

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ Nd^{+3} В $SnCl_4-POCl_3$

М. Н. Толстой, Е. И. Любимов и И. М. Батяев

Разными способами синтезированы растворы Nd^{+3} в $SnCl_4-POCl_3$. Исследованы спектроскопические характеристики растворов в области 0.4—2.5 мкм в спектрах поглощения и 0.8—2.0 мкм в спектрах люминесценции. Обнаружена слабая зависимость спектральных свойств от соотношения компонентов раствора $SnCl_4 : POCl_3$. Исследованы спектры поглощения и люминесценции замороженных растворов при 77 и 4.2° К. Найдена зависимость относительной интенсивности и ширины линий в спектре люминесценции от режима замораживания. Полученные результаты интерпретированы на основе представления о существовании комплексных соединений неодима в исследуемом растворе. Сделан вывод о наличии нескольких типов центров свечения, связанных между собой безызлучательным взаимодействием.

В последнее время появилось несколько работ, в которых описаны исследования свойств новой лазерной среды — раствора Nd^{+3} в $SnCl_4-POCl_3$, [1-8].

Вместе с тем спектроскопические особенности Nd^{+3} в этой матрице исследованы недостаточно полно.

Нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции Nd^{+3} в $SnCl_4-POCl_3$ при различных температурах исследуемого вещества и вариациях условий синтеза и соотношения компонентов.

В работе использовалась окись неодима 1 сорта, прокаленная перед использованием при температуре 900—950° С. $POCl_3$ марки «Ч» очищали дистилляцией, отбирая среднюю фракцию с $t_{кип.} = 107-107.5^\circ$ С. $SnCl_4$ марки «Ч» очищали дистилляцией, отбирая фракцию с $t_{кип.} = 113-113.5^\circ$ С. Растворы $POCl_3$ с различным содержанием $SnCl_4$ приготавливались в сухом боксе объемной дозировкой компонентов. Содержание $SnCl_4$ в $POCl_3$ уточнялось последующим взвешиванием колб с растворами. В работе, как правило, использовались растворы с объемным соотношением $SnCl_4 : POCl_3 = 1 : 10$.

Растворы неодима в системе $SnCl_4-POCl_3$, предназначенные для спектроскопических исследований, приготавливались двумя методами. В одном случае соединения неодима растворялись в открытой системе, в другом случае — в сольвотермальных условиях при различных температурах.

В качестве исходных соединений неодима использовались: Nd_2O_3 , $Nd(OH)_3$, $NdCl_3$, $Nd(ClO_4)_3$. Наилучшие результаты по сходимости были получены в системе $Nd_2O_3-SnCl_4-POCl_3$, приготовленной в сольвотермальных условиях.

На рис. 1, а представлена коротковолновая часть спектра поглощения, а на рис. 1, б — спектр люминесценции Nd^{+3} в растворе $SnCl_4-POCl_3$ отношения 1 : 10 (при $T=300^\circ$ К). В других исследованных растворах соотношение $SnCl_4 : POCl_3$ менялось от 1 : 8 до 1 : 15, а концентрация Nd^{+3} от 0.05N до 0.4N. При этом не было обнаружено отличий в спектрах люминесценции и поглощения неодима при всех вариациях состава в пределах указанных величин. Кроме того, были измерены спектры поглощения и люминесценции растворов $SnCl_4 : POCl_3 = 1 : 10$ и концентрации Nd^{+3} 0.25 N при вариациях технологии приготовления смеси: различных режи-

мах и сроках этапов синтеза. При этом также не было найдено различий в спектрах исследуемых веществ. Эти эксперименты позволяют сделать заключение, что такое единообразие спектров обусловлено стереотипным ближайшим окружением активатора в растворе, которое возникает при образовании комплексного соединения Nd^{+3} . В этом комплексном соединении первая координационная сфера состоит из молекул $POCl_3$, координированных с неодимом, по-видимому, через кислород [9]. Она достаточно «жестка» для того, чтобы при всех исследованных нами вариациях раствора образовывать единообразные центры свечения, что выражается в подобии спектров.

