lambda > 360$ nm обусловлено резонансной составляющей СВЛ.

Прямое определение красной границы поглощения по спектрам поглощения α -ЕМО, к сожалению, выполнить

невозможно, так как образец α -ЕМО, получаемый из непрозрачного аморфного образца, также непрозрачен. По спектрам возбуждения люминесценции α -фазы ЕМО сложно точно определить красную границу (E_r) нерезонансного возбуждения свечения Eu^{3+} -ионов, однако

оценку E_T для α -ЕМО можно сделать на основании следующих экспериментальных данных.

1) Отсутствие в СВЛ α -ЕМО резонансных коротковолновых полос с $\lambda_c = 320$ и 326 nm свидетельствует о том, что свет с λ_c 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 (1). Следовательно, красная граница нерезонансной составляющей СВЛ α -ЕМО лежит при меньших энергиях, $\lambda_\alpha > 326$ nm.

2) После отжига аморфного образца при 600°C в спектре люминесценции, стимулированном светом с $\lambda = 330$ nm (рис. 1, *e*), содержатся линии, соответствующие α -фазе ЕМО. Аналогичный спектр в этом образце наблюдается и при возбуждении светом с $\lambda = 350$ nm. В то же время свет с $\lambda = 275$ и 395 nm приводит к возникновению свечения, соответствующего β' -фазе. Поэтому свет с $\lambda = 330$ и 350 nm избирательно проявляет области, занимаемые α -фазой. Поскольку в этой области спектра нет резонансных полос возбуждения Eu^{3+} -ионов (в спектре возбуждения люминесценции β' -ЕМО в области длин волн 330 – 360 nm свечение практически не возбуждается), скорее всего, свет с $\lambda = 330$ и 350 nm поглощается в α -ЕМО.

3) В спектре возбуждения люминесценции (рис. 3, *g, h, i*) ни одна из резонансных линий с $\lambda > 355$ nm не ослабляется в α -ЕМО, ибо соотношения между интенсивностями линий 362.8 , 377.1 , 382.5 , 395.0 , 416.5 , 466.0 и 466.5 nm (3.42 , 3.29 , 3.24 , 3.14 , 2.98 , 2.66 и 2.58 eV) в α -ЕМО (рис. 3, *g, h, i*) и в β' -фазе (рис. 3, *a, d, k*) примерно одинаковы. Эти полосы лежат в области прозрачности β' -ЕМО при $h\nu < E_T$ [1]. Однако, если бы в α -фазе E_T было бы меньше 3.42 eV (362.8 nm), то все полосы, для которых $h\nu > E_T$, должны были бы поглощаться, как это происходит в аморфном ЕМО. Напомним, что в аморфном образце $E_T = 3.16$ eV (392 nm) и полосы с $\lambda < 392$ nm не наблюдаются в СВЛ, а полоса с $\lambda = 395$ nm имеет значительно меньшую интенсивность (рис. 3, *b*).

4) Как видно из рис. 3, *g* (вставка), нерезонансная составляющая СВЛ резко уменьшается при $\lambda \sim 350$ nm.

Из приведенных выше данных следует, что красная граница поглощения α -фазы молибдата европия находится при $\lambda_\alpha \sim 350$ nm, $E_T \sim 3.54$ eV.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

На основании изложенных выше экспериментальных данных следует важный, на наш взгляд, вывод: если спектры люминесценции во всем образце — на поверхности и в объеме — одинаковы, т.е. ближний порядок вблизи Eu^{3+} -ионов во всем образце один и тот же, образец является однофазным. Это подтверждается сравнительными экспериментальными исследованиями оптических и рентгеноструктурных характеристик. Для исходно-

го, микрокристаллического образца, а также α -ЕМО, отожженного при 550 , 950°C (рис. 1, *d, k*), при всех длинах волн возбуждения наблюдается свечение, соответствующее ближайшему окружению β' -фазы ЕМО. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что эти образцы имеют структуру β' -ЕМО (рис. 2). После отжига α -ЕМО при 700 , 750 и 850°C спектры люминесценции в объеме и на поверхности образца также совпадают, но эти спектры свечения радикально отличаются от СВЛ β' -фазы ЕМО. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, эти образцы также являются однофазными, но имеют уже структуру α -фазы.

Обратим внимание на интересную последовательность возникновения кристаллических фаз при отжиге исходного α -ЕМО. Отжиг при 550°C приводит к образованию β -модификации ЕМО, термодинамически стабильной выше 881°C . При последующем отжиге образца при 700°C возникает низкотемпературная α -фаза, термодинамически стабильная при температурах ниже 881°C . Последующие отжики при $T = 750$ и 850°C оставляют образец в состоянии α -фазы. Отжиг при $T > 881^\circ\text{C}$ переводит образец снова в β -фазу.

