

Спектры комбинационного рассеяния кристаллов сложных фторидов $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$, K_2LnF_5 и LiKYF_5 , где $\text{Ln} = \text{Y}$, Yb и Er

Вилейшикова Елена Владимировна¹

Волокитина Анна Андреевна²

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Лойко Павел Александрович, к.ф.-м.н. (Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия)

Юмашев Константин Владимирович, д-р ф.-м.н., проф. (БНТУ, Минск, Беларусь)

Хайдуков Николай Михайлович, ст. научн. сотр. (ИОНХ РАН, Москва, Россия)

vilejshikova@gmail.com

Сложные фториды щелочных и редкоземельных элементов, кристаллизующиеся в системе $\text{MF} - \text{LnF}_3$, где $\text{M} = \text{Na}$, K , Cs и $\text{Ln} = \text{Y}$, Gd , Lu , проявляют качества радиационно-стойких, прозрачных в широкой спектральной области, низкофононных матриц. Благодаря наличию кристаллографических позиций для оптически активных ионов (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}), структурным особенностям и низким энергиям фононов решетки ($400\text{-}500\text{ см}^{-1}$), данные кристаллы перспективны как лазерные среды и люминофоры. В настоящей работе представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) ряда сложных фторидов: фторэльпасолитов $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Yb , Er), калий-редкоземельных пентафторидов K_2LnF_5 ($\text{Ln} = \text{Y}$, Yb) и калий-литиевого пентафторида LiKYF_5 , синтезированных в гидротермальных условиях в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва, Россия). Структуры кристаллов относятся к следующим сингониям: $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$ - кубической (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, #225), K_2LnF_5 - ромбической (пр. гр. $\text{Pn}21\text{a}$, #33), LiKYF_5 - моноклинной (пр. гр. $\text{P}21/\text{c}$, #14). Данные кристаллы перспективны как материалы для up- и down-конверсионных люминофоров и лазерных активных сред [1-3].

Для измерения спектров КР использовался микро-КР спектрометр Renishaw inVia (Англия), работающий в геометрии обратного рассеяния и оборудованный 50-кратным объективом и edge-фильтром. Для возбуждения спектров КР использовалось излучение Ar^+ лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 488\text{ нм}$). Время экспозиции спектров составляло 10 с, число накоплений - 30. Измеренные спектры КР приведены на рисунке 1.

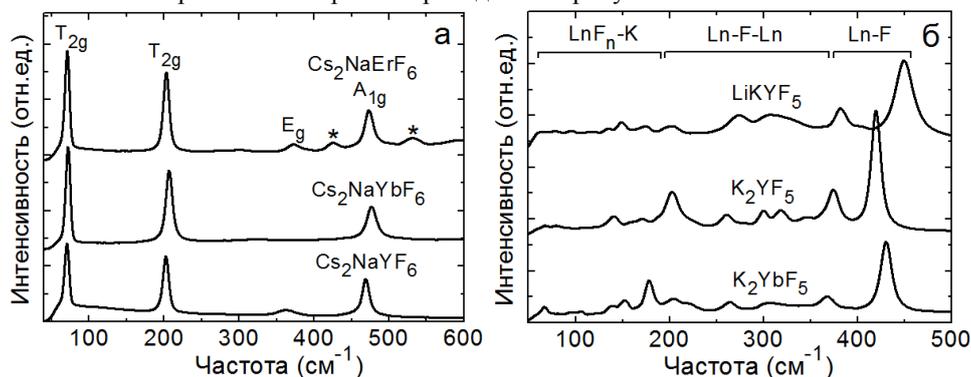


рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Yb , Er) (а), K_2LnF_5 ($\text{Ln} = \text{Y}$, Yb) и LiKYF_5 (б), $\lambda_{\text{возб}} = 488\text{ нм}$, * - люминесценция примесных ионов

