

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34+546.16+546.45+666.112.2

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ,
 АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ФТОРИДАМИ,
 В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ЧАСТОТ

А. А. МАРГАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии,
 Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 18 III 1968

Обнаружено, что характерные полосы поглощения редкоземельных ионов, наблюдаемые в кислородсодержащих стеклах, сохраняются и во фторбериллатных стеклах. Расщепления термов в указанных стеклах отличны. Все наблюдаемые полосы поглощения являются запрещенными, так как термы происходят из f^n конфигурации. Во фторбериллатных стеклах имеет место высокая симметрия фторидных полиэдров, в отличие от силикатных стекол.

Рис. 4, библиограф. ссылок 20.

В связи с созданием оптических квантовых генераторов (ОКГ) особый интерес представляют фторбериллатные стекла. Они являются новыми и совершенно не исследованными оптическими средами в этой области. Интересными являются изменения спектров поглощения и люминесценции при переходе от кислородсодержащих стекол ко фторбериллатным.

Во фторбериллатных стеклах ионы активатора находятся в ослабленной модели стекла, где сила кристаллического поля меньше по сравнению с кислородсодержащими стеклами [1].

В теоретическом и практическом отношении фторбериллатные стекла представляют большой интерес как стеклообразная среда, отличающаяся своей валентно-химической структурой от обычных кислородсодержащих стекол [2].

Стекла, активированные редкоземельными ионами, широко применяются в новой технике. Практически полезные свойства таких стекол обусловлены их строением и, в частности, координационным состоянием ионов-активаторов. Большую информацию о состоянии редкоземельных ионов в стеклах дают спектральные исследования.

Ионы редкоземельных элементов в ультрафиолетовой, видимой и ближайшей инфракрасной областях спектра дают резко выраженные полосы поглощения в растворах, в монокристаллах и в различных стеклах. Нортон [3, 4] объясняет это тем, что под влиянием света переход электронов в атомы редких земель происходит во внутренних орбитах атома, защищенных ($5s^25p^6$ электронами) от влияния электрических полей соседних молекул.

Как известно [4—6], общий характер спектров поглощения и люминесценции редкоземельных ионов остается примерно одинаковым в различных средах. Исходя из этого, нами не преследовалась цель рассматривать спектры различных редкоземельных ионов в зависимости от состава фторбериллатных стекол.

Для исследования спектров поглощения редкоземельных ионов нами выбрано малобериллиевое бесщелочное фторбериллатное стекло (состав, мол. %: BeF_2 —35, AlF_3 —20, CaF_2 —20, SrF_2 —15, MgF_2 —10), обладающее достаточной химической устойчивостью и имеющее повышенную влагуустойчивость [7]. Напомним, что химически малоустойчивым компонентом в таких стеклах является фтористый бериллий, содержание которого выбрано минимальным.

В настоящее время широко исследуются силикатные стекла, имеющие структурное сходство со стеклами на основе фтористого бериллия. Более ионный характер связей во фторбериллатном стекле и ослабление взаимодействия активатора с окружением позволяет рассчитывать на получение интересных спектральных характеристик. В первую очередь нас будут интересовать данные о спектрах трехвалентных ионов лантанидов, для которых весьма отчетливо обнаруживаются закономерности, связанные с постепенным заполнением оболочки $4f$, начиная с церия (один электрон $4f$) и кончая иттербием (тринадцать электронов $4f$). Наличие оболочки $4f^n$, заполненной определенным числом f -электронов, соответствует характерный для этой оболочки спектр, состоящий из ряда полос, которые лежат в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. В спектрах поглощения редкоземельных ионов наблюдаются полосы двух типов — сравнительно узкие полосы, лежащие в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях, и широкие полосы, лежащие в более далекой ультрафиолетовой области. Полосы поглощения первого типа связаны с переходом между уровнями хорошо защищенной f -оболочки, а полосы второго типа, т. е. широкие полосы поглощения, обусловлены переходом электрона из f -оболочки на более внешние оболочки иона [4].

Спектры поглощения измерялись на автоматическом спектрофотометре SP-700 марки „Unicam“ и рассматривались при $T = 293^\circ\text{K}$.

Празеодим ($4f^3$). Стекла, активированные фтористым празеодимом, окрашены в зеленый цвет. Основные полосы поглощения расположены в области от 25000 до 4500 см^{-1} . Характерные полосы поглощения для празеодима во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах: 4500, 5100, 6500, 6800, 9800, 11450, 12450, 13400, 17000, 19200, 19600, 21000, 21400, 22600, 22800 см^{-1} (рис. 1а).

Переходы на самый верхний терм не наблюдаются, так как для празеодима этот переход перекрывается интенсивной полосой, соответствующей $f^n - f^{n-1}d$ переходу.

