

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Nd^{3+} В $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$

Т. К. Андреева, М. Е. Жаботинский, Л. В. Лёвкин
и В. И. Ральченко

Проведены исследования спектров поглощения и люминесценции раствора неодима в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$ при температурах 290, 77, 4.2° К в диапазоне концентраций активного иона от 0.2 до 8 вес. %. Спектры поглощения при переходе на уровень $^2P_{1/2}$ указывают на существование четырех типов люминесцирующих центров Nd^{3+} . При быстром охлаждении наблюдается переход одних типов центров в другие. Применение различных способов охлаждения образцов, приготовленных по разной методике, позволило выделить спектры, относящиеся к каждому отдельному типу центров, и расшифровать штарковскую структуру уровней $^2P_{1/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$. Исследование спектров 2%-го раствора неодима в $\text{SeOCl}_2 + \text{SnCl}_4$ показало, что в нем также имеются по крайней мере два типа люминесцирующих центров.

Исследованию лазерных жидкостей $\text{SeOCl}_2 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ посвящен ряд работ [1-7], но в этих работах не проводилось достаточно подробного анализа спектров поглощения и люминесценции активного иона. Однако сведения о штарковской структуре уровней Nd^{3+} , полученные из такого анализа, дают возможность выявить симметрию ближайшего окружения и судить о характере растворения активного иона в рассматриваемых матрицах.

Для разрешения штарковской структуры в этих жидкостях необходимы низкотемпературные исследования спектров поглощения и люминесценции. При этом, кроме определенных экспериментальных трудностей, возникает принципиальная трудность в истолковании полученных результатов, так как при понижении температуры происходит затвердевание исследуемых люминофоров, а при этом ближайшее окружение исследуемого иона может существенно измениться [8]. Поэтому перенесение сведений о структуре веществ, полученных при температуре ниже точки замораживания, на вещества при комнатных температурах может быть проведено только при привлечении дополнительных данных, в частности результатов исследования спектров вблизи точки фазового перехода.

Спектры люминесценции растворов европия в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$ и $\text{SeOCl}_2 + \text{SnCl}_4$ исследовались в [9, 10] и было обнаружено несколько типов центров люминесценции активного иона. Низкотемпературные исследования спектрально-люминесцентных свойств Nd^{3+} в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$ проведены в работе [11]. Авторы указывают на существование трех типов люминесцирующих центров Nd^{3+} .

Целью настоящей работы является определение штарковской структуры электронных уровней люминесцирующих центров неодима в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$.

Исследовавшиеся люминофоры $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ готовились растворением $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соотношение весовых количеств POCl_3 и SnCl_4 обычно составляло 6 : 1 или 8 : 1, что соответствует области существования устойчивой системы, а в некоторых опытах это отношение изменялось от 3 : 1 до 10 : 1. Во всех

случаях растворение соединений неодима сопровождалось кипячением в течение 1—2 часов с целью стандартизации условий приготовления.

В процессе приготовления люминофоров принимались меры по уменьшению количества гигроскопической и кристаллизационной воды в исходных веществах. Однако количество остаточной воды в солях неодима трудно контролировать и в полученных из них люминофорах безызлучательные потери велики.

Концентрация Nd в исследуемых образцах изменялась от 0.2 до 8 вес.%. Составы с повышенной концентрацией активных ионов приготовляли методом упаривания растворителя из исходных жидкостей с 2% неодима, а составы с уменьшенным содержанием неодима — путем разбавления растворителем $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$.

Для исследования структуры уровней Nd^{3+} в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$ регистрировались спектры поглощения и люминесценции при комнатной, азотной и гелиевой температурах на спектрофотометре СФ-8 и на спектрографе ДФС-12.

Важную роль в эксперименте играла методика охлаждения исследуемых люминофоров. Как отмечено в [11], от способа охлаждения образцов зависит разрешение линий в спектрах. В нашем эксперименте применение разных способов охлаждения образцов дало возможность при интерпретации спектров выделить отдельные типы центров люминесценции. Применялись следующие способы охлаждения образцов: быстрое, медленное и циклическое. Скорость медленного охлаждения была меньше 0.1 град./сек. при этом можно было контролировать изменение спектров в процессе охлаждения образца. Циклическое охлаждение (в работе [11] ступенчатое) состоит в том, что исследуемые образцы жидкости быстро замораживаются и несколько раз нагреваются до температуры, близкой к температуре затвердевания с последующим охлаждением до азотной температуры.