В структуре фторэльпасолитов $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$ ионы Cs^+ располагаются в кубо-октаэдрических позициях, а ионы Na^+ и Ln^{3+} , чередуясь, располагаются вдоль оси симметрии кристаллической ячейки в октаэдрических позициях. Высокосимметричные неискаженные полиэдры LnF_6 не имеют общих галоидных ионов F^- , поэтому ионы Ln^{3+} оказываются в изолированном окружении с симметрией O_h . Активными в спектрах КР являются четыре колебания: по одному - с симметрией A_{1g} и E_g и два - с симметрией T_{2g} [4]. Валентное полносимметричное колебание A_{1g} , принадлежащее полиэдрам ионов Ln^{3+} и Na^+ ($\text{F} - \text{Na}$, $\text{F} - \text{Ln}$), определяет высокочастотную границу фононного спектра эльпасолитов и является наиболее чувствительным к изменению ионного радиуса Ln^{3+} . Близость ионных радиусов $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ (0.90 \AA), Er^{3+} (0.89 \AA) и Yb^{3+} (0.868 \AA , для к.ч. VI) определяет сходство спектров КР для кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$. С уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} по отношению к Na^+ (1.02 \AA , к.ч. VI), увеличивается частота полносимметричного A_{1g} (от 467 см^{-1} для $\text{Ln} = \text{Y}$ до 473 см^{-1} для Er и 477 см^{-1} для Yb) и трижды вырожденного колебания T_{2g} (от 202 см^{-1} для $\text{Ln} = \text{Y}$ до 204 см^{-1} для Er и 207 см^{-1} для Yb). Колебательное состояние с частотой 69 см^{-1} для $\text{Ln} = \text{Y}$ и 71 см^{-1} для $\text{Ln} = \text{Yb}$, Er относится к колебаниям ионов $\text{Cs}^+ - \text{Cs}^+$ (среднее межионное расстояние $\sim 4.5\text{ \AA}$). Дополнительные полосы в высокочастотной области спектра для $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ (отмечены *) связаны с люминесценцией ионов Er^{3+} .

Структура низкосимметричных пентафторидов K_2LnF_5 , где $\text{Ln} = \text{Y}$, Yb , выглядит следующим образом. Сильно искаженные полиэдры LnF_7 (симметрия позиции Ln^{3+} : C_1) формируют цепочечную структуру вдоль оси b , объединяясь общими ионами фтора F^- . Ионы K^+ заполняют позиции низшей симметрии, распределяясь вдоль

цепочек LnF_7 . В ромбических кристаллах K_2LnF_5 полиэдры LnF_7 делят по две грани, в результате чего в структуре формируются изолированные друг от друга цепочки, удаленные друг от друга на расстояние $> 6.3 \text{ \AA}$, при этом межионные расстояния $Ln^{3+}-Ln^{3+} < 3.8 \text{ \AA}$. При замещении половины ионов K^+ ионами Li^+ ($LiKLnF_5$), симметрия кристаллической ячейки понижается до моноклинной. Ионы щелочных металлов K^+ и Li^+ обладают различным радиусом: 1.38 и 0.76 \AA (к.ч. VI), соответственно. В результате полиэдры LnF_8 в моноклинной структуре $LiKLnF_5$ объединяются соседними ионами F в плоскостях (001) и каждый полиэдр LnF_8 делит по шесть ионов F , формирующих три грани полиэдра. При этом полиэдры LnF_8 не испытывают существенных искажений: симметрия позиции Ln^{3+} сохраняется (C_1), а среднее расстояние $Ln - F$ практически не изменяется: 2.3 \AA . Поэтому следует ожидать сходства высокочастотной части спектров КР для кристаллов K_2LnF_5 и $LiKLnF_5$, что подтверждается рис. 1 (б).