Для составления детальной схемы энергетических уровней и установления положения излучательного уровня мы измерили спектры све-

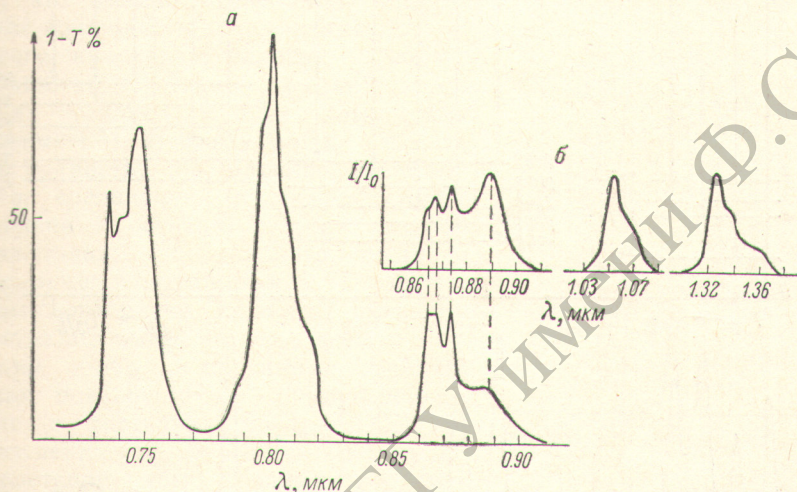


Рис. 1. Коротковолновая часть спектра поглощения (а) и спектр люминесценции (б) неодима в растворе $SnCl_4-POCl_3$ при $T=300^\circ K$.

чения неодима при 77 и $4.2^\circ K$. Спектральные полосы при этих температурах несколько сужаются и структура проявляется четче.

На рис. 2 представлена схема термов Nd^{+3} и вид соответствующих переходов в спектре люминесценции Nd^{+3} при $4.2^\circ K$. При этом предполагается, что излучательным уровнем служит нижний подуровень термина $^4F_{3/2} - 11457 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из сравнения рис. 3, а и 3, б, переход к 77 и $4.2^\circ K$ вызывает сужение некоторых линий, но положение максимумов спектральных линий в области 900 нм сохраняется таким, как в спектрах люминесценции неодима при $300^\circ K$. Такая же картина наблюдается и в других полосах люминесценции Nd^{+3} — 1.06 и 1.4 мкм; спектры становятся более структурированными, а положение максимумов линий сохраняется. Это может служить свидетельством в пользу того, что при замораживании раствора ближайшее окружение активатора не перестраивается настолько, что нужно говорить о центрах свечения измененного типа. Как известно из работ по люминесценции неодима в разупорядоченных матрицах, вид спектра, положение спектральных линий определяются ближайшим окружением активатора, а разупорядоченность дальнейших координационных сфер вызывает неоднородное уширение спектральных линий.

В нашем случае (рис. 3, б) ширина спектральных линий остается достаточно большой, по-видимому, из-за неоднородного уширения, вызванного хаотическим расположением лигандов вне ближайшего окружения активатора. То, что уширение носит характер неоднородного, показывает опыт по ступенчатому замораживанию растворов Nd^{+3} в $SnCl_4-POCl_3$. Если раствор замораживать в несколько стадий (сначала заморозить

до полной кристаллизации, затем дать медленно оттаять до температуры плавления и медленно заморозить снова), то спектр люминесценции становится таким, как изображено на рис. 3, в, при том же положении максимумов ширина линий существенно уменьшилась. Таким образом, уширение линий не может быть однородным, так как последнее зависит только от температуры, а мы видим, что при одной и той же температуре ширины одних и тех же спектральных линий резко отличаются. Можно сделать вывод, что различные режимы замораживания меняют для данных центров свечения лишь величину неоднородного уширения их спектральных линий.