После отжига α -ЕМО при 500°C в исследованных образцах в большей или меньшей степени наблюдается присутствие линий, соответствующих α -фазе молибдата европия. В большей части образцов ближний порядок, соответствующий α -модификации, проявляется только при возбуждении светом с $\lambda = 330$ nm, который поглощается α -ЕМО. Однако дальнейший отжиг α -ЕМО при 550°C формирует у всех образцов β' -фазу молибдата европия.

Следовательно, несмотря на существование в образцах аморфного молибдата европия, отожженного при 500°C , ближнего порядка, соответствующего α - и β -модификациям ЕМО, дальнейший отжиг α -ЕМО при 550°C приводит к возникновению во всем образце высокотемпературной β -фазы. Возможно, при $T = 500^\circ\text{C}$ величина kT еще недостаточна для разрушения наследованной от аморфного ЕМО ближнего порядка и формирования низкотемпературной, более плотной, α -фазы.

Ранее отмечалось, что в некоторых образцах α -ЕМО, отожженных при 550°C (α -ЕМО–550), при возбуждении светом с $\lambda = 330$ nm проявляются очень слабые полосы, соответствующие кристаллической α -фазе. О наличии небольшого количества α -фазы в отожженном при 550°C образце свидетельствует также неполное восстановление провала в спектре возбуждения люминесценции этого образца, хотя в остальных компонентах, вплоть до наличия тонкой структуры линий 400 и 466 nm, СВЛ α -ЕМО–550 полностью совпадает со спектром возбуждения люминесценции исходного микрокристаллического образца.

Поскольку мы располагаем спектральными характеристиками α - и β' -модификаций молибдата европия, можно вновь вернуться к вопросу о ближнем порядке в α -ЕМО. Если бы ближний порядок α -ЕМО соответствовал α -ЕМО, то уширение полос из-за неоднородного

уширения привело бы к размытой кривой с максимумом при $\lambda \sim 613.9$ nm, что достаточно близко к максимуму СЛ а-ЕМО, который равен 613.5 nm. Однако спектр люминесценции а-ЕМО значительно уширен в области больших длин волн и, скорее всего, ближний порядок аморфного молибдата европия отличается от ближнего порядка, соответствующего α - и β' -фазам ЕМО. Эти данные свидетельствуют о том, что предполагаемый ранее сценарий аморфизации вследствие заторможенного полиморфного фазового перехода β - α не реализуется [6,7].

Остановимся более подробно на вопросе о том, в какой области образца происходит формирование β - и α -фаз при отжиге аморфного молибдата европия при разных температурах: β -фазы при $T = 550^\circ\text{C}$, α -фазы при $T = 700^\circ\text{C}$ и снова β -фазы при $T = 950^\circ\text{C}$. При стимуляции свечения светом с энергией, большей красной границы поглощения для всех, исследуемых в настоящей работе (α -, β' - и аморфной) модификаций ЕМО, спектр свечения отражает соотношение между этими фазами в приповерхностном слое (толщиной $\sim 0.1 \mu\text{m}$) образца. В этом случае свечение Eu^{3+} -ионов возникает в результате рекомбинации электронно-дырочных пар на ионах европия в соответствии с соотношением (1). При резонансном возбуждении Eu^{3+} -ионов в спектральной области прозрачности α -, β' - и аморфной фаз при $\lambda = 395$ nm, а более строго при 466 nm, спектральный состав свечения также соответствует соотношению между фазами молибдата европия, но уже в объеме образца. Свет с $\lambda = 395$ nm частично поглощается в аморфном образце, так как эта полоса находится вблизи красной границы поглощения а-ЕМО и, согласно [1], коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Глубина проникновения света с $\lambda = 395$ nm (ослабление в e раз) для а-ЕМО равна $\sim 10 \mu\text{m}$, что сравнимо с размерами микрокристаллов (10–20 μm), исследуемых в настоящей работе. Поэтому, как показали наши исследования, спектры люминесценции всех исследованных нами образцов при возбуждении светом с $\lambda = 395$ и 466 nm полностью совпадают. Интенсивность свечения образцов при резонансном возбуждении Eu^{3+} -ионов значительно (более чем на порядок) выше, чем при возбуждении светом с $\lambda = 275$ и 330 nm для всех исследованных в работе α -, β' - и а-структурных состояний молибдата европия. После отжига а-ЕМО при $T = 500^\circ\text{C}$ в ряде образцов одновременно и на поверхности ($\lambda = 275$ nm), и в объеме образца ($\lambda = 395$ nm) формируется ближний порядок, соответствующий β -фазе ЕМО. При этом в объеме остается небольшое количество аморфной и α -фазы (рис. 1, с). Другой сценарий развития событий наблюдается при зарождении α -фазы в β -ЕМО после отжига а-ЕМО при $T = 600^\circ\text{C}$. В этом случае на поверхности ($\lambda = 275$ nm) и в объеме ($\lambda = 395$ nm) сохраняется β -порядок вблизи Eu^{3+} -ионов, однако в спектре свечения, возбуждаемого светом $\lambda = 330$ nm, возникают линии, соответствующие α -фазе ЕМО. После отжига а-ЕМО при 650°C в спектре люминесценции, стимулированной светом с $\lambda = 330$ nm, наблюдаются только линии, соответствующие α -фазе