Следует заметить, что различные способы охлаждения отражаются не только на спектрах активного иона, но и на внешнем виде образцов. После быстрого охлаждения, замороженная жидкость представляет собой растрескавшуюся массу, а после циклического и медленного охлаждения становится однородно-матовой.

При изучении спектров Nd^{3+} из всей совокупности линий поглощения и люминесценции подробно исследовались группы линий, соответствующие поглощению при переходе на уровни $^4F_{3/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2P_{1/2}$ и люминесценции с уровня $^4F_{3/2}$ на $^4I_{11/2}$ и $^4I_{7/2}$. После расшифровки штарковской структуры уровней это ограниченное число исследуемых мультиплетов является достаточным для определения потенциала поля ближайшего окружения для возможно низкой симметрии C_{2v} . Положение исследуемых уровней на шкале энергий сопоставлялось с последовательным рядом соответствующих уровней «свободного иона» Nd^{3+} [12], что оправдано, так как для f-электронов rz ионов штарковские расщепления соседних уровней не перекрываются [13]. Проводилось также сравнение с данными аналогичных исследований иона Nd^{3+} в других растворах [14–16]. Особое значение для установления числа типов люминесцирующих центров в люминофоре имел уровень $^2P_{1/2}$, не расщепляемый кристаллическим полем.

Система $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$, получаемая растворением $\text{Nd}(\text{OH})_3$, изучалась нами наиболее подробно. (Далее в тексте она будет именоваться «система I»). Системы, полученные растворением других соединений неодима, использовались главным образом для выделения линий, принадлежащих разным типам центров люминесценции, поскольку в эксперименте было отмечено отличие в спектрах для жидкостей, приготовленных по разной методике, связанное, как выяснилось, с изменением содержания в них разных типов центров люминесценции.

Спектры поглощения с переходом на уровень $^2P_{1/2}$ при комнатной, азотной и гелиевой температурах для образцов системы I с разной концентрацией Nd приведены на рис. 1. Изучение низкотемпературных спектров поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ позволяет обнаружить существование

в системе I четырех типов центров. Два типа центров: A и B можно определить в спектрах поглощения образцов системы I со средней концентрацией неодима. Им соответствуют следующие максимумы линий поглощения: $\nu_A = 23318 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_B = 23375 \text{ см}^{-1}$. Линии двух других центров в приведенных спектрах поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ образцов системы I разрешаются плохо, тем не менее наличие дополнительных линий, отличных от линий, принадлежащих центрам A и B, в спектрах переходов между другими уровнями указывает на существование этих центров. Причем линии, отнесенные к центру D, проявляются в образцах с концентрацией активного иона больше 5 вес.%. Максимумы линий

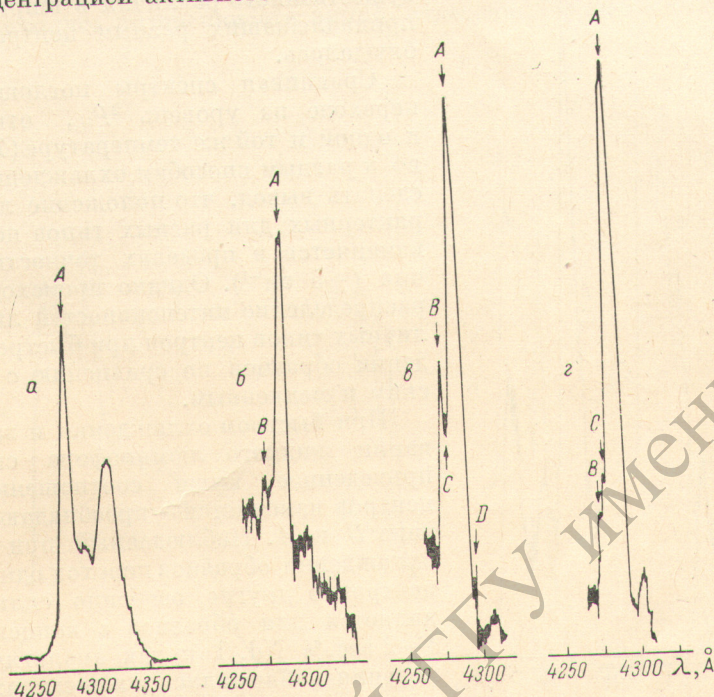


Рис. 1. Зависимость низкотемпературных спектров поглощения при переходе на уровень $^2P_{1/2}$ от концентрации неодима (система I, медленное охлаждение).

а — слабозависимый от концентрации спектр при 290° K; б — 1% Nd, 77° K; в — 4% Nd 4.2° K; г — 7% Nd, 77° K.

поглощения на $^2P_{1/2}$ этих типов центров оказалось возможным выделить в спектрах образцов, приготовленных по другой методике. На рис. 1 указано также положение линий поглощения для типов центров C и D. Максимум поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ центра типа C расположен при $\nu_C = 23354 \text{ см}^{-1}$, а центр типа D имеет максимум с $\nu_D = 23298 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку положение линий поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ различных центров люминесценции определено выше из низкотемпературных спектров, это позволило в спектрах поглощения жидкого люминофора (при $T = 290^\circ \text{ K}$) выделить линии, соответствующие различным типам центров и оценить их интенсивности. На рис. 2 приведены спектры поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ образца с концентрацией 3.2 вес.% Nd при комнатной температуре и при $T = 200^\circ \text{ K}$ после медленного охлаждения. Спектр, прописанный в процессе медленного охлаждения, показывает, что при изменении агрегатного состояния люминофора положение и относительные интенсивности линий поглощения для наблюдаемых типов центров остаются практически неизменными. Это дает основание переносить сведения о шариковской структуре центров, полученные при низкой температуре, на центры в жидком люминофоре. Для образцов, приготовленных с разным соотношением $\text{POCl}_3 : \text{SnCl}_4$ (от 3 : 1 до 10 : 1),

в спектрах поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$ при медленном и циклическом охлаждении до $T=77^\circ\text{K}$ существенного изменения соотношения интенсивностей линий разных типов центров люминесценции не наблюдалось. Из спектров можно приблизительно оценить соотношение интенсивностей линий отдельных типов центров: для центров типа *A*, *B* и *C* соотношение интенсивностей соответственно около 50, 15 и 30%, а интенсивность линии центра типа *D* порядка 5% (для концентраций около 3 вес.% Nd).

Интенсивности линий поглощения отражают количественное содержание различных типов центров люминесценции в образцах, так как существенного различия в ширине линий, принадлежащих разным центрам, не наблюдалось.

Сравнивая спектры поглощения при переходе на уровень $^2P_{1/2}$, относящиеся к одной и той же температуре ($T=77^\circ\text{K}$), но к разным способам охлаждения, можно сделать вывод, что положение линий, характерных для разных типов центров, не изменяется в пределах точности измерения ($\pm 5\text{ см}^{-1}$). Однако происходит перераспределение интенсивностей линии различных типов центров при быстром охлаждении образцов по сравнению с циклическим и медленным.

При быстром охлаждении и замораживании жидкого люминофора системы I приведенное выше соотношение типов центров изменяется — преобладают центры типа *B* и *A*. Наблюдаемый при быстром охлаждении образцов переход одних типов центров в другие особенно сильно проявляется для образцов с концентрацией 1–2 вес.% Nd. Так как аналогичные изменения наблюдались и в спектрах других мультиплетов, то быстрое охлаждение было использовано нами для выделения некоторых штарковских компонент центра типа *B*.

После размораживания образцов жидкостей, охлажденных разными способами, необратимых изменений в них не наблюдается. Появляющийся в некоторых образцах осадок при нагревании растворяется. При повторных низкотемпературных измерениях взаимное соотношение интенсивностей линий различных типов центров восстанавливается.

