

УДК 666.1.001.5

М. З. Зиятдинова\*<sup>1</sup>, Н. В. Голубев<sup>1</sup>, Е. С. Игнатъева<sup>1</sup>, В. Н. Сигаев<sup>1</sup>, Т. Г. Хотченкова<sup>2</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

220072, Минск, пр. Независимости, 68

\* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

**ПАРАМЕТРЫ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ<sup>3+</sup> СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****Аннотация**

Синтезированы иттрийалюмооборотные стекла, активированные ионами Ть<sup>3+</sup>. По спектрам поглощения рассчитаны параметры интенсивности Джадда-Офельта для двух стекол с разной концентрацией Ть<sup>3+</sup>. Показано, что с увеличением содержания Ть<sub>2</sub>О<sub>3</sub> с 6 до 10 мол. % характер связей между ионами активатора и окружающими его лигандами не изменяется.

**Ключевые слова:** алюмооборотные стекла, тербий, параметры Джадда-Офельта.

Стекла, активированные ионами редкоземельных (РЗ) элементов, широко используются в лазерной технике, интегральной и волоконной оптике. Для расчета интенсивности  $f$ - $f$  переходов в спектрах РЗ ионов в стеклах широко применяется метод, разработанный Джаддом и Офельтом [1, 2]. В

предположении, что все штарковские компоненты начального состояния, с которых происходят переходы, заселены одинаково, сила осциллятора электрического дипольного перехода между состояниями  $J$  и  $J'$  будет иметь вид:

$$f_{расч} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t (\psi J \| U^{(t)} \| \psi' J')^2, \quad (1)$$

где  $m$  – масса электрона;  $c$  – скорость света в вакууме;  $n$  – показатель преломления;  $h$  – постоянная Планка;  $(2J+1)$  – степень вырождения уровня энергии, с которого осуществляется переход электрона;  $\Omega_t$  – параметры интенсивности, зависящие от окружения примесного РЗ иона;  $(\psi J \| U^{(t)} \| \psi' J')$  – приведенные

матричные элементы тензорного оператора Рака для соответствующего перехода, мало изменяющиеся с окружением. С другой стороны, сила осциллятора электрического дипольного перехода может быть выражена через интегральное поглощение на этом переходе:

$$f_{экспер} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda^2 N} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\lambda$  – длина волны, соответствующая барицентру межмультиплетной полосы;  $N$  – объёмная концентрация ионов активатора. Для нахождения параметров интенсивности необходимо приравнять правые части выражений (1) и (2) и решить полученную систему уравнений, предварительно определив значения интегральных коэффициентов поглощения из экспериментальных данных.

Цель работы – расчет параметров Джадда-Офельта для активированных ионами Ть<sup>3+</sup> иттрийалюмооборотных стекол близких по составу к хантитоподобному кристаллу YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Поскольку эти параметры обусловлены особенностями окружения РЗ иона, они могут позволить получить новую информацию о связи спектроскопических свойств РЗ иона и структурных особенностей стеклообразной матрицы.

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали Ть<sub>4</sub>О<sub>7</sub> (осч), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (осч), Al(OH)<sub>3</sub>

(счд), Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> (хч). Каждая порция шихты рассчитывалась на 20 г стекла. Стекла варили в платиновых тиглях объёмом ~50 см<sup>3</sup> в окислительных условиях (на воздухе) в течение 60 минут при температуре 1480°С. После этого расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой плитой до толщины 1,5–2 мм, а затем отжигали при температуре вблизи  $T_g$ . Из пластин стекло изготавливали плоские образцы толщиной ~1 мм.

Плотность и показатель преломления стекол (Табл. 1) определяли, соответственно, методом гидростатического взвешивания и с использованием рефрактометра Аббе NAR-3T. Спектры светоослабления измеряли в диапазоне 200–700 и 1400–2500 нм на двухканальном спектрофотометре Shimadzu UV-3600 при спектральной ширине щели 1 нм в коротковолновой области спектра и 20 нм – в длинноволновой.

