

ВИРТУАЛЬНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА КАК МЕХАНИЗМ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА МЕЖДУ ТЕРМАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА ШЕЕЛИТА И ТИПА ФЕРГЮСОНИТА

Е. Г. Реут и А. И. Рыскин

В работе показано, что в кристаллах типа шеелита и типа фергюсонита для РЗ ионов с неустойчивой валентностью (Pr, Tb; Eu, Tm, Yb) распад возбуждения возможен через взаимодействие с состоянием переноса заряда (виртуальная перезарядка). Переход электрона с терма РЗ иона в состояние переноса заряда может осуществляться через туннелирование (Pr^{3+}), либо путем классического перескока электрона через барьер. В последнем случае процесс возможен только при повышении температуры (Eu, Tb). В соответствии с окислительно-восстановительными свойствами исследуемых кристаллов рассмотрены две возможные схемы перезарядки.

Безызлучательные переходы между термами редкоземельных (РЗ) ионов в большинстве работ рассматриваются на основе феноменологической теории [1] многофононных переходов, согласно которой вероятность процесса экспоненциально зависит от энергетического зазора, отделяющего данный уровень от ближайшего, расположенного ниже, при этом максимальный вклад в вероятность вносят самые высокочастотные колебания кристалла.

Другой механизм тушения люминесценции, обусловленный переносом заряда в возбужденном состоянии, изучен хорошо только для молекулярных систем [2]. Для РЗ ионов такой механизм почти не исследован, хотя известно, что они могут существовать в нескольких валентных состояниях. Обычно вероятность этого процесса при низких температурах мала и как механизм безызлучательного перехода он проявляется только при повышении температуры, когда становится возможным классический надбарьерный перенос заряда. Такая ситуация имеет место в окисульфидах лантана и иттрия, активированных Eu^{3+} [3]. Характерное отличие этого процесса от многофононных переходов состоит в том, что его вероятность зависит от окислительно-восстановительных условий среды и стабильности электронной конфигурации центра.

Данная работа посвящена исследованию влияния процессов переноса заряда на безызлучательные переходы и температурное тушение в кристаллах типа шеелита $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (Me^{II} -Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; Me^{VI} -Mo, W) и типа фергюсонита $\text{Me}^{\text{III}}\text{Me}^{\text{V}}\text{O}_4$ (Me^{III} -La, Y, Lu, Me^{V} -Nb, Ta), активированных РЗ ионами. Основное внимание уделено переходу ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ в ионе Pr^{3+} . Предварительно было показано, что люминесценция ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$, если таковая существует, может быть ответственна не более чем за несколько процентов люминесценции с 1D_2 . Для определения вероятности W рассматриваемого безызлучательного перехода измерялась относительная интенсивность I линий σ_p и σ_D (рис. 1).¹

$$I_{\sigma_p} = NA_{\sigma_p}\tau_p, \quad I_{\sigma_D} = NW\tau_p A_{\sigma_D}\tau_D^\alpha(T), \quad (1)$$

¹ Результаты спектроскопического исследования иона Pr^{3+} в кристаллах типа шеелита и типа фергюсонита изложены в работах [5].

где N — плотность возбуждения, A_{σ_i} — вероятность излучательных переходов, τ_i — время жизни, $\alpha(T) = 1/[1 + e^{\Delta/kT}]$ — множитель, учитывающий заселенность штарковского подуровня ${}^1\Gamma_1$ терма 1D_2 . Из (1) следует

$$W = \left(\frac{I_{\sigma_D}}{I_{\sigma_P}} \right) \left(\frac{A_{\sigma_P}}{A_{\sigma_D}} \right) \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{\alpha(T)}. \quad (2)$$

Все измерения проводились при $T = 77^\circ \text{ K}$. Отношение $A_{\sigma_P}/A_{\sigma_D} = v_{\sigma_P}^2/v_{\sigma_D}^2 \int \alpha_{\sigma_P}(v) dv / \int \alpha_{\sigma_D}(v) dv$ [4] определялось по спектрам поглощения, $I_{\sigma_P}/I_{\sigma_D}$ — по спектрам люминесценции² на установке прокалиброванной с помощью ленточной лампы с $T_{\text{лв}} = 2500^\circ \text{ K}$. Измерения кинетики были выполнены с лампой ИСШ-100-3 с длительностью импульса 1 мсек.

