

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМ M_3NdCl_6
($M = K, Rb, Cs$)**

Предложены оптимальные методы синтеза твердых бинарных хлоридов состава M_3NdCl_6 . Установлен характер зависимости спектров поглощения и люминесценции полученных соединений от природы щелочного металла. Показано, что в ряду $K_3NdCl_6 - Rb_3NdCl_6 - Cs_3NdCl_6$ стабилизируется октаэдрическая координация неодима. Соединения M_3NdCl_6 можно рассматривать в качестве перспективных высококонцентрированных люминофоров.

Ключевые слова: европий, бинарные хлориды, синтез, люминесценция.

S. Shilov, V. Pak

**LUMINESCENCE-SPECTRAL PROPERTIES OF THE CHLORIDE SYSTEM
 M_3NdCl_6 ($M = K, Rb, Cs$)**

Optimized methods for the solid binary chlorides M_3NdCl_6 synthesis have been proposed. The character of the synthesized compounds absorption and luminescence spectra dependence on the alkali metal nature was established. The stabilization of the neodymium octahedral coordination was shown in the row $K_3NdCl_6 - Rb_3NdCl_6 - Cs_3NdCl_6$. The compounds M_3NdCl_6 may be considered as promising high-concentrated luminescent materials.

Keywords: europium, binary chlorides, synthesis, luminescence

В результате активного поиска, который длится уже более сорока лет, создано большое число различных по структуре и химическому строению лазерных кристаллов. Среди них доминируют оксидные и фторидные соединения, генерационные свойства которым придают ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Возможным направлением разработки эффективных люминесцентных и лазерных материалов может стать использование в качестве кристаллов-матриц смешанных, относительно разупорядоченных систем типа твердых растворов. В таких средах ионы Ln^{3+} могут образовывать несколько типов центров с различной структурой. В результате в спектрах поглощения присутствуют широкие полосы, что значительно повышает коэффициент использования энергии источников возбуждения. Таким образом получены, в частности, люминофоры (по-

тенциально лазерные среды) на основе галогенидных кристаллов и соединений, в которых анионами одновременно являются кислород и фтор или кислород и сера [4]. Технология получения люминофоров и лазерных кристаллов пополнилась методом прессования при высоких температурах. С использованием этого прогрессивного приема получены, например, системы $\text{CaF}_2\text{-Dy}^{2+}$; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (итролокс) [8]. Недавно методом горячего прессования получены лазерные среды в виде прозрачных керамик на основе фторидов Li, Ca, Sr, Ba и РЗЭ, достоинством которых является короткий фонный спектр (по сравнению с оксидами), что ослабляет монофононную релаксацию возбуждения и обеспечивает длительное время свечения [2].

И все же традиционный синтез оксидных материалов связан с использованием высоких температур. Фторидные соединения также характеризуются высокими температурами плавления и, кроме того, они агрессивны и экологически небезопасны. В связи с этим продолжает существовать необходимость поиска новых люминесцирующих соединений, в той или иной степени выгодно отличающихся от известных. Отметим также, что в подавляющем большинстве огромного массива работ по спектроскопии люминесцентных и лазерных материалов, включающих ионы РЗЭ, последние рассматриваются в качестве активных центров в различных средах (матрицах). Однако необходимость создания твердотельных оптических квантовых генераторов с высокой концентрацией активатора смещает направление исследований в сторону соединений РЗЭ, поскольку именно в этом случае обеспечивается максимальная плотность центров свечения. Поэтому исследование спектрально-люминесцентных свойств поликристаллических соединений M_3LnCl_6 представляется актуальным.

В солевых системах MCl-LnCl_3 , где $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$, давно и определенно установлено наличие конгруэнтно плавящихся соединений состава M_3LnCl_6 со структурой эльпасолита [1]. В кубической гранцентрированной ячейке (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) атомы Ln занимают позицию с локальной симметрией O_h в центре правильного октаэдра $[\text{LnCl}_6]^{3-}$. При этом, однако, оставались практически не изученными спектральные свойства этих соединений. В связи с этим в настоящей работе на примере системы M_3NdCl_6 оптимизированы методы очистки и синтеза соединений и охарактеризованы их спектрально-люминесцентные свойства.

