



UDK: 538.632.4

Mariya MALISHEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti, Fizika fakulteti Fotonika kafedrasida dotsent v.b

Furkat TUROTOV,

O'zbekiston Milliy universiteti, Fizika fakulteti Fotonika kafedrasida katta o'qituvchisi

E-mail: f.turotov@nuu.uz, fturotov@gmail.com

Katta ilmiy xodimi, f.-m.f.d A. Saparbaev taqrizi asosida

SPEKTRNING KO'RINADIGAN SOHASIDAGI TbF₃ KRISTALNING YUTILISH VA LYUMINESSENSIYASI SPEKTRLARI

Annotatsiya

Ftoridli nodir yer birikmalarining noyob optik va magnitoptik xususiyatlaridan optik tolali yorug'lik tashuvchilarda, svetovodlarda, ultrabinafshaviy, ko'rinadigan va o'rtacha infraqizil diapazonlarda ishlaydigan qator sensorlar uchun optik materiallar ishlab chiqarishda legirolovchi qo'shimchalar qo'shish, qattiq jisimli lazerlar yaratishda qo'llaniladigan materiallar sifatida foydalaniladi.

Kalit so'zlar: Nodir yer birikmalari, spektr, yutilish, lyuminessensiya.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛА TbF₃ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА.

Аннотация

Уникальные оптические и магнитооптические свойства фторидных соединений редкоземельных элементов используются при введении легирующих добавок в оптические волокна и световоды, при разработке оптических материалов для сенсоров, работающих в ультрафиолетовом, видимом и среднем инфракрасном диапазонах, а также в качестве материалов для создания твердотельных лазеров.

Ключевые слова: соединения редкоземельных элементов, спектр, поглощение, люминесценция.

ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTRA OF THE TbF₃ CRYSTAL IN THE VISIBLE SPECTRAL REGION

Annotation

The unique optical and magneto-optical properties of rare-earth fluoride compounds are utilized through the introduction of dopant additives into optical fibers and waveguides, in the development of optical materials for sensors operating in the ultraviolet, visible, and mid-infrared ranges, as well as in materials used for the fabrication of solid-state lasers.

Keywords: Rare earth compounds, spectrum, absorption, luminescence.

Kirish. Ma'lumki, TbF₃ tipidagi nodir yer birikmalari (Tb – uch valentli nodir yer ion) – nodir yer trifloridi ortorobik kristall strukturaga ega ($D^{16}_{2h} - P_{6mm}$ fazoviy grupp [1.2]). Elementar yacheyka R₃ ning 4 formulalar birligini o'z ichiga oladi bunda nodir yer ion Tb³⁺ uning tarkibida ikki kristallografik – ekvivalent bo'lmagan joylarda joylashgan bo'lib monoklin lokal simmetriyaga ega (C_s nuqtaviy simmetriya guruhi). Tb³⁺ nodir yer ionlarining nodir yer trifloridi strukturasi bunday joylashuvi ularning kichik radiusga ega ekanligi va ideal rombik strukturalardagi kristallografik buzilishlar shunga olib keladiki, bu holda nodir yer ionning kislorodli qobig'i shunday o'zgaradiki, bunda birdan-bir mumkin bo'lgan simmetriya elementi "b"- kristall o'qiga perpendikulyar bo'lgan "ac" tekisligidagi qaytishi bo'yicha qoladi. Shu sababli C_s guruhiy ko'paytirish qonuniga: $A \times B = B \times A = B$; $A \times A = A$ va $B \times B = A$. bo'ysinuvchi keltirilmagan ikki bir o'lchovli A va B tasavvurlarga ega bo'ladi.