На рис. 2 представлены полученные значения W в зависимости от параметра a элементарной ячейки исследуемых кристаллов.³ Вероятность безызлучательного перехода различается более чем на два порядка, особенно круто меняясь в области малых параметров. Зависимость немонотонна: имеются выбо-

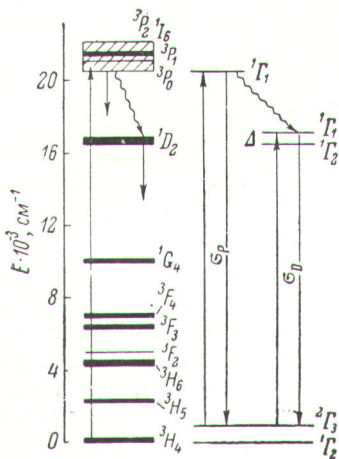


Рис. 1. Схема термов иона Pr^{3+} и исследуемые переходы.

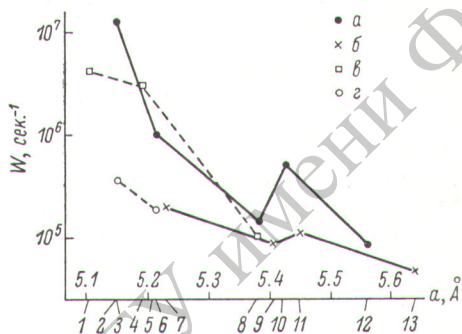


Рис. 2. Вероятность безызлучательного перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ в ионе Pr^{3+} в кристаллах типа шеелита и типа фергюсонита.

сы для соединений свинца. При малых значениях a вероятность безызлучательного перехода для молибдатов и ниобатов значительно больше, чем для вольфраматов и танталатов.

В работе [7] рассмотрены многофононные переходы между термами Er^{3+} и Ho^{3+} в молибдатах. Резкие изменения вероятности по ряду кристаллов, которые наблюдаются для перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$, не воспроизводятся ни для одного из изученных переходов в Er^{3+} и Ho^{3+} . Вероятность безызлучательного перехода ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} значительно меньше вероятности безызлучательного перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ в ионе Pr^{3+} , несмотря на то что энергия этих переходов одинакова.

В этой же работе обсуждаются все характеристики спектра колебаний кристаллов типа шеелита, которые могут быть существенны при рассмотрении многофононных переходов. В частности, приведены данные по температурному уширению линий комбинационного рассеяния на внутримолекулярных колебаниях и интенсивности поглощения на удвоенной частоте, на основании которых можно судить об изменении ангармонизма

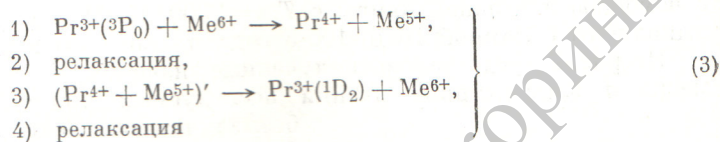
² Для исключения концентрационного тушения люминесценции с терма 1D_2 исследовались образцы с концентрацией Pr , равной 0.03%.

³ Отложенные по оси абсцисс значения (рис. 2) равны параметру a только для кристаллов типа шеелита. Для кристаллов типа фергюсонита приведено среднее значение двух параметров (b и c), соответствующих параметру a в решетке типа шеелита [6].

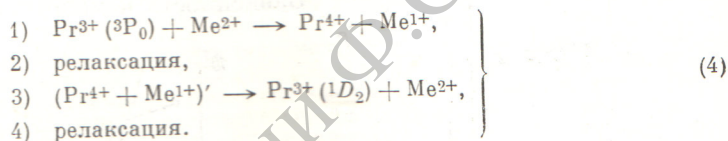
внутримолекулярных колебаний по ряду кристаллов. Представленная на рис. 2 зависимость не может быть сопоставлена с какими-либо свойствами спектра колебаний исследуемых кристаллов и поэтому не может быть объяснена многофононным процессом.

Учитывая склонность Pr к четырехвалентному состоянию, для безызлучательного перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ можно предложить механизм, который заключается в передаче электрона с уровня 3P_0 на один из ближайших ионов решетки, релаксации в промежуточном состоянии и возвращении электрона снова на ион Pr, но на уровень 1D_2 (рис. 3).

Для кристаллов типа шеелита можно предложить два варианта процесса: процесс с участием металла анионной группы



и процесс с участием катиона



В пользу первой модели говорит тот факт, что процессы $\text{Me}^{6+} + e \rightarrow \text{Me}^{5+}$ (W, Mo) идут спонтанно при выращивании кристаллов и центры Mo^{5+} и W^{5+} обнаружены в экспериментах по ЭПР [9]. Оптически эти центры обнаруживаются по появлению полос поглощения. Хотя концентрация этих центров зависит от условий приготовления образцов, тем не менее можно утверждать, что в среднем она убывает в ряду молибдатов (вольфраматов) от Ca к Ba. Как видно из табл. 1, перезарядка в пятивалентное состояние энергетически выгоднее для иона Mo^{6+} , чем для иона W^{6+} , что, по-видимому, объясняет большую вероятность безызлучательного перехода в молибдатах.