Неодим ($4f^3$). Стекла, активированные фтористым неодимом, занимают особое место среди стекол с редкоземельными элементами. Как видно из рисунка 1б, для этих стекол характерно большое число полос поглощения в области прозрачности. Наиболее интенсивные полосы поглощения обнаружены при 28900, 28600, 28200, 19600, 19200, 17400, 13400, 12400 см^{-1} . Стекла, содержащие фтористый неодим, окрашены в сиреневый цвет. Возбуждение по любой полосе поглощения приводит к возникновению ИК люминесценции, состоящей из трех полос с максимумом ~ 900 , 1060 и 1300 нм .

Самарий ($4f^5$). Стекла, активированные фтористым самарием, слабо окрашены в желтый цвет. Ультрафиолетовое излучение вызывает в них интенсивную оранжевую люминесценцию.

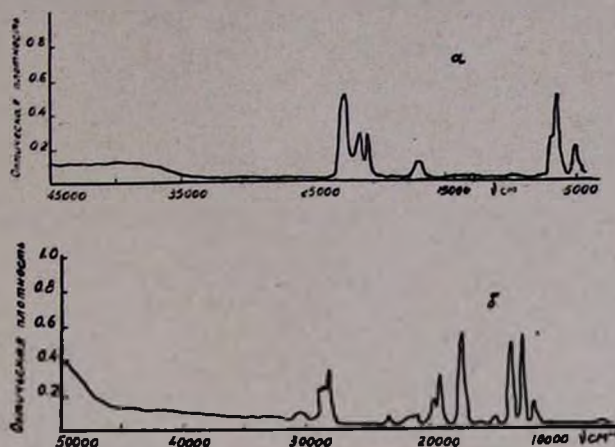


Рис. 1. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — празеодима; б. — неодима. PrF_3 , NdF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,06 мм.

На рисунке 2 представлен спектр поглощения стекла со фтористым самарием. Интенсивные полосы поглощения расположены в области от 29000 до 24000 и от 10000 до 6000 см^{-1}

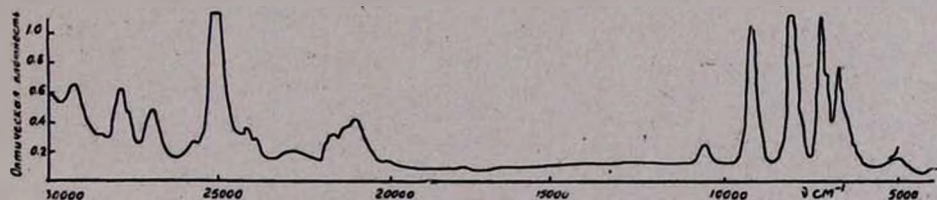


Рис. 2. Спектр поглощения фторбериллатного стекла, активированного фтористым самарием. SmF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 24,05 мм.

Гадолиний ($4f^7$). Стекла, активированные гадолинием, бесцветны. Основные полосы его поглощения расположены в ультрафиолетовой области спектра и представлены на рисунке 3а. Полосы поглощения трехвалентного гадолиния во фторбериллатных стеклах обнаружены при 36750, 36250 см^{-1} . В области от 50000 до 40000 см^{-1} вырисовывается широкая полоса поглощения.

Тербий ($4f^8$). Стекла, активированные тербием, также бесцветны. Ультрафиолетовое излучение вызывает у них зеленую люминесценцию. Спектр поглощения фторбериллатного стекла со фтористым тербием представлен на рисунке 3б. Как видно, основные полосы поглощения лежат в коротковолновой области частот в интервале от 45000 до 26000 см^{-1} . Надо отметить, что в этой спектральной области нет

островы выраженных максимумов, как это наблюдается для других редкоземельных ионов. Для тербия в инфракрасной области (от 6000 до 4000 см^{-1}) вырисовываются острые и разрешенные максимумы при 5250, 5050 и 4450 см^{-1} .