Uch valentli nodir yer ionlarining turli holatlari orasidagi o'tish turlari va energetik spektrlari umumiy holda $4f^n$ - konfiguratsiyaga mos keluvchi energetik sathlar aynigan va nodir yer ionlari uchun mos holatlar soni yetarlicha, bu esa energetik spektrning murakkab ko'rinishiga olib keladi. nodir yer ionlarining bu energetik xolatlari o'rtasida uch xil o'tishlar sodir bo'lishi mumkin: elektrodipol, elektrovadrupol va magnitdipol [3]. Ma'lum tanlash qoidasiga ko'ra, faqatgina elektrodipol o'tishlarga sodir bo'lishi mumkin, bunda S kvant soni o'zgarmaydi, L va J kvant sonlari 0, $\pm J$, oraliqda o'zgaradi, J=0 dan J=0 ga o'tishi ta'qiqlanadi. Bundan tashqari LA - PORT qoidasi bajarilishi shart, bundan ko'rinadiki turli juftlikdagi termlar o'rtasidagina o'tishlar sodir bo'lishi mumkin. Bunda ruxsat etilgan elektrodipol o'tishlar ossilatori kuchi $f \approx 10^{-1} - 10^{-2}$ [4] ni tashkil qiladi. Elektrovadrupol va magnitdipol o'tishlar boshqa tanlash qoidasiga bo'ysunadi va ular bir xil juft termlar orasidagina sodir bo'ladi. Bunday o'tishlar ossilatorlari kuchi ruxsat etilgan elektrodipol o'tishlar ossilatorlari kuchidan 6 - 7 daraja kichik [4].

Hozirgi vaqtda erkin nodir yer ionlari energetik spektrlari hisoblashning shunday sonli metodlari mavjudki, ular multipletlik, asosiy va uyg'otilgan konfiguratsiyalar asosiy termlar xolatlarini aniqlash imkonini beradi. Kelgusida bizni faqatgina nodir yer ionlarning asosiy $4f^n$ va birinchi uyg'otilgan $4f^{(n-1)}5d$ konfiguratsiyalar holatlari qiziqirishi sababli, biz erkin nodir yer ionlari uchun bu holatlarning nazariy jihatdan hisoblashlar amalga oshirilgan ishlarga e'tibor beramiz.

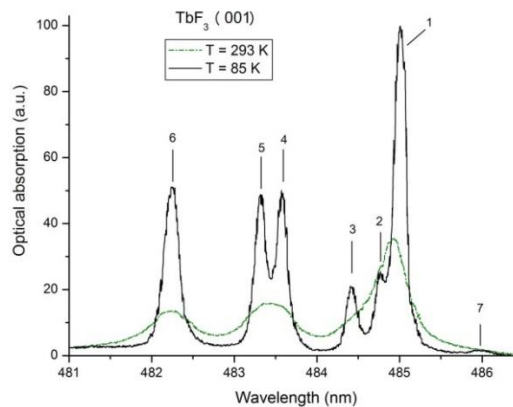
[5] ishda ichiga erkin nodir yer ionlari konfiguratsiyalarining $4f^n$ va $4f^{(n-1)}5d$ xolatlari mavjud bo'lgan energetik intervallarni hisoblash natijalari keltirilgan. Xuddi shu yerda granatlar erkin ionlari multipletlarining nazariy hisoblangan xolatlari, nodir yer birikmalari fluoressensiyalari va yutilish spektrlarida kuzatiladigan chiziqlar xolatlarini solishtirish asosida olingan barcha uch valentli nodir yer ionlari $4f^n$ konfiguratsiyalari energetik sathlarining sxemalari keltirilgan. [6] ishda elementning tartib nomeriga bog'liq holda erkin uch valentli ionlarning $4f^n$ va $4f^{(n-1)}5d$ quyi konfiguratsiyalari markazlari holatlarining

hisoblangan bog'lanishlari keltirilgan. Bu bog'lanishlar grafiklaridan ko'rinadiki yadro zaryadining bir - birlikka o'zgarishi $4f \rightarrow 5d$ elektronlari bog'lanish energiyalari orasidagi farq $4000-5000 \text{ sm}^{-1}$ ga ortishi, ya'ni ion tartib nomerining ortishi vakuum ultrabinafsha sohasidagi barcha uch valentli NY ionlar uchun $4f \rightarrow 5d$ o'tish tiplariga mos to'liq uzunliklari va asosiy $4f^n$ va uyg'otilgan $4f^{(n-1)}5d$ xolatlar orasidagi masofalarning ortishiga olib kelishi ko'rinib turibdi.