Синтез соединений M_3NdCl_6

До настоящего времени не существует общепринятой методики получения безводных хлоридов РЗЭ [3, 5]. Как оптимальный (с позиций качества получаемых соединений, скорости и простоты процесса) был выбран метод обезвоживания и дохлорирования кристаллогидрата хлорида неодима продуктами разложения хлорида аммония:



Смесь кристаллогидрата $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и хлорида аммония в отношении 1:6 нагревали при температуре 350°C , т. е. выше температуры разложения хлорида аммония, до полного его исчезновения в тигле. Затем безводный хлорид неодид-

ма подвергали вакуумной (10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст.) дистилляции в цельнопаянной кварцевой установке.

Поликристаллические соединения M_3NdCl_6 ($M = K, Rb, Cs$) получали двумя способами. Первый представлял собой вакуумную перегонку из расплава, содержащего предварительно обезвоженные хлориды щелочного металла и неодима в отношении 3:1. По второму способу проводили упаривание растворов MCl и $NdCl_3$ в присутствии концентрированной соляной кислоты с последующим прокаливанием и плавлением сухого остатка при температуре $800^\circ C$. Расплавы представляли собой прозрачные жидкости. В ходе их отвердевания интенсивность окраски соединений при переходе от (K_3NdCl_6) к (Cs_3NdCl_6) изменялась от сиреневой до голубой. Анализ содержания неодима и хлора во всех случаях соответствовал составу M_3NdCl_6 . С целью подготовки образцов для спектроскопических измерений применялся метод прессования под давлением ~ 20 т/см². При этом получали тонкие (0,1–0,3 мм) оптически прозрачные пластинки. Для изменения концентрации РЗЭ в образцах и получения качественных спектров поглощения поликристаллы M_3NdCl_6 прессовали совместно с соответствующими хлоридами щелочных металлов. Во всех случаях было выявлено выполнение закона Ламберта-Бера. Таким образом, прессование оказывается простым и эффективным способом получения оптических материалов на основе поликристаллических препаратов M_3NdCl_6 .

Значения плотности, молярного объема и температуры плавления M_3NdCl_6 (табл. 1) закономерно возрастают при переходе от калия к цезию. Полученные соединения термически устойчивы: длительное нагревание их на воздухе выше температур плавления не сопровождается разложением и не приводит к изменению спектральных характеристик.

Таблица 1

Плотность, молярный объем и температура плавления соединений M_3NdCl_6

	K_3NdCl_6	Rb_3NdCl_6	Cs_3NdCl_6
$\rho, \text{г/см}^3$	2,30	2,85	3,25
$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	206,3	215,3	232,6
$T_{пл}, ^\circ C$	680	780	813

Спектры поглощения соединений M_3NdCl_6

Для спектров поглощения M_3LnCl_6 специфично проявление большого числа узких полос различной интенсивности в видимой и ИК-области спектра, отвечающих как чисто электронным, так и электронно-колебательным переходам. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения K_3NdCl_6 и Cs_3NdCl_6 , снятые при комнатной температуре. В табл. 2 сведены значения сил осцилляторов основных электронных переходов M_3NdCl_6 в области 11000 – 30000 см⁻¹, а в табл. 3 с целью сравнения даны характеристики акваиона, кристаллогидрата хлорида неодима и аниона $[NdCl_6]^{3-}$.

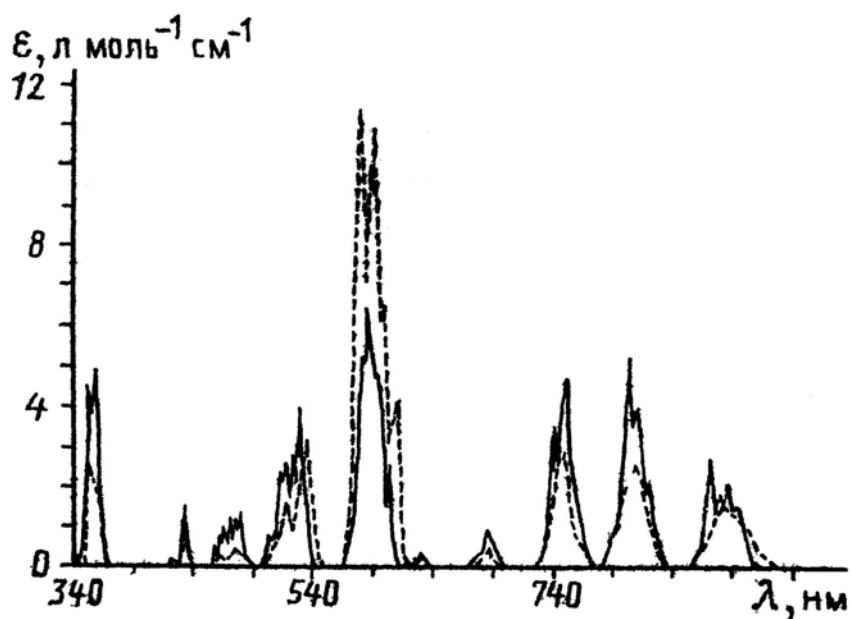


Рис. 1. Спектры поглощения неодима в Cs_3NdCl_6 (штриховая линия) и K_3NdCl_6 (сплошная линия)