Таблица 1
Потенциалы ионизации свободных ионов [10]

$\text{Me}^+ - e \rightarrow \text{Me}^{2+}$		$\text{Me}^{2+} - e \rightarrow \text{Me}^{3+}$		$\text{Me}^{2+} - e \rightarrow \text{M}^{3+}$		$\text{Me}^{3+} - e \rightarrow \text{Me}^{6+}$		$\text{Me}^{4+} - e \rightarrow \text{Me}^{5+}$	
Cd	16.90	Cd	44.5	La	18.7	Mo	67	Nb	50
Ca	11.87	Ca	51.2	Y	20.5	W	61	Ta	45
Sr	11.03	Sr	43.6	Lu	19				
Pb	15.03	Pb	31.9						
Ba	10.00	Ba	37.0						

Для соединений Cd и Pb второй вариант более вероятен по двум причинам. Во-первых, в кристаллах CdMoO_4 и PbMoO_4 концентрация центров Mo^{5+} значительно меньше, чем в CaMoO_4 .⁵ Во-вторых, ионы Cd^{2+} и Pb^{2+}

⁴ Существование в кристаллах типа шеелита активированных Pr полос переноса заряда [8] подтверждает предлагаемый механизм.

⁵ По данным ЭПР, концентрация центров Mo^{5+} в CdMoO_4 и PbMoO_4 по крайней мере на два порядка меньше, чем в CaMoO_4 . Оптические исследования показали, что в PbMoO_4 центры окраски не образуются вообще, а в CdMoO_4 , хотя и имеются интенсивные полосы, но по своему положению, относительной интенсивности и поляризации они резко отличаются от полос в CaMoO_4 . По-видимому, в CdMoO_4 имеются другие центры окраски, не связанные с Mo^{5+} . Структура полос поглощения в CaMoO_4 и SrMoO_4 одинакова, но в SrMoO_4 их интенсивность значительно меньше.

легче остальных восстанавливаются до одновалентного состояния (табл. 1, $Me^+ - e \rightarrow Me^{2+}$).⁶

В кристаллах типа фергюсонита аналогичные процессы возможны с участием Nb^{5+} и Ta^{5+} . Большое сродство к электрону у иона Nb^{5+} по сравнению с Ta^{5+} может быть причиной различия вероятностей безызлучательного перехода в танталатах и ниобатах. Для этих кристаллов также нельзя полностью исключать перезарядку с участием катиона.

Следует конечно отметить, что потенциалы ионизации свободных ионов весьма приближенно характеризуют свойства этих ионов в кристаллах.

Все ионы, входящие в кристалл, сложным образом влияют на его окислительно-восстановительные свойства.

Малое время жизни промежуточного состояния с измененной валентностью ($t < 1$ мсек.), а также высокий квантовый выход люминесценции с уровня 1D_2 при возбуждении в по-

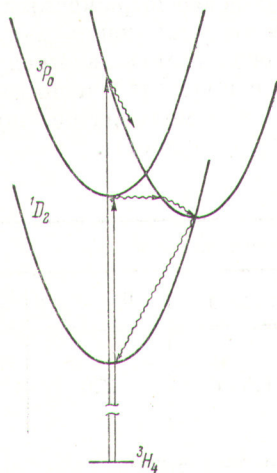


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая механизм виртуальной перезарядки для безызлучательного перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ в ионе Pr^{3+} .

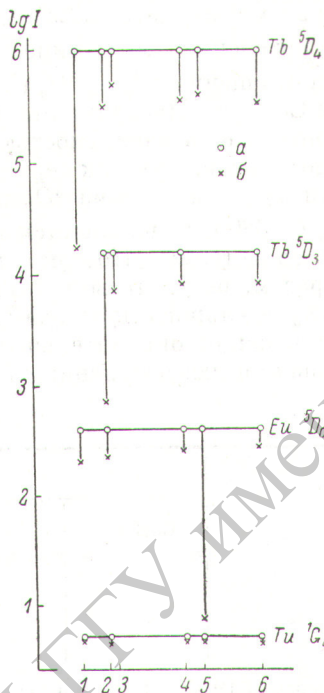


Рис. 4. Тушение люминесценции Tb^{3+} , Eu^{3+} , Tu^{3+} при переходе от $T=77^\circ K$ (а) к $T=293^\circ K$ (б).