Tadqiqot obyekti. TbF_3 kristallari grafitli isitish qurilmasiga ega bo'lgan kamerada qotishmadan Bridjment metodikasi bo'yicha o'stirildi. Dastlabki TbF_3 shixt gidroftorit usulida Terbiy oksididan Tb_4O_7 (99,998%, LANXIT) tayyorlandi. O'stirish kamerasida dastlab (10^{-3} Pa) gacha vakuum olindi va [7] ishda bayon qilingan metodika bo'yicha CF_4 (99,999%), atmosferasida kristallanish jarayoni amalga oshirildi.

Temperatura gradienti 65 K/sm ni tashkil qildi va bunda kristallni cho'zish tezligi 3mm/soat ga teng qilib ushlab turildi. O'stirilgan kristallarning sovutish tezligi 50K/soat dan oshirilmadi. O'stirilgan TbF_3 kristallari och pushti rangga ega bo'lib diametri 40 mm gacha, kristallarda sochilish effektlari kuzatilmadi.

Natijalar va ularni muhokama qilish. Ushbu maqolada rombik (fazoviy simmetriya guruhi Pnma TbF_3 kristalida yuqori ($T = 293\text{K}$), ham past ($T = 85\text{K}$) temperaturalarda kuzatilgan yutilish va lyuminesensiya spektralarining o'lchov natijalari keltirilgan. Barcha optik tadqiqotlar rombik TbF_3 kristallining [001] kristallografik o'qi bo'yicha amalga oshirilgan. Shuni alohida ta'kidlash joizki, olingan eksperimental natijalarimiz (1-rasmga qarang) past temperaturalarda topilgan barcha yutilish chiziqlari $481-487 \text{ nm}$ to'liq uzunligi oralig'ida jamlanganligini va 481 nm dan past to'liq uzunliklarida amalda kuzatilmagligini aniq ko'rsatdi.



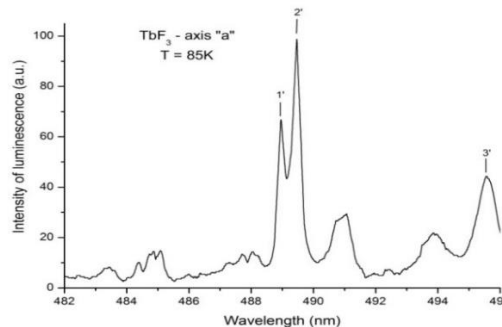
1-rasm. Triflorit terbiyga ortorombik kristallning [001] kristallografik o'qi bo'yab yorug'lik tarqalishida $T=85$ va $T=273 \text{ K}$ temperaturalarda olingan yutilish spektrlari.

Uyg'otilgan $4f \rightarrow 4f$ yoki $4f \rightarrow 5d$ o'tishlar ya'ni jarayonlari spektrning ultrabinafsha sohasida joylashgan o'tishlar $4f \rightarrow 4f$ emission taqiqlangan (elektrodipol aqinlashishga) o'tishlar bilan bog'liq lyuminesensiyaning yuzaga keltiradi. 1-rasmdan ko'rinib turibdi. Bu yerda TbF_3 , monokristalning lyuminesensiya spektri keltirilgan bo'lib, bu spektr $481-486 \text{ nm}$ spektral diapazonda yozilgan. Shuni ta'kidlashimiz mumkinki, biz olgan eksperimental kattaliklar shuni ko'rsatadiki past temperaturalarda barcha aniqlangan yutilish chiziqlari $481 - 487 \text{ nm}$ to'liq uzunligi intervalida mujassamlangan bo'lib, 481 nm dan kichik to'liq uzunliklarda bu chiziq kuzatilmadi.