На рис. 3 приведены спектры поглощения при переходе на уровень $^4F_{3/2}$ при $T=290, 77, 4.2^\circ\text{K}$ для различных способов охлаждения образцов. Из спектров, полученных при медленном и циклическом охлаждении, выделяются линии, относящиеся к центрам типа *A* и *C*, а после быстрого охлаждения в спектрах происходят изменения и проявляются линии центра *B*. Трехгорбая интенсивная часть спектра этой полосы поглощения при $T=290^\circ\text{K}$, соответствующая поглощению с нижнего уровня основного состояния, относится к линиям штарковского расщепления центров типа *A* и *C*. Это является дополнительным подтверждением того, что в жидком люминофоре преобладают два типа центров (*A* и *C*).

Из аналогичных исследований спектров, соответствующих переходам между другими уровнями, в образцах системы I оказалось возможным определить штарковскую структуру уровней центра типа *A* и только некоторые штарковские подуровни для центров *B*, *C* и *D*. Таким образом, картина энергетических уровней для других типов центров оставалась

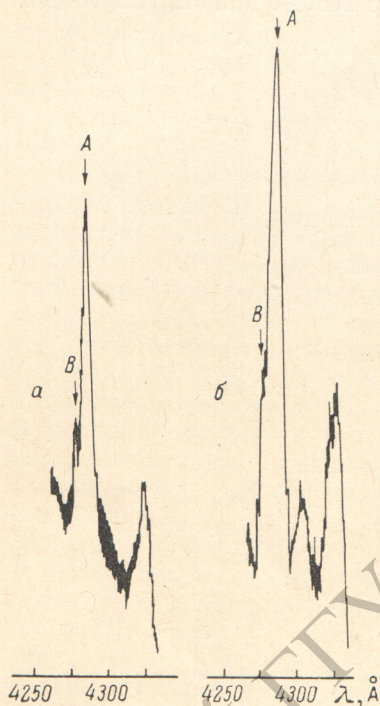


Рис. 2. Сохранение относительного вклада линий поглощения разных типов центров Nd^{3+} при медленном охлаждении от 290°K (а) до 200°K (б).

Система I, 3.2% Nd, поглощение при переходе на уровень $^2P_{1/2}$.

неполной, так как из спектров системы I невозможно найти максимумы всех линий центров типа B, C и D либо из-за их взаимного перекрытия, либо из-за малого относительного содержания данного типа центра. Поэтому нам пришлось привлечь к исследованию образцы, приготовленные из солей неодима.

При низкотемпературном исследовании люминофоров, полученных при растворении $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4$ (система II), оказалось, что в спектрах поглощения на $^2P_{1/2}$ образцов с концентрацией 1—2 вес. % Nd при быстром охлаждении в основном наблюдается линия центра типа B и намного слабее линия центра A. В спектрах других мультиплетов также резко увеличились интенсивности линий, отнесенных ранее к типу центра

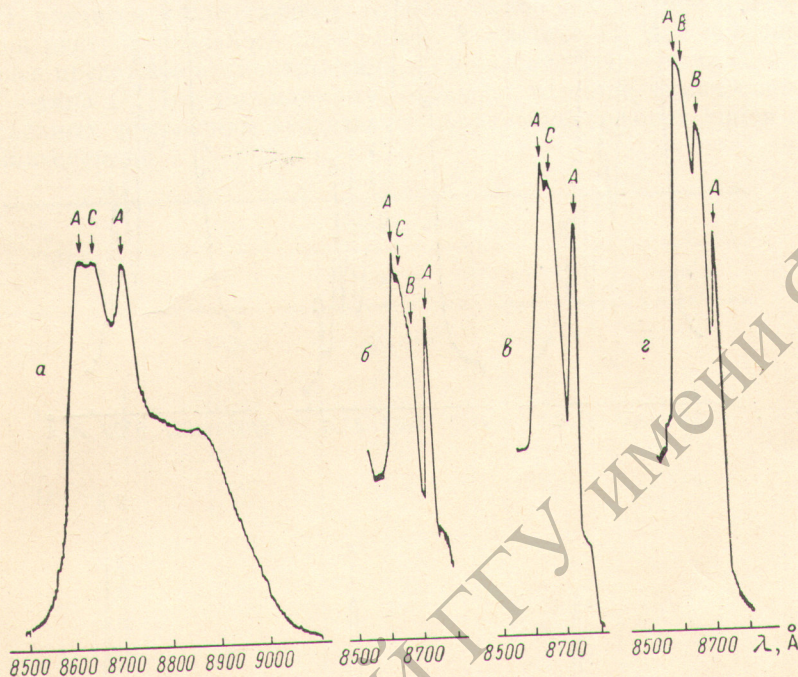


Рис. 3. Спектры поглощения $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$ (система I).

a — 1.5% Nd, 290° K; б — 2% Nd, 77° K, циклическое охлаждение; в — 2% Nd, 4.2° K, медленное охлаждение; г — 1% Nd, 77° K, быстрое охлаждение.