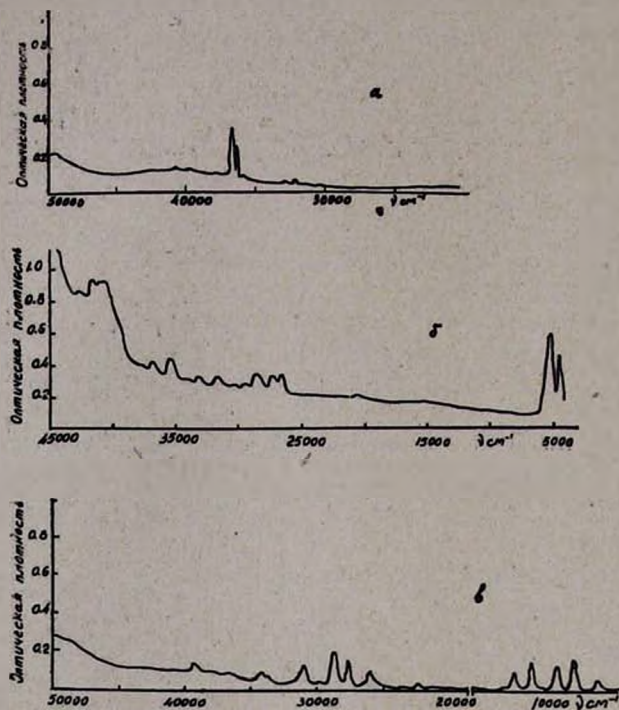


Рис. 3. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — гадолиния; б — тербия; в — диспрозия. GdF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5 мм; TbF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 24,05 мм; DyF_3 — 1 мол. % (варка в атм. аргона), толщина — 5,06 мм.

Основные полосы обнаружены при частотах 41500, 40857, 36800, 35350, 33100, 31550, 29400, 28500, 27200, 26500, 5250, 5050, 4450 см^{-1} .

Диспрозий ($4f^9$). Стекла, активированные диспрзием, слабо окрашены в желтый цвет. Здесь тоже, как и для тербия, отсутствуют острые и выраженные максимумы. Величины максимумов полос поглощения, в среднем, равны между собой при различных частотах спектра. Спектр диспрозия во фторбериллатном стекле представлен на рисунке 3в. Характерные полосы поглощения для диспрозия обнаружены при частотах 39150, 34000, 30950, 28700, 27550, 25950, 22100, 12350, 11000, 9050, 7800, 5850 см^{-1} .

Гольмий ($4f^{10}$). Стекла, активированные гольмием, окрашены в желтый цвет. На рисунке 4а приводится спектр поглощения фторбериллатного стекла со фтористым гольмием. Здесь по всей спектральной области от 49000 до 4000 см^{-1} вырисовываются узкие и выра-

женные полосы поглощения. В ультрафиолетовой области частот наиболее характерные полосы обнаружены при 41500, 35950, 34850, 29950, 28960 и 27700 см^{-1} .

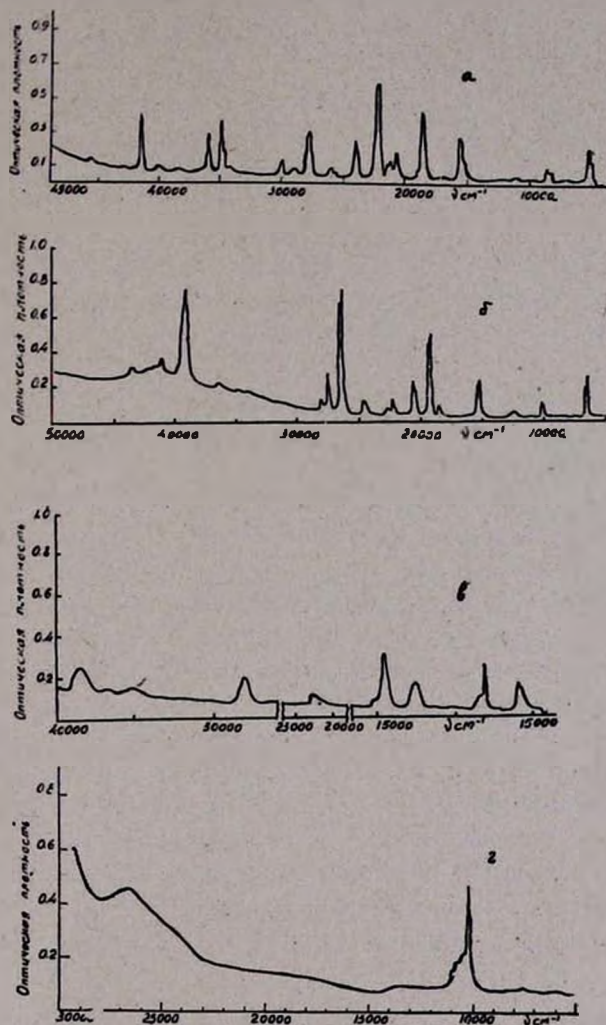


Рис. 4. Спектры поглощения фторбериллатного стекла, активированного фторидами: а — гольмия; б — эрбия; в — тулия; г — иттербия. HoF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,06 мм; ErF_3 — 1 мол. % (варка в атм. аргона), толщина — 5,05 мм; TbF_3 — 1 мол. % (варка в атм. азота), толщина — 5,05 мм; YbF_3 — 1 мол. %, толщина — 5,06 мм.

В видимой части спектра отличаются полосы 25950, 24000, 22200, 21400, 21200, 20600, 18700, 15600 см^{-1} . В длинноволновой области спектра до 5000 см^{-1} можно обнаружить полосы при 8600, 8300 и 5050 см^{-1} .