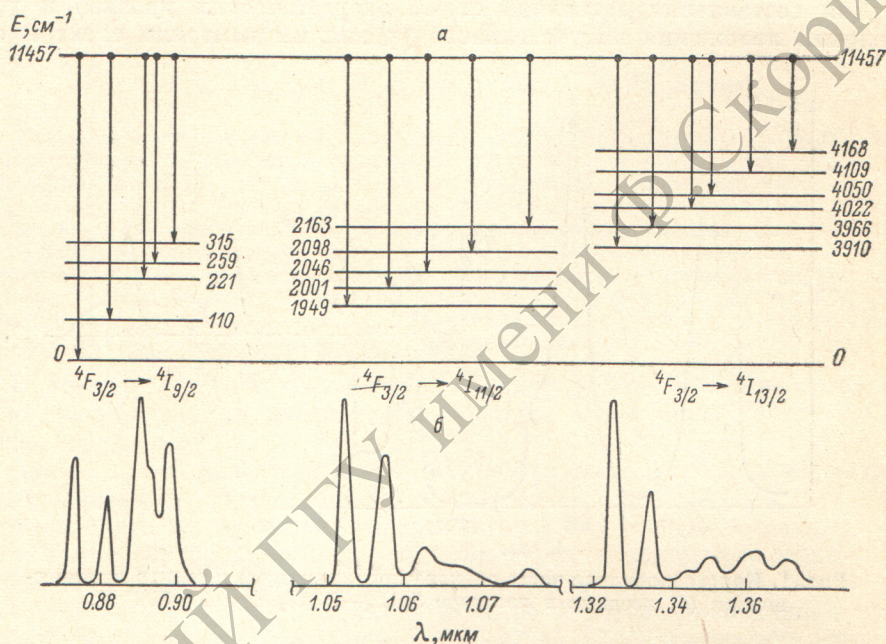


Рис. 2. Схема нижних термов (а) и вид соответствующих переходов в спектре люминесценции неодима при 4.2°K (б).

Ширина спектральных линий — отдельных штарковских компонент расщепления уровней $4I_J$ в наших растворах доходит до $8-10 \text{ cm}^{-1}$, т. е. до величин, характерных для кристаллов.

То, что спектр люминесценции неодима в упорядоченно замороженном растворе соответствует спектру при 300°K и имеет различную ширину линий при одной и той же температуре, можно объяснить на основе представлений об образовании комплексных соединений неодима в растворе $\text{SnCl}_4-\text{POCl}_3$. Как уже упоминалось, в люминесцирующем растворе ион неодима окружен вполне определенной сольватной оболочкой растворителя, такой, что спектры активатора слабо зависят от довольно существенных изменений пропорций компонент растворителя и технологии приготовления образцов. В данной системе образуются центры свечения «неодим—ближайшее окружение» единообразной структуры, которая и определяет относительные интенсивности и положение линий в спектре Nd^{+3} . В результате взаимодействия образованного комплекса с тепловыми колебаниями и за счет диффузионного движения в жидкости вид спектра претерпевает изменения, которые состоят в уширении спектральных линий.

Быстрое замораживание приводит к тому, что активатор испытывает воздействие полей дальних лигандов, которые расположены хаотично относительно каждого иона, и наблюдается (рис. 3, б) спектр неодима,

состоящий из сильно неоднородно уширенных линий. Ступенчатое же замораживание приводит к образованию упорядоченной структуры, в которую в качестве активатора входит комплексное соединение неодима. В итоге регистрируется спектр Nd^{+3} со столь же узкими линиями, как и в кристаллах, но заданный тем ближайшим окружением, которое существовало в растворе. Поэтому разница между спектрами на рис. 3 состоит только в величине уширения спектральных линий.

То, что именно ступенчатое замораживание приводит к образованию упорядоченного кристалла, находит аналогию в выращивании более крупнокристаллических осадков многих химических соединений [10]. Поэтому можно считать, что не полностью растворенное кристаллическое соединение (в нашем случае замороженный остаток) служит центром кристаллизации для жидкого раствора при повторном замораживании. При многократном повторении подобной операции выкристаллизовывается одна фаза.

Таким образом, описанные свойства спектров поглощения и люминесценции неодима в растворах $SnCl_4-POCl_3$ позволяют заключить, что в люминесцирующем растворе ион неодима образует комплекс с таким ближайшим окружением активатора, которое слабо реагирует на широкие вариации состава и температуры раствора. Кроме того, различные ионы активатора имеют единообразное ближайшее окружение, а вся неоднородная ширина спектральных линий определяется разупорядоченностью вне первой координационной сферы.

Получение глубокого структурированных спектров Nd^{+3} в $SnCl_4-POCl_3$

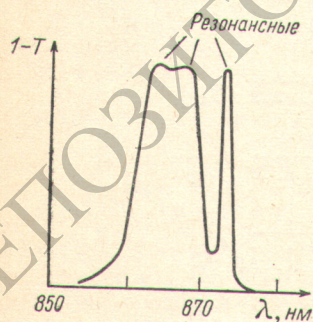


Рис. 4. Спектр поглощения неодима в резонансной области при $T=4.2^\circ K$, переход $4I_{9/2}-4F_{3/2}$.