Люминесценция с терма 5D_3 в $CdMoO_4$ и $PbMoO_4$ отсутствует уже при $T=77^\circ K$. Кристаллы: 1 — $CdMoO_4$, 2 — $CaMoO_4$, 3 — $CaWO_4$, 4 — $SrMoO_4$, 5 — $PbMoO_4$, 6 — $BaMoO_4$.

лосы ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J$ дает основание назвать рассматриваемый механизм виртуальной перезарядкой.

Отсутствие температурной зависимости вероятности в интервале 4—77° К, а также неизменность отношения интенсивностей свечения с уровнями 3P_0 и 1D_2 при возбуждении в разные термы мультиплета 3P_J свидетельствуют о том, что переход электрона с уровня 3P_0 в состояние переноса заряда осуществляется через туннелирование.

Было исследовано влияние виртуальной перезарядки на люминесценцию иона Tb^{3+} , который тоже легко окисляется до четырехвалентного состояния. В кристаллах типа шеелита, активированных Tb , наблюдается

⁶ Ион Pb^+ существует в стабильном состоянии в других кристаллах [11]. Обнаружить его в молибдате свинца трудно вследствие совпадения полос поглощения, характерных для этого иона, с фундаментальным поглощением основы. Восстановление свинца до нейтрального состояния наблюдается (по почернению образца) при выращивании $PbMoO_4$ в восстановительной атмосфере. Ион Cd^+ непосредственно не наблюдался. Имеются лишь косвенные факты, свидетельствующие о легкости восстановления иона Cd^{2+} в кристаллах [12].

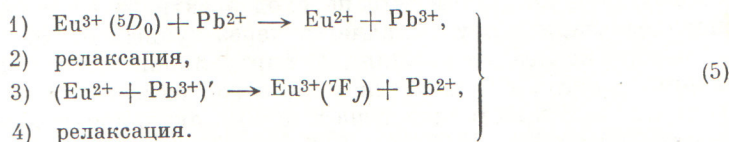
люминесценция с уровней 5D_3 и 5D_4 . В табл. 2 приведено отношение интенсивностей люминесценции при $T=77^\circ\text{K}$ в группах ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ ($\sim 4350 \text{ \AA}$) и ${}^5D_4 \rightarrow {}^2F_5$ ($\sim 5450 \text{ \AA}$) при возбуждении $\lambda=3800 \text{ \AA}$. Резкое отклонение для CdMoO_4 и PbMoO_4 , по-видимому, связано с наложением полосы переноса заряда 7 на полосу поглощения $\text{Tb}^{3+} {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, но может быть следствием передачи возбуждения от решетки иону Tb^{3+} , так как именно в этих кристаллах граница собственного поглощения сильно смещена в длинноволновую область [13]. Для исключения сенсбилизации было исследовано тушение люминесценции при переходе от $T=77^\circ\text{K}$ к $T=293^\circ\text{K}$. На рис. 4 для всех молибдатов и CaWO_4 приведено изменение ($T=77^\circ\text{K} \rightarrow T=293^\circ\text{K}$) интенсивности люминесценции с 5D_4 ($\sim 5450 \text{ \AA}$) при возбуждении в полосе поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ ($\lambda=4800 \text{ \AA}$). Наблюдается резкое отклонение для CdMoO_4 . Незначительные изменения для остальных кристаллов обусловлены слабой зависимостью от температуры вероятностей излучательных переходов. Так как терм 5D_3 выше, чем 5D_4 , температурное тушение люминесценции с терма 5D_3 при возбуждении в полосу поглощения ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ ($=3800 \text{ \AA}$) начинается в средах с менее выраженными окислительными свойствами. Поэтому имеет место отклонение для CaMoO_4 . Таким образом, результаты для Tb подтверждают модель, предложенную для безызлучательного перехода ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ в ионе Pr^{3+} , и последовательности в изменении окислительных свойств для молибдатов, полученные из исследования люминесценции Pr^{3+} и Tb^{3+} , одинаковы.

Т а б л и ц а 2

	Кристалл				
	CdMoO_4^*	CaMoO_4	PbMoO_4^*	BaMoO_4	CaWO_4
I_{4350}/I_{5450}	$< 2 \cdot 10^{-5}$	1.0	$< 1.5 \cdot 10^{-3}$	2.0	2.5

* В кристаллах CdMoO_4 и PbMoO_4 зарегистрировать люминесценцию с терма 5D_3 не удалось.