Таблица 1. Плотность, содержание активатора и показатель преломления синтезированных стекол

Содержание Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Концентрация Tb <sup>3+</sup> , см <sup>-3</sup>	Показатель преломления n <sub>D</sub>
10	3,2686	3,61·10 <sup>21</sup>	1,6192
6	3,1083	2,11·10 <sup>21</sup>	1,6139

На рисунке 1 представлен спектр светоослабления стекла, содержащего 10 мол. % Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все наблюдаемые полосы поглощения обусловлены электронными переходами с основного <sup>7</sup>F<sub>6</sub> уровня иона Tb<sup>3+</sup> на уровни с большей энергией. Определены значения интегральных коэффициентов

поглощения полос в коротковолновой области спектра затруднено из-за частичного их перекрывания с урбаховским краем поглощения стекла. Вследствие этого для расчета параметров интенсивности были выбраны лишь полосы в районе 485, 1880, 2250 нм (рис. 1, Табл. 2).

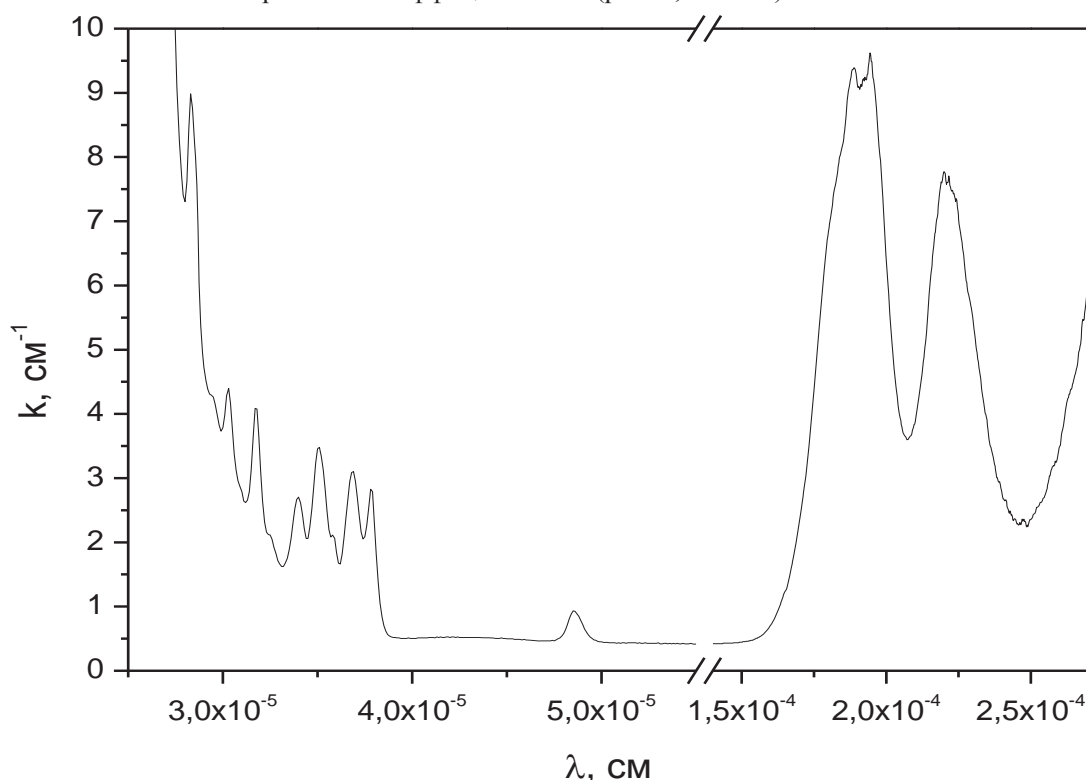


Рис. 1. Спектр светоослабления стекла 10Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для вычислений использованы значения матричных элементов для Tb<sup>3+</sup>, которые взяты из [3] и приведены в Таблице 2. Рассчитанные параметры Джадда-Офельта представлены в Таблице 3. Считается, что Ω<sub>2</sub> и Ω<sub>6</sub> отражают изменение степени

ковалентности связей РЗ иона с другими элементами, а Ω<sub>4</sub> – результат одновременного влияния Ω<sub>2</sub> и Ω<sub>6</sub>, что иногда не позволяет однозначно определить причины изменения данного параметра [4].