Таблица 2

Силы осцилляторов ($P \cdot 10^6$) основных полос поглощения неодима в поликристаллах M_3NdCl_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Область спектра	SLJ	K_3NdCl_6		Rb_3NdCl_6		Cs_3NdCl_6	
		эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
11000–12000	$F_{3/2}$	3, 20	3, 34	3, 81	2, 88	3, 10	3, 16
12000–13000	${}^4F_{3/2}; {}^2H_{9/2}$	6, 47	7, 87	5, 40	7, 57	4, 25	5, 61
13000–14200	${}^4F_{7/2}; {}^4S_{3/2}$	6, 64	6, 88	6, 73	7, 04	4, 05	3, 46
14200–15200	${}^4F_{9/2}$	0, 97	0, 58	1, 11	0, 58	0, 40	0, 36
16600–18200	${}^4G_{5/2}; {}^2G_{7/2}$	16, 16	16, 43	19, 75	20, 17	35, 13	35, 22
18600–20200	${}^2K_{13/2}; {}^4G_{7/2}; {}^4G_{9/2}$	10, 65	7, 18	12, 17	6, 91	8, 78	7, 60
20200–22400	${}^2K_{15/2}; {}^2G_{9/2}; {}^2D_{3/2}; {}^4G_{11/2}$	4, 00	1, 60	4, 24	1, 42	1, 34	1, 34
23100–24200	${}^2P_{1/2}; {}^2D_{5/2}$	1, 67	0, 99	1, 51	0, 83	0, 60	0, 96
27600–29800	${}^4D_{3/2}; {}^4D_{5/2}; {}^2I_{11/2}; {}^4D_{11/2}; {}^2L_{15/2}$	18, 01	18, 65	14, 72	15, 79	8, 36	8, 32

Таблица 3

Силы осцилляторов ($P \cdot 10^6$) основных полос поглощения иона Nd^{3+} в воде, в поликристаллах $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в $[\text{NdCl}_6]^{3-}$ [10]

Область спектра	SLJ	$\text{Nd}^{3+}(\text{aq})$		$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$[\text{NdCl}_6]^{3-}$	
		эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
11000–12000	$F_{3/2}$	2, 50	2, 39	3, 81	4, 82	0, 92	–
12000–13000	${}^4F_{3/2}; {}^2H_{9/2}$	8, 27	9, 52	18, 13	19, 64	1, 27	–
13000–14200	${}^4F_{7/2}; {}^4S_{3/2}$	8, 67	8, 01	21, 31	22, 63	0, 85	–
14200–15200	${}^4F_{9/2}$	0, 50	0, 81	3, 06	1, 67	–	–
16600–18200	${}^4G_{5/2}; {}^2G_{7/2}$	10, 26	10, 35	33, 40	34, 01	10, 2	
18600–20200	${}^2K_{13/2}; {}^4G_{7/2}; {}^4G_{9/2}$	7, 10	5, 71	20, 82	12, 58	1, 38	–
20200–22400	${}^2K_{15/2}; {}^2G_{9/2}; {}^2D_{3/2}; {}^4G_{11/2}$	2, 10	1, 46	6, 69	1, 97	–	–
23100–24200	${}^2P_{1/2}; {}^2D_{5/2}$	0, 78	0, 60	2, 04	1, 06	–	–
27600–29800	${}^4D_{3/2}; {}^4D_{5/2}; {}^2I_{11/2}; {}^4D_{1/2}; {}^2L_{15/2}$	11, 52	11, 68	20, 63	22, 08	2, 23	–

Анализ и сопоставление данных табл. 2 и 3 показывают, что при переходе от калия к цезию спектр неодима претерпевает заметные изменения. Во-первых, обращает на себя внимание различие в характере расщепления всех полос поглощения. Во-вторых, наблюдается снижение интенсивности практически всех полос поглощения за исключением полосы, соответствующей «сверхчувствительному» электронному переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{7/2;5/2}$ в области 550–620 нм, интенсивность которой возрастает при переходе $\text{K}_3\text{NdCl}_6 \rightarrow \text{Rb}_3\text{NdCl}_6 \rightarrow \text{Cs}_3\text{NdCl}_6$. Указанные отличия в спектрах поглощения свидетельствуют о различной степени искажения октаэдрической координации неодима в ряду рассматриваемых соединений.