Количество резонансных средственно указывает число излучательных уровней. Их оказывается три. Это означает, что в системе существует по крайней мере 3 типа

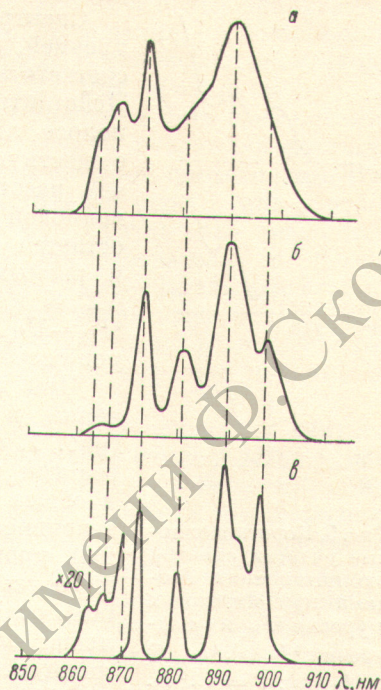


Рис. 3. Вид спектра люминесценции неодима, переход $4F_{3/2}-4I_{9/2}$. $T=300^\circ K$ (а), при быстром (б) и ступенчатом (в) замораживании до $4.2^\circ K$.

дает возможность наблюдать количество спектральных линий в данной области спектра, превышающее максимальное число штарковских компонент для одного типа центров, — так называемые «лишние линии». Уже из одних спектров поглощения при $4.2^\circ K$ можно сделать заключение о том, что существует «лишняя» линия в области 900 нм (переход $4I_{9/2}-4F_{3/2}$). Уровень $4F_{3/2}$ расщепляется кристаллическим полем не более чем на 2 компоненты. Вместо этого в спектре поглощения мы их видим 3 (рис. 4). Более того, при увеличении чувствительности регистрации можно при $4.2^\circ K$ видеть «лишние» линии в резонансной области спектра люминесценции (рис. 5, а), с частотами ν_1 и ν_2 , равными $11\,547$ и $11\,587\text{ см}^{-1}$, которым есть соответствующие резонансные полосы в спектре поглощения при $4.2^\circ K$ (рис. 4). Линии Nd^{+3} , наблюдаемых при $4.2^\circ K$, непосредственно указывает число излучательных уровней. Их оказывается три. Это означает, что в системе существует по крайней мере 3 типа

центров свечения неодима, различных между собой настолько, что положение их излучательных уровней отстоит друг от друга на десятки обратных сантиметров.

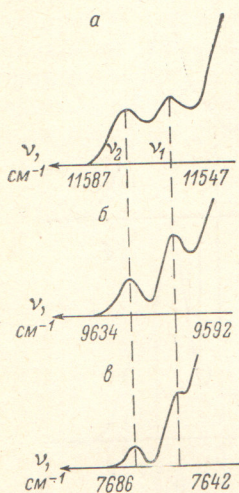


Рис. 5. Коротковолновые участки спектра люминесценции неодима при переходах с уровня ${}^4F_{3/2}$ на подуровни ${}^4I_{9/2}$ (а), ${}^4I_{11/2}$ (б) и ${}^4I_{13/2}$ (в); $T = 4.2^\circ \text{K}$.

Спектры свечения, вызванного переходами с трех уровней, лежащих на разной высоте, должны быть соответственно сдвинуты относительно друг друга. Действительно, найдено (рис. 5, б, в), что в каждой полосе люминесценции — 0.9, 1.06 и 1.4 мкм — существуют два коротковолновых сателлита, причем расстояние между ними и наиболее коротковолновой линией «основного спектра» (в см^{-1}) остается в каждой полосе примерно одинаковым и равным $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_0$ и $\nu_1 - \nu_0$. Следовательно, при 4.2°K в коротковолновой части спектра переходов ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2-13/2}$, по-видимому, наблюдается край спектров свечения центров другого типа.

При комнатной температуре интенсивность свечения в резонансной области 0.860—0.875 мкм (рис. 1, а) достаточно велика, чтобы считать, что все три типа центров вносят равноценный вклад в общее свечение. При низкой же температуре интенсивность свечения с более высоко расположенных уровней резко уменьшается. При этом τ общего свечения остается неизменным. Чтобы объяснить ослабление свечения тех центров, чьи уровни лежат высоко, при понижении температуры, предполагается, что все три типа центров связаны между собой безызлучательным взаимодействием так, как показано на рис. 6. Это может приводить при низкой температуре к смещению центра тяжести спектра в длинноволновую сторону. Все три типа центров неодима поглощают энергию — это видно по спектрам поглощения, но за время жизни возбужденного состояния

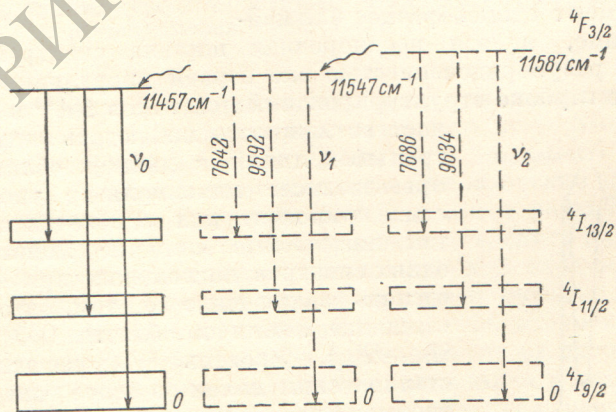


Рис. 6. Схема относительного расположения термов трех типов центров свечения неодима.