Таблица 2. Значения матричных элементов для Tb<sup>3+</sup>

Переход	Длина волны, см	U(2)	U(4)	U(6)
<sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	4,86·10 <sup>-5</sup>	0,0010	0,0008	0,0013
<sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0,1,2</sub>	18,78·10 <sup>-5</sup>	0	0,0482	0,99
<sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	22,51·10 <sup>-5</sup>	0	0,2324	0,4126

Примечание:  $U(t) = (\psi J \| U^{(t)} \| \psi J')^2$ .

Из рассчитанных данных (Табл. 3) видно, что значения параметров интенсивности Ω<sub>2</sub> и Ω<sub>6</sub> находятся в пределах погрешности эксперимента [5]. Это позволяет предположить, что повышение

концентрации Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти в два раза практически не сказывается на характере связей между ионами активатора и окружающими его лигандами.

Таблица 3. Параметры интенсивности Ω<sub>t</sub> для стекол с разным содержанием Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Содержание Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. %	Параметры Ω <sub>t</sub> , 10 <sup>-20</sup> см <sup>2</sup>		
	Ω <sub>2</sub>	Ω <sub>4</sub>	Ω <sub>6</sub>
10	20,3	1,11	3,02
6	24,1	0,27	2,78

Представляет также интерес сравнение полученных данных с параметрами Джадда-Офельта для соактивированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  алюмоборатных стекол с целью выяснить меняется ли локальное

окружение  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии  $\text{Ce}^{3+}$ . Такое исследование планируется в следующей работе.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гранты МК-1398.2014.3 и 14.Z50.31.0009).**

*Зиятдинова Мариям Зиннуровна аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Хотченкова Татьяна Георгиевна м.н.с. ГНУ "Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси", Белоруссия, Минск*

### Литература

1. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Physical review – 1962. Vol. 127. – P. 750-761
2. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions // Journal of Chemical Physics – 1962. Vol. 37. No. 3. – P. 511-520
3. Carnall W. T., Fields P. R., Ranjak K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III.  $\text{Tb}^{3+}$  // The Journal of chemical physics – 1962. Vol. 49. No. 10. – P. 4447-4449
4. Шарова И. С., Иванова Т. Ю., Маньшина А. А. Исследование спектроскопических параметров халькогенидных стекол системы Ga-Ge-S:Er<sup>3+</sup> // Физика и химия стекла – 2006. Т. 32. No. 1. – с. 56-68
5. Binnemans K., Cörrler-Walrand C. Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses? // Journal of Physics: Condensed Matter – 1998. Vol. 10 – P. L167-L170

*Ziyatdinova Mariyam Zinnurovna<sup>1</sup>, Golubev Nikita Vladislavovich<sup>1</sup>, Ignat'eva Elena Sergeevna<sup>1</sup>, Sigaev Vladimir Nikolayevich<sup>1</sup>, Khottchenkova Tatiana Georgievna<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.

\* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

## **JUDD-OFELT PARAMETERS OF YTTRIA-ALUMINOBORATE GLASSES DOPED WITH $\text{Tb}^{3+}$**

### **Abstract**

Yttrium aluminium borate glasses activated with  $\text{Tb}^{3+}$  ions have been investigated. Based on analysis of the absorption spectrum Judd intensity parameters  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) were calculated for two glasses with different  $\text{Tb}^{3+}$  content. It is found that increasing concentration of  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  from 6 to 10 mol. % doesn't change the character of chemical bonds between the activator ions and surrounding ligands.

**Key words:** alumonoborate glass, terbium, Judd-Ofelt intensity parameters.