B. Выделение остальных линий центра типа B стало возможным после идентификации в спектрах образцов системы II после быстрого охлаждения линий тонкого расщепления уровней центра A, которые нами были определены из спектров системы I. Для спектров образцов системы II, полученных после медленного или циклического охлаждения наиболее характерны линии центра типа A. На рис. 4 приведены для сравнения спектры Nd^{3+} переходов $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ и $F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ при $T=77^\circ \text{ K}$ для образцов системы I после медленного охлаждения и для образцов системы II. В спектрах системы II после циклического охлаждения можно обнаружить штарковскую структуру уровней $4I_{9/2}$ и $4I_{11/2}$ центра типа A, а при быстром охлаждении, как и в спектрах поглощения при переходе на $^2P_{1/2}$, проявляется штарковская структура уровней центра B.

Анализ спектров люминофоров, полученных растворением $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ (система III), показал, что для этих образцов после медленного и циклического охлаждения до $T=77^\circ$ и 4.2° K характерны разрешенные ранее в спектрах образцов системы I линии центра типа C. Исключение линий центра типа B из этих спектров позволило выделить штарковскую структуру уровней центра типа C. В спектрах образцов системы III после быстрого охлаждения наблюдается увеличение интенсивностей линий центра типа B и некоторое уменьшение интенсивностей линий центра C.