Эрбий ($4f^{11}$). Стекла, активированные фтористым эрбием, окрашены в розовый цвет. Спектр поглощения представлен на рисунке 4б. Основные выраженные полосы поглощения для эрбия во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах 43520, 41150, 39200, 36400, 28100, 27500, 26600, 26400, 24700, 22300, 20600, 19200, 18500, 15350, 12350, 10150, 6600, 6450 см^{-1} .

Тулий ($4f^{13}$). Стекла, активированные фтористым тулием, бесцветны. Основные выраженные полосы поглощения для тулия во фторбериллатном стекле обнаружены при частотах 5950, 8050, 12420, 12700, 14520, 15100, 21200, 21600, 28000, 35150, 36600, 38400 см^{-1} (рис. 4в).

Иттербий ($4f^{13}$). Стекла, активированные фтористым иттербием, бесцветны. Их спектр поглощения состоит, в основном, из двух полос, расположенных в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (рис. 4г).

Наблюдаемые полосы поглощения иттербия имеют следующие частоты 26600 и 10200 см^{-1} . При 10750 и 10400 см^{-1} намечаются слабые перегибы.

Полученные электронные и колебательные спектры показывают, что основные характерные полосы поглощения, которые наблюдаются в кислородсодержащих стеклах [5, 6, 8], сохраняются и во фторбериллатных матрицах, но расщепления полос в указанных основах отличны. Это явление, в основном, связано с изменением силы кристаллического поля и лигандов, окружающих активатор.

Все наблюдаемые полосы поглощения являются запрещенными, так как термы происходят из f^n конфигурации и сила осциллятора соответствующих полос мала. Поэтому для исследования спектров поглощения необходимы высокие концентрации редкоземельных активаторов.

Судя по спектрам поглощения, можно предполагать, что для создания ОКГ на основе фторбериллатных стекол самыми перспективными активаторами являются Nd, Tb, Dy, Yb, Gd, Er, Ho.

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՖՏՈՐԻԴԵՆԲՐՈՎ ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ
ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ
ՀԱՃԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են հազվագյուտ հողալին էլեմենտների ֆտորիդներով ակտիվացված ֆտորբերիլիումական ապակիների էլեկտրոնային և տատանողական կլանման սպեկտրները: Մույց է արված, որ թթվածնային ապակիներում դիտվող հազվագյուտ հողալին իոնների բնորոշ կլանման գծերը պահպանվում են նաև ֆտորբերիլիումական ապակիներում:

կլանման թերմերի մասնատումները՝ թթվածնային ապակիներից դեպի ֆտորերիլումականը, տարբեր են:

Կլանման բնորոշ շերտերը արգելված են շնորհիվ f^n կոնֆիգուրացիայի: Ստացված կլանման սպեկտրները թույլ են ապիս ենթադրելու, որ օպտիկական քվանտային գեներատորների ստեղծման գործում ֆտորերիլումական ապակիների համար ամենից հեռանկարային ակտիվատորները հանդիսանում են՝ նեոդիումը, տերբիումը, դիսպրոզիումը, էտերբիումը, դա-դոլինիումը, հոլմիումը և էրբիումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. M. Goldschmidt, Zt. techn. Phys., 2, 251 (1927); В. П. Дорокина, Л. А. Исупов, Т. П. Лазаренко, Л. Р. Бацанова, Неорган. материалы, 3, 1500 (1967); Г. Т. Петровский, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 20, 519 (1966); Г. Т. Петровский, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 21, 126 (1966); И. А. Жмырева, И. В. Ковалева, В. П. Колобков, П. И. Кудряшов, Г. А. Мокеев, Т. Г. Петровский, Г. А. Цурикова, Изв. СО АН СССР, ХН, № 9, 29 (1967); С. Г. Луктер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Изв. СО АН СССР, ХН, № 9, 46 (1967); Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 437 (1965); А. А. Маргарян, Н. М. Медведев, Арм. хим. ж., 19, 167 (1966).
2. В. E. Warren, C. F. Hill, Zt. Kristallogr., 89A, 481 (1934); Г. Т. Петровский, Неорган. материалы, 3, 206 (1967); Г. Т. Петровский, ЖНХ, 12, 485 (1967).
3. F. H. Norton, Glass. Industry, 2, 45 (1935).
4. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1953.
5. В. В. Варгин, Производство цветного стекла, Гизлегпром. Москва—Ленинград, 1940.
6. W. A. Weyl, Coloured Glasses. Sheffield, 1951.
7. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 20, 270 (1967); А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Неорган. материалы, 4, 116 (1968).
8. Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Неорган. материалы, 3, 217 (1967).