Изображены переходы, соответствующие наиболее коротковолновым линиям в спектрах каждого типа центров.

энергия за счет миграции перераспределяется так, что излучательным уровнем становится главным образом нижний подуровень ${}^4F_{3/2}$ «основного» типа центров $\nu_0 = 11457 \text{ см}^{-1}$. На долю остальных $\nu_1 = 11547$ и $\nu_2 = 11587 \text{ см}^{-1}$ остается малая часть.

При высокой температуре разница энергий $\nu_1-\nu_0$ и $\nu_2-\nu_0$ преодолевается за счет вклада тепловых колебаний и возможна обратная миграция энергии с уровня ν_0 на ν_1 и ν_2 . В итоге в спектре увеличивается интенсивность свечения коротковолнового края. Вся система в целом оказывается похожей на температурно равновесную, но отклонения от больцмановского распределения все же велики: так, при 4.2° К наблюдаются переходы с уровней, отстоящих друг от друга на 100 см^{-1} при $kT \approx 2.5 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, основной вывод, который можно сделать на основании измерения спектров поглощения и люминесценции неодима в растворе $SnCl_4-POCl_3$ при низких температурах в резонансной области, сводится к тому, что в этой системе присутствуют по крайней мере 3 типа центров свечения Nd^{+3} , соответствующих, по-видимому, 3 различным видам ближайшего окружения иона неодима — комплексообразователя. Эти 3 типа центров связаны между собой энергетическим безызлучательным взаимодействием так, что энергия поглощается всеми типами центров, а излучается по преимуществу одним, имеющим наиболее низко расположенный излучательный уровень $^4F_{3/2}$. Этот эффект наиболее выражен при низких температурах.

Кроме того, как уже указывалось вначале, есть основания считать, что вид ближайшего окружения неодима в растворе единообразен в пределах найденных типов центров и слабо меняется при понижении температуры. Уширение спектральных линий носит в основном неоднородный характер, величина которого зависит от режима охлаждения раствора.

По поводу химической природы описанных трех типов центров можно высказать следующие предположения. Исходным типом центров может служить электронейтральный комплекс неодима, во внутренней сфере которого координируются лиганды, способные покидать это окружение. Такие комплексные молекулы и ионы, находясь в динамическом равновесии в растворе, в каждый момент времени составляют ограниченный набор центров свечения Nd^{+3} , имеющих различные ближайшие окружения иона — комплексообразователя, а отсюда и различные спектры его свечения.

Литература

- [1] N. Blumenthal, C. V. Ellis, D. Graftsein. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5726, 1968.
- [2] E. J. Shimitschek. *J. Appl. Phys.*, **39**, 6120, 1968.
- [3] F. Collier, H. Dubost, R. Cohlmueller, G. Raoult. *C. r. Acad. Sci., Paris*, **267C**, 1605, 1968.
- [4] G. Raoult, F. Collier, H. Dubost, *C. r. Acad. Sci. Paris*, **267B**, 1420, 1968.
- [5] Ю. К. Воронько, Л. В. Кротова, В. А. Сычугов, Г. П. Шипуло. *Ж. прикл. спектр.*, **10**, 244, 1969.
- [6] Н. Е. Алексеев, О. Н. Гиляров, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Красилов, Б. Н. Куликовский, В. Г. Лебедев, Б. Н. Малышев, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт. *Неорг. матер.*, **5**, 1038, 1969.
- [7] А. В. Аристов, И. М. Батяев, Е. И. Любимов, Ю. С. Маслюков, А. С. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **26**, 664, 1969.
- [8] Ch. Sergeant, M. Michon, S. Rousseau, F. Collier, H. Dubost, G. Raoult. *C. r., Acad. Sci. Paris*, **268B**, 1501, 1969.
- [9] М. Е. Жаботинский, Н. М. Жаворонков, В. Г. Лебедев, Б. Н. Малышев, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт. *Вестн. АН СССР*, № 2, 52, 1969.
- [10] Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин. *Количественный анализ*, **60**. Л.—М., 1953.