${}^7\text{F}_6$ Asosiy multipletning quyi sathostilaridan o'tishlariga mos keluvchi optik yutilish chiziqlari ya'ni fluorid kristalidagi Tb^{3+} nodir yer ioni asosiy ($4f^8$) konfiguratsiyasining uyg'otilgan ${}^5\text{D}_4$ multipleti Shtark sathostilarining kristal maydondagi ajralishlarida 1-rasmda keltirilgan va 1-6 raqamlari bilan belgilangan.

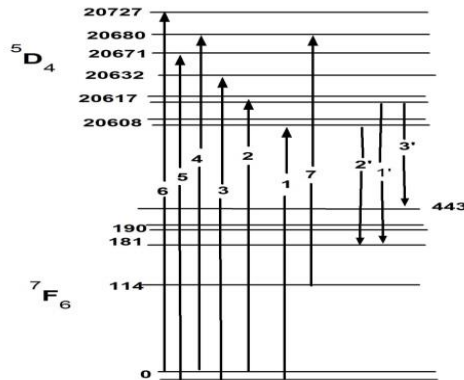
Qolgan yutilish chiziqlari, 7 va undan yuqori raqamlar bilan belgilangan bo'lib ular ${}^7\text{F}_6$ multipletning yuqori energiyali sathlaridan uyg'otilgan ${}^5\text{D}_4$ multiplet sathostilaridagi optik o'tishlarga mos keladi va ularning intensivligi pastligi sababli 1-rasmda ko'rsatilmagan.

Terbiyli trifloridning yutilish spektrlari bo'yicha olingan eksperimental natijalardan ko'rinadiki TbF_3 da ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ yutilish polosasidagi uzun to'liq chiziqlar qatorining "muzlatilganligi" bilan bir qatorda nurlanishning qisqa to'liqlari intensivliklarining ortishi, bir vaqtning o'zida kristallni sovutish jarayonida yuzaga keladigan kuzatiladigan chiziqlarning keskin torayishi va ular intensivliklarining ortishi bilan boradi



2-rasm. TbF_3 ning lyuminesensiya spektri, rombik kristallning [100] kristallografik o'qi bo'yab chiziqli polarizatsiyalangan emissiya tarqalishida $T = 85 \text{ K}$ haroratda o'lchangan.

Bundan tashqari, $T = 85$ K da kuzatilgan temperaturada kuzatilgan ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ nurlanishli o'tishlardagi, TbF_3 trifloridning lyuminessensiyasi spektrlari (2-rasmga qarang) lyuminessensiyaning yaxshi ruxsat etilgan yetarlicha tor chiziqlari orqali shakl olgan bo'lib, u yetarlicha katta aniqlikda (bir necha sm^{-1} aniqlikda) $4f \rightarrow 4f$ optik o'tishlarda kombinatsiyalanuvchi 5D_4 va 7F_6 multipletlar shtark sathostilari energiyalarini aniqlash va nurlanishli o'tishlarni ishonchli identifikatsiya (aniqlash) imkonini beradi. 85 K temperaturada Tb^{3+} ionni 5D_4 va 7F_6 multipletlari shtark sathostilari orasida sodir bo'luvchi optik o'tishlar bilan bog'liq yutilish va fluoressensiya spektrlarini o'lchash natijalarini solishtirish. 3 – rasm keltirilgan optik o'tishlar sxemasini tuzish, sathostilari energiyalarini aniqlash va ularning multipletlaridagi optik o'tishlarda kombinatsiyalanuvchi joylashishlarini aniqlash imkonini beradi.