Для ромбических кристаллов K_2LnF_5 в спектрах КР активно 90 внутренних невырожденных колебаний симметрии A_1 , A_2 , B_1 и B_2 (точ. гр. C_{2v}). Спектральное положение валентного полносимметричного колебания A_1 смещается в высокочастотную сторону (от 419 до 429 см^{-1}) при уменьшении ионного радиуса Ln^{3+} . Также изменения испытывает область спектра $160-360 \text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям $Ln-F-Ln$, чувствительным к искажениям полиэдров LnF_7 . Для моноклинного кристалла $LiKYF_5$ (точ. гр. C_{2h}) из 90 внутренних колебаний в спектрах КР активны только колебания симметрии A_g и B_g . Наиболее высокочастотное внутреннее колебание A_g [5] со спектральным положением 447 см^{-1} соответствует колебанию A_1 в кристаллах K_2LnF_5 и принадлежит полиэдрам LnF_7 . Спектр КР кристалла $LiKYF_5$ по отношению к спектрам ромбических кристаллов несущественно сдвинут в высокочастотную область, а полосы несколько уширены, что может быть связано с изменением окружения ионов в полиэдре LnF_8 .

Исследованные кристаллы сложных фторидов обладают низкочастотными фонными спектрами, что наряду с особенностями их структуры обеспечивает большие времена жизни возбужденных состояний ионов-активаторов (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} и др.), и может быть использовано для увеличения эффективности up- и down-конверсионного преобразования.

Список публикаций:

- [1] Loiko P. A., Khaidukov N. M., Méndez-Ramos J., et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 170. No. 1. p. 1-7.
- [2] Smith A., Martin J. P. D., Sellars M. J., et al. // *Opt. Commun.* 2001. V. 188. No. 1-4. p. 219-232.
- [3] Loiko P. A., Khaidukov N. M., Méndez-Ramos J., et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 175. p. 260-266.
- [4] Ning L., Tanner P. A., Shangda X. // *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 31. No. 1. p. 51-61.
- [5] Vtyurin, A. N., Isaenko, L. I., Krylova, S. N., Yelissejev, A., Shebanin, A. P., Zamkova, N. G. // *Comp. Mat. Sci.* 2006. V 36. No. 1. p. 212-216.

Исследование структуры стеклокерамик с нанокристаллами ортониобатов $Ho^{3+}:YNbO_4$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Волокитина Анна Андреевна

Университет ИТМО

Лойко Павел Александрович, к.ф.-м.н. (университет ИТМО)

Дымищиц Ольга Сергеевна, к.хим.н. (НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»)

Центер Марина Яковлевна, к.ф.-м.н. (НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»)

anna.itmo@gmail.com

Прозрачные нанофазные стеклокерамики (СК) с ионами редких земель RE^{3+} , перспективны в качестве активных сред твердотельных и волоконных лазеров и усилителей, а также как материалы для люминофоров. Прозрачные СК получают методом вторичной термической обработки исходных стекол специальных составов. Недавно были созданы прозрачные СК, содержащие нанокристаллы редкоземельных ортониобатов в роли оптически активных кристаллов и нуклеаторов объемной кристаллизации литиевоалюмосиликатной фазы со структурой β -кварцевого твердого раствора [1,2]. Было показано, что в зависимости от режима термической обработки изменяется структура ортониобатных кристаллов и, следовательно, люминесцентные свойства ионов RE^{3+} , входящих в эти кристаллы [1,2]. Поэтому изучение закономерностей структурных превращений важно для создания СК с оптимальными спектральными свойствами. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света впервые исследуются прозрачные СК, содержащие кварцеподобные твердые растворы и нанокристаллы ортониобата иттрия, $YNbO_4$, активированные ионами гольмия, Ho^{3+} .

Исходное стекло состава $18 Li_2O - 27 Al_2O_3 - 55 SiO_2$ (мол%) [1] было допировано оксидами редких земель Y_2O_3 (2.7 мол%), Ho_2O_3 (0.5 мол%), а также оксидом ниобия, Nb_2O_5 (3.2 мол%). Синтез стекла осуществлялся при температуре $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Стекло отливало на металлическую плиту и отжигалось при температуре $620 \text{ }^\circ\text{C}$. Прозрачные СК были получены путем вторичной термической обработки исходного стекла при температурах T от 720 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6–24 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА)