Строение и оптические свойства сложных оксидов $Tb_2O_3 \cdot 3Re_2O_7$

Н.А.Орлин

Владимирский государственный университет, г. Владимир, Россия

Оптические свойства оксидных систем, содержащих ион тербия Tb3+, изучены недостаточно. Имеются, как правило, работа по спектрам поглощения и люминесценции соединений, содержащих тербий в качестве примеси. Целью данной работы является дальнейшее исследование оптических свойств оксидных систем, образующихся при сплавлении оксидов тербия и рения.

Из расплавов сложных оксидов выращивали монокристаллы по стандартной методике, которые затем путём незначительной обработки превращали в образцы, удобные для спектроскопического исследования. Спектры поглощения изучали в интервале 3000 – 9000Å на приборах с большой разрешающей способностью при температурах 77 и 295 К в естественном и поляризованном свете.

Предварительные исследования показали, что полученные кристаллы относятся к ромбической сингонии, а ион тербия располагается в локальных точках, на которые действует внутрикристаллическое поле с симметрией, относящейся к группе C2.Кристалы сложных оксидов Tb2O3.3Re2O7 можно представить в виде индивидуального соединения – перрената тербия Tb(ReO4)3.

В исследуемом интервале 3000 – 9000 Å обнаружено 13 групп линий, обусловленных электронными переходами с основного 7F6 уровня на возбуждённые уровни с большим значением квантового числа J (5H7, 5L8, 5G5 и др.). Линии располагаются главным образом в ультрафиолетовой области спектра. В видимой области находится только одна группа линий, принадлежащая к электронному переходу 7F6 $\rightarrow$ 5D4. Именно эта группа подвергалась дополнительному исследованию. Применяя поляризованный свет при температуре 77 К, удалось получить спектры s - (E $\perp$ C) и p - поляризация (E χ C). s - спектр содержит 4 линии, а p - спектр – 5 линий, которые близки по интенсивности и ширине.

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.fineprint.c

Анализ полученных данных показал, что в спектре Tb(ReO4)3 при 77 К реализуется главным образом электронные переходы с самой низкой штарковской компоненты уровня 7F6. Основываясь на экспериментальных данных и применяя правила отбора для кристаллического квантового числа m, выявлены схемы электронного перехода и определены значения m. В спектре p - поляризация реализуются переходы 0 $\rightarrow$ 0 (Δm = 0), а в s - спектрах переходы 0 $\rightarrow$ 1 (Δm = 1). Это подтверждает предположение, что симметрия кристаллического поля относится к группе C2 и ионы Tb3+ располагаются в поле лигандов, симметрия которого близка к симметрии кристалла.

Сравнивания результаты спектра Tb(ReO4)3 и гипотетического «свободного иона» (результаты расчёта) можно сделать вывод, что центры тяжести электронных уровней близки. Так, для уровня 5D4 центр тяжести находится при 20505 см-1 и 20455 см-1 соответственно для «свободного иона» Tb3+ и Tb(ReO4)3. Это свидетельствует о том, что нефелоксетический эффект в кристаллах Tb(ReO4)3 незначительный и взаимодействие 4f – оболочки иона Tb3+ с окружением по ковалентному принципу незначительное. Имеет место преобладание ионной связи.

Для нахождения параметров Слэтера F2, F4, F6 и константы спин – орбитального взаимодействия x использовали линии видимой области спектра и часть линий ультрафиолетовой области. Параметры имеют следующие значения F2 = 434 см-1; F4 = 59,91 см-1; F6 = 6,558 см-1; x = 1705 см-1. Полученные на основе этих параметров расчётные значения энергетических уровней удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Так для уровня 5D4 теоретическое значение центра тяжести 20455см-1 практически совпадает с экспериментальным – 20454 см-1 . Это значит, что на основе полученных параметров можно давать оптическую характеристику перренату тербия.

Повышение температуры образца до 295К не меняет картину спектра. Сдвиг линий практически не происходит и дополнительные линии, принадлежащие колебательным переходам, не обнаруживаются. Имеет место только незначительной понижение интенсивности. Следовательно, температурное состояние образца не сказывается на характере взаимодействия иона тербия с перренатным окружением и на оптические характеристики соединения.

Основные факторы, определяющие эволюцию мира

М.К.Гусейнов

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.fineprint.c