С целью выяснения восстановительных характеристик были исследованы молибдаты, активированные Eu^{3+} , Tu^{3+} , Yb^{3+} . В кристаллах типа шеелита с Eu наблюдается люминесценция в основном с терма 5D_0 . Измерения кинетики при $T=77^\circ\text{K}$ не обнаружили каких-либо изменений по ряду молибдатов. Было исследовано тушение ($T=77^\circ\text{K} \rightarrow T=293^\circ\text{K}$) люминесценции с 5D_0 при возбуждении в 5D_1 . Сильное тушение наблюдалось лишь для PbMoO_4 (рис. 4). Резкий выброс для этого кристалла связан с неустойчивостью валентности свинца. Кроме основной валентности 2 и валентности 1, существенной для виртуальной перезарядки в ионе Pr^{3+} , для свинца возможна валентность 3 [14]. Потенциал ионизации Pb^{2+} значительно меньше потенциалов для остальных катионов (табл. 1, $\text{Me}^{2+} - e \rightarrow \text{Me}^{3+}$). Для иона $\text{Eu}^{3+}({}^5D_0)$ в PbMoO_4 процесс тушения осуществляется по схеме



Люминесценция Tu и Yb температурному тушению не подвержена. По ряду молибдатов также не было обнаружено никаких изменений ни в относительной интенсивности, ни в кинетике.

⁷ При возбуждении в полосу переноса заряда заселяются в основном нижние состояния (рис. 3).

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о том, что виртуальная перезарядка трехвалентных РЗ ионов — достаточно распространенное явление. Этот механизм особенно эффективен в средах с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами для ионов с нестабильной валентностью при высоких энергиях возбуждения. Так как основная валентность РЗ ионов 3, для всех двухвалентных РЗ ионов перезарядка в возбужденном состоянии должна происходить очень эффективно. Сопоставление данных по люминесценции двухвалентных РЗ ионов [15] с окислительно-восстановительными свойствами соответствующих оснований [16] подтверждает высказанное предположение.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А. М. Морозову за полезные дискуссии, И. Н. Куркину за проведение экспериментов по ЭПР, В. Е. Карапетян и И. А. Песчанской за приготовление образцов.

Литература

- [1] H. W. Moos. *J. Luminescence*, **1**, 2, 106, 1970; D. L. Dexter. *Phys. Rev.*, **B1**, 2961, 1970.
- [2] R. F. Chen. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **60**, 598, 1968.
- [3] C. W. Struck, W. H. Fonger. *J. Luminescence*, **1**, 2, 456, 1970.
- [4] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. ФМ, М., 1953.
- [5] А. М. Морозов, Е. Г. Реут, А. И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **21**, 564, 1966; Н. А. Година, Е. Г. Реут, А. И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **26**, 865, 1969.
- [6] V. S. Stubican. *J. Am. Ceramic Soc.*, **47**, 55, 1964.
- [7] E. G. Reut, A. I. Ryskin. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **17**, 47, 1973.
- [8] Е. Г. Реут, А. И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **35**, 672, 1973.
- [9] G. H. Azerbaijani, A. Merlo. *Phys. Rev.*, **137A**, 489, 1965; G. H. Azerbaijani. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10**, 1131, 1965.
- [10] Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Изд. «Химия», М., 1965.
- [11] S. C. Jain, K. S. K. Sai. *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1760, 1971; J. P. Scott, J. H. Crawford. *Phys. Rev.*, **B4**, 639, 1971.
- [12] P. Weller. *Inorg. Chem.*, **4**, 1545, 1965; В. Я. Долгов, К. Н. Спиридонов, Л. Я. Марголис, О. В. Крылов. *ЖФХ*, **46**, 2478, 1972.
- [13] F. A. Kröger. *Some Aspects of the Luminescence of Solids*. Elsevier Publ. comp. Inc., 1948.
- [14] G. Born, A. Hofstaetter, A. Scharmann. *Phys. Lett.*, **A36**, 447, 1971; G. Born, A. Hofstaetter, A. Scharmann. *Zs. Phys.*, **245**, 333, 1971; G. Born, A. Hofstaetter, A. Scharmann. *Zs. Phys.*, **248**, 7, 1971.
- [15] П. П. Феофилов. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **26**, 435, 1962; П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, **1**, 992, 1956.
- [16] В. А. Архангельская, М. Н. Киселева, В. М. Шрайбер. *ФТТ*, **11**, 869, 1969.

Поступило в Редакцию 4 октября 1972 г.