ЕМО, в то время как спектр свечения приповерхностного слоя ($\lambda = 275$ nm) все еще соответствует β -фазе молибдата европия, а СЛ при резонансном возбуждении ионов европия ($\lambda = 395$ nm) содержит преимущественно линии, соответствующие β -ЕМО, хотя и заметны слабые полосы α -фазы ЕМО. На основании приведенных данных можно предположить, что зарождение α -порядка при отжиге аморфного молибдата европия при 600, 650°C происходит, по-видимому, в объеме микрообразцов. Интенсивности свечения образца, отожженного при 600 и 650°C при возбуждении светом с $\lambda = 275$ и 330 nm, и образца после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ при $\lambda = 275$ nm сравнимы. Поэтому если бы зарождение α -фазы происходило на поверхности образца, в спектре люминесценции этих образцов при возбуждении светом с $\lambda = 275$ nm должны были бы неизбежно появляться полосы, соответствующие α -ЕМО. 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.

Как следует из приведенных в работе [1] электронно-микроскопических исследований, аморфный образец состоит из наноразмерных частиц, характерный размер которых составляет ~ 10 –15 nm. Зарождение α -фазы может происходить на границах, разделяющих эти частицы преимущественно в объеме микрообразца. После отжига а-ЕМО при $T = 850^\circ\text{C}$ зарождение β -фазы происходит во всем объеме образца и образец полностью переходит в β -фазу после отжига при $T = 950^\circ\text{C}$.

Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на следующую последовательность образования однофазных состояний при отжиге аморфного молибдата европия: аморфное состояние $\rightarrow (550^\circ\text{C})$ β -фаза (метастабильная при этих условиях) $\rightarrow (700^\circ\text{C})$ α -фаза (термодинамически стабильная при этих условиях) $\rightarrow (\sim 881^\circ\text{C})$ β -фаза (термодинамически стабильная вплоть до точки плавления).

При этом формирование β -структуры после отжига образца при $T = 500$ и 850°C начинается и на поверхности, и в объеме, тогда как кристаллизация α -фазы (при $T \geq 700^\circ\text{C}$) происходит преимущественно в объеме образца. Подобная последовательность перехода из метастабильного состояния в стабильную фазу через другую метастабильную фазу, как промежуточное состояние, известна в литературе под названием превращения по правилу ступеней Освальда.

Авторы благодарят И.И. Зверькову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синицын, И.М. Шмыгько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1, 48 (2006).
- [2] М.А. Ельяшевич. Спектры редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.

- [3] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Shmit'ko, N.V. Klassen, N.P. Kobelev, S.E. Derenso, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. A **537**, 149 (2005).
- [4] L.H. Brixner, J.R. Barkley, W. Jeitschki. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring. North-Holland Publishing Company (1979). 609 p.
- [5] S.E. Commins. Ferroelectrics **1**, 11 (1970).
- [6] L.H. Brixner. Mat. Res. Bull. **7**, 879 (1972).
- [7] A. Jayaraman, S.K. Sharma, Z. Wang, S.Y. Wang, L.C. Ming, M.H. Manghnani. J. Phys. Chem. Solids **54**, 3, 827 (1993).
- [8] Е.Г. Понятовский, В.В. Сеницын, Р.А. Диланян, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **61**, 3, 217 (1995).
- [9] V. Dmitriev, V. Sinitsyn, R. Dilanian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. J. Phys. Chem. Sol. **64**, 307 (2003).
- [10] М.И. Гайдук, В.Ф. Золина, Л.С. Гейгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [11] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher. J. Lumin., **69**, 203 (1996).
- [12] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. Optical Materials **20**, 13 (2002).
- [13] Физики и химия соединений A^2B^6 / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). 624 с.
- [14] А.М. Гуревич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высшая шк., М. (1982). 376 с.