3-rasm. 90 K temperaturada TbF_3 kristalldagi Tb^{3+} NY ionni 7F_6 va 5D_4 multipletlari shtark komponentalari orasidagi optik o'tishlar sxemasini

Keltirilgan optik o'tishlar sxemasidan kelib chiqadiki, birinchidan nurlanishning 1,2,...6, (shuningdek 3 – rasmdagi) qator chiziqlar rezonans chiziqlari hisoblanadi. Ikkinchidan $T = 85$ K temperaturada olingan va lyuminessensiya spektrlari tahlili jarayonida 5D_4 va 7F_6 multipletlar shtark sathostilarini aksariyat qismi [8] ishda keltirilgan o'tishlar energiyasi bilan miqdoriy jihatdan yaxshi moslikni ko'rsatadi. Shuni alohida ta'kidlash joizki [8] ishda olingan $115, 257$ sm^{-1} energiyali sathostilarini "kvaziaynigan" xarakteri yutilish spektrlarida va lyuminessensiyada amalda kuzatilmadi, lekin ushbu ishda olingan natijalar bilan tajribada olingan tadqiq qilinayotgan multipletlarning shtark sathostida energiyalarini solishtirish qolgan kvant holatlari energiyalari uchun sifatli mos kelishni namoyish etadi. Shu sababli, qolgan 7F_6 va 5D_4 multipletlar yuqori shtark sathostilarining aynishi karraligi (3 – rasmda keltirilgan) [8] ish natijalariga mos holda beriladi. Bizning fikrimizcha tadqiq qilinayotgan kristallning yutilishi va lyuminessensiya spektrlaridagi optik o'tishlarning yuqorida keltirilgan identifikatsiyalari aniqligi magnitoptik eksperimental tadqiqotlar bilan asoslanadi. Ushbu Zeeman effekti tadqiqotlari $T=85$ K temperaturada kristallning - [001] kristallografik o'qi bo'ylab tarqaluvchi chiziqli qutblangan yorug'likda TbF_3 kristallda o'tkazildi. Bu tadqiqot ishlarining ilmiy natijalarini keyingi ishlarimizda keltirib o'tamiz.

Xulosa. TbF_3 kristalldagi Tb^{3+} ionlarining optik spektrlarini tadqiq qilish natijalari asosida quydagi xulosalarni chiqarish mumkin. $4f \rightarrow 4f$, shuningdek $4f \rightarrow 5d$ uyg'otilgan o'tishlarning energiyalari spektrining UB sohasida bo'lib, ular ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ va ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ emission taqiqlangan (elektrodipol yaqinlashishda) $4f \rightarrow 4f$ o'tishlar bilan bog'liq intensiv lyuminessensiya polosalarining paydo bo'lishiga olib kelishi ko'rsatildi va 85 K temperaturada o'lchangan Tb^{3+} ionning ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ multipletlari shtark sathostilari orasida sodir bo'luvchi optik o'tishlar bilan bog'liq yutilish va lyuminessensiya spektrlarini solishtirish shtark sathostilari orasidagi optik o'tishlar sxemasini tuzish, sathostilari energiyalarini aniqlash va ularning multipletlaridagi optik o'tishlarda kombinatsiyalanuvchi joylashishlarini aniqlash imkonini berdi.

ADABIYOTLAR

1. A. Zalkin and D.H. Templeton. J. Amer. Chem. Soc., V.75, P. 2453 (1953).
2. M. Piotrowski, H. Ptasiewicz-Bak, and A. Murasik. Phys. Stat. Sol. (a), V. 55, K163 (1979).
3. Метфессель Э., Маттис Д. Магнитные полупроводники. - М.: Мир, 1972. - 405 с., ил.
4. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М.: Гостехиздат, 1953. - 456 с., ил.
5. Dieke G. H., Crosswhite H.M., Dunn B. Emission spectra of the doubly and triply conized rare earth - J. Dpt. Soc. Amer - 1961. - V.51. - N/ 8. - P. 820 – 827
6. Dieke G. H., Crosswhite H.M. The spectra of doubly and tri- ply ionized rare earth. - Appl. Opt. - 1963 - V.2. - N7- P.675-68.
7. D. N. Karimov, D. S. Lisovenko, N. L. Sizova, et al. Crystallogr. Rep. V. 63, P. 96–103 (2018).
8. John B. Gruber, Dhiraj K. Sardar, Kelly L. Nash, Uygun V. Valiev, Abdulla A. Uzokov, and Gary W. Burdick. Journ. of Lumines. (2008), V. 128, No. 8, P. 1271.