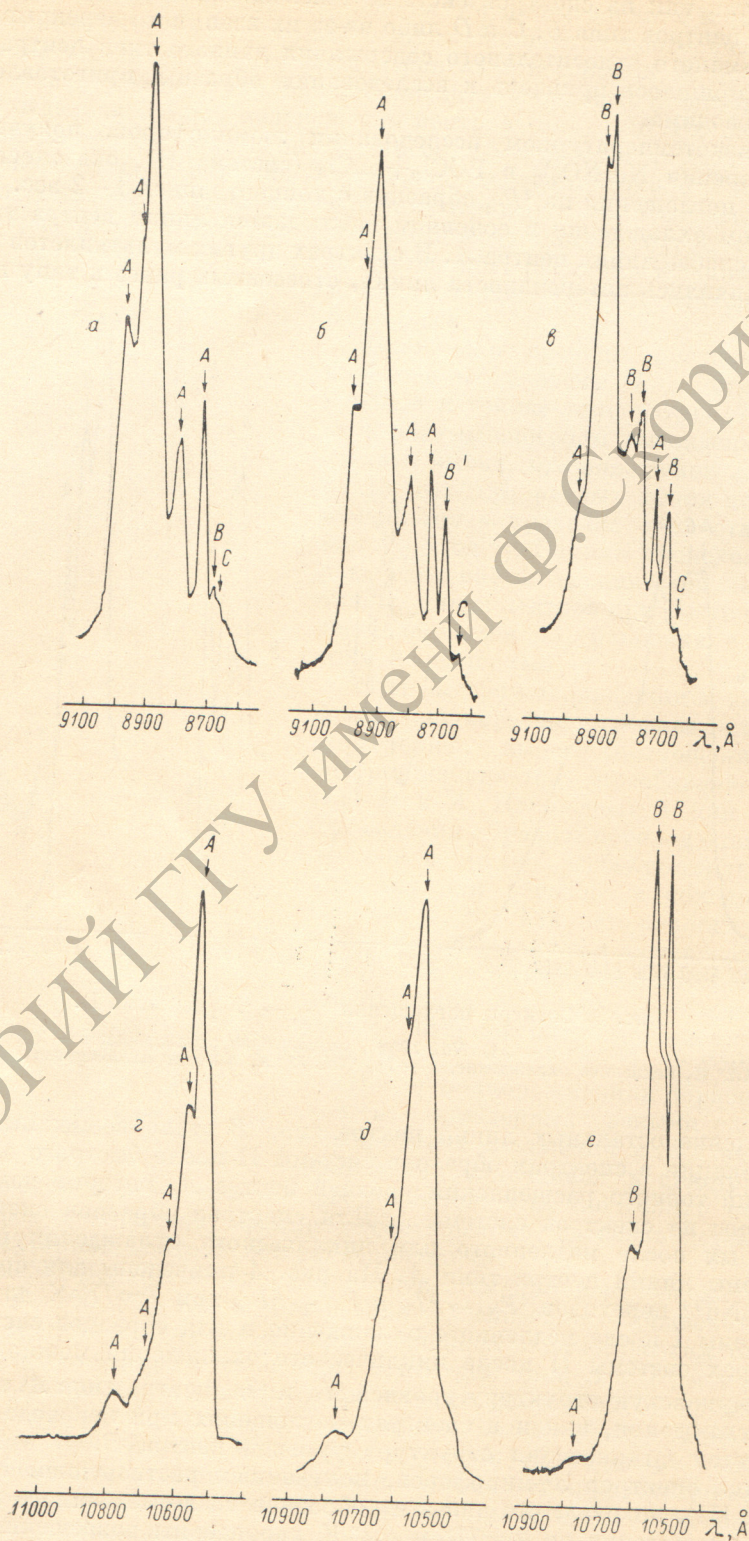


Рис. 4. Спектры люминесценции переходов $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ и $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ при температуре 77° К (20% Nd).

а — и г — система I, медленное охлаждение; б и д — система II, циклическое охлаждение; е и ф — система II, быстрое охлаждение.

Из анализа низкотемпературных спектров люминофоров, приготовленных растворением NdCl_3 (система IV), оказалось, что после медленного и циклического охлаждения проявились характерные линии центра типа D , полученные раньше из спектров образцов системы I, что и позволило определить штарковскую структуру уровней этого центра. В спектрах, полученных после быстрого охлаждения образцов системы IV, разрешение линий центра D ухудшается, так как появляющиеся линии центра A перекрываются с линиями центра типа D , т. е. также наблюдается перестраивание структуры люминофора после быстрого охлаждения.

Наиболее важный результат низкотемпературных исследований люминофоров, подготовленных растворением солей неодима (системы II, III и IV), сводится к следующему: относительное содержание в них разных типов центров оказалось различным. В системе II, как и в системе I, наиболее представлены центры типа A , в системе III — типа C , а в системе IV — типа D . Это, по-видимому, отражает влияние химического состава исходных соединений неодима на образование разных типов центров люминесценции.

SLJ	Уровни энергии, см^{-1}			
	тип D	тип A	тип C	тип B
$2P_{1/2}$	23298	23318	23354	23375
$4G_{7/2}$ {	19141	19190	19253	19253
	19088	19077	19157	19197
	19004	19033	19124	19146
	18940	18954	19106	19135
$4F_{3/2}$ {	11562	11582	11609	11574
	11425	11457	11545	11509
$4I_{11/2}$ {	2130	2163	—	—
	2110	2098	—	—
	2066	2069	—	—
	2047	2040	2133 (3)	2078 (3)
	1954	1986	2063 (2)	2020 (2)
	1937	1950	2018 (1)	1977 (1)
$4I_{9/2}$ {	301	307	367	301
	239	257	308	264
	195	222	250	166
	82	89	190	123
	0	0	0	0

В результате проведенных исследований оказалось возможным установить штарковскую структуру уровней для наблюдаемых типов центров, которая приведена в таблице. В переходах на некоторые уровни наблюдаемое число линий меньше $(2J+1)/2$ и мы дополнительно приводим относительные ширины этих линий, причем самую узкую принимаем за единицу. В работе [11] приведены данные о штарковском расщеплении уровней $4I_{9/2}$, $4I_{11/2}$ и $4I_{13/2}$. Переходы на уровень $4I_{13/2}$ нами не исследовались, а из сравнения значений расщеплений уровней $4I_{9/2}$ и $4I_{11/2}$ с полученными нами следует, что они близки к расщеплениям уровней для центра типа A . Для двух других центров в этой работе приводятся только по одной линии в переходах $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$, $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ и $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$, причем линии одного из этих центров можно сопоставить с линиями центра типа C .

Схема расщепления уровней Nd^{3+} в жидких неорганических матрицах, приведенная в работе [17], по-видимому, получена из спектров, снятых при комнатной температуре, без выделения разных типов центров. Поэтому для сопоставления данных эта схема не может быть использована, несмотря на то что расщепления некоторых мультиплетов в ней близки к полученным нами для разных типов центров.

Исследование спектров Nd^{3+} при быстром и циклическом охлаждении до $T=77^\circ \text{K}$ проводилось нами также в системе $\text{SeOCl}_2 + \text{SnCl}_4$. Из спектра поглощения этого образца при переходе на уровень $^2P_{1/2}$ следует, что в этой системе имеется по крайней мере два типа центров.

Таким образом, в результате низкотемпературного исследования люминофоров обнаружено, что 1) в системе $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ имеется по крайней мере четыре типа люминесцирующих центров, причем для жидкого люминофора, приготовленного из $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (концентрация 1—4 вес. % Nd), характерны центры типа A и C , а для жидкостей с концентрацией больше 5 вес. % Nd характерны центры типа A и D ; 2) относительное содержание разных типов центров зависит от состава исходных соединений неодима; 3) при переходе от циклического и медленного охлаждения образцов к быстрому в спектрах наблюдается перераспределение линий отдельных центров, отражающее переход одних типов центров в другие; 4) с помощью различных способов охлаждения и разных методов приготовления системы $\text{POCl}_3 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ расшифрована штарковская структура уровней $^2P_{1/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ для всех типов центров; 5) в системе $\text{SeOCl}_2 + \text{SnCl}_4 - \text{Nd}^{3+}$ имеется по крайней мере два типа центров.

Полученные данные о штарковском расщеплении уровней применяются сейчас для определения параметров поля ближайшего окружения люминесцирующих центров разных типов. Для определения структурных параметров центров необходимо, кроме спектрально-люминесцентных, привлечь и другие методы исследования.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность Т. В. Бабиной, Ч. М. Брискиной, М. И. Гайдуку и В. В. Зеленой за обсуждение результатов и полезные советы, а также П. А. Цейтлин, Т. А. Дербеновой и Л. И. Гуровой за предоставление некоторых образцов.

Литература

- [1] A. Heller. Appl. Phys. Lett., 9, 106, 1966.
- [2] A. Lempicki, A. Heller. Appl. Phys. Lett., 9, 108, 1966.
- [3] М. Е. Жаботинский, Н. М. Жаворонков, В. Г. Лебедев, Б. Н. Малышев, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт. Вестн. АН СССР, 2, 52, 1969.
- [4] 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.
- [5] C. Brecher, K. French, W. Watson, D. Miller. J. Appl. Phys., 41, 4578, 1970.
- [6] E. J. Schimitschek. J. Appl. Phys., 39, 6120, 1968.
- [7] Ю. К. Воронько, Л. В. Кротова, В. А. Сычуглов, Г. П. Шипуло. Ж. прикл. спектр., 10, 244, 1969.
- [8] А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. Изд., «Мир», М., 1969.
- [9] М. И. Гайдук, О. Н. Гиляров, М. Е. Жаботинский, В. Ф. Золин, Б. Н. Куликовский, Л. В. Кротова, В. Г. Лебедев, Г. В. Эллерт. Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 1276, 1970.
- [10] М. И. Гайдук. Автореф. канд. дисс., М., 1969.
- [11] М. Н. Толстой, Е. И. Любимов, И. М. Батяев. Опт. и спектр., 28, 722, 1970.
- [12] П. Герлих, Х. Каррас, Г. Кётинц, Р. Леман. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. Изд. «Наука», М., 1966.
- [13] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИЛ, М., 1962.
- [14] J. Gruber, R. A. Satten. J. Chem. Phys., 39, 1455, 1963.
- [15] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys., 49, 4424, 1968.
- [16] A. Heller. J. Mol. Spectr., 28, 208, 1968.
- [17] F. Collier, G. Girard, M. Michon, J. P. Rocholle. IEEE, QE-7, 11, 519, 1971.

Поступило в Редакцию 23 июля 1973 г.