Близкое сходство спектров поглощения неодима в Cs_3NdCl_6 и $[\text{NdCl}_6]^{3-}$ позволяет считать, что в структуре соли реализуются комплексы с идеальной октаэдрической симметрией ближайшего окружения иона неодима. Характерной особенностью спектра Cs_3NdCl_6 является низкая интенсивность всех $f-f$ -электронных переходов, за исключением «сверхчувствительного» ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{7/2;5/2}$ (табл. 2, рис. 1). Такое распределение интенсивности полос поглощения отвечает октаэдрической координации Nd^{3+} и существенно отличается от типичного для спектров неодима в растворах и кристаллах, где координационное число неодима составляет обычно 7–12, а интенсивности переходов в ближней ИК-области не только соизмеримы с интенсивностью СЧП, но и нередко превышают ее. На рис. 2 представлены фрагменты спектров поглощения неодима в Cs_3NdCl_6 и водном растворе хлорида неодима.

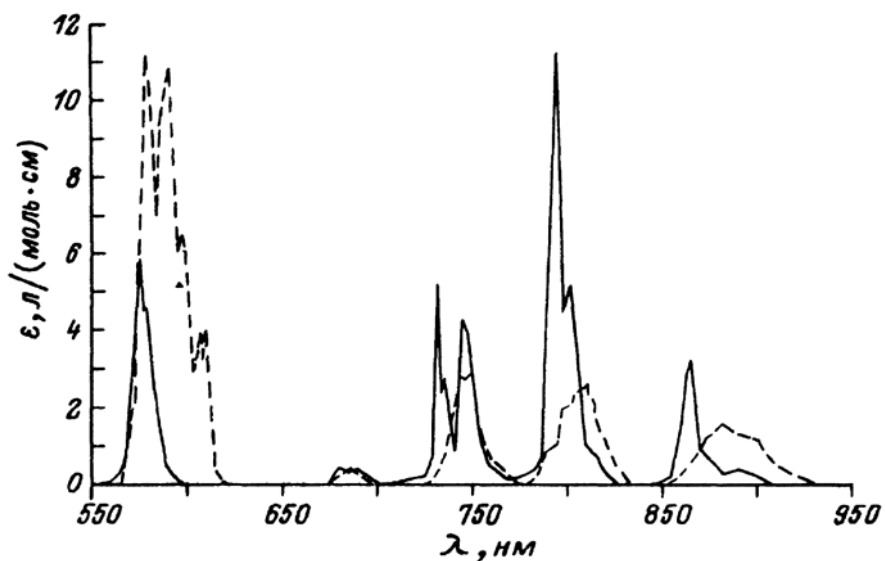


Рис. 2. Спектры поглощения неодима в Cs_3NdCl_6 (пунктирная линия) и водном растворе хлорида неодима (сплошная линия)

В соответствии с данными [11], критерием стабилизации октаэдрических структур является снижение интенсивности только тех переходов, которые не относятся к «сверхчувствительным» (поведение последних зачастую противоположно). В связи с этим целесообразно проследить за изменением величины $I_i/I_{\text{СЧП}}$, которая характеризует сравнительное изменение интегральной интенсивности каждого данного i -го перехода (например, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$; ${}^4F_{5/2}$; ${}^4F_{7/2}$) и СЧП (табл. 4).

Таблица 4

Отношение интегральной интенсивности полос в спектрах поглощения неодима в M_3NdCl_6

Соединение	$I({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2})/I_{\text{СЧП}}$	$I({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2})/I_{\text{СЧП}}$	$I({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2})/I_{\text{СЧП}}$
K_3NdCl_6	0,19	0,40	0,41
Rb_3NdCl_6	0,15	0,27	0,34
Cs_3NdCl_6	0,09	0,12	0,11
$[\text{NdCl}_6]^{3-}$ [10]	0,09	0,12	0,08

Снижение относительной интенсивности электронных переходов в ряду $\text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$, как и уменьшение самих значений интенсивностей полос (кроме СЧП), свидетельствуют о стабилизации октаэдрического окружения Nd^{3+} . Данный вывод согласуется с результатами исследования состояния неодима в расплавах хлоридов щелочных металлов [1]. Таким образом, в спектрах поглощения неодима в соединениях M_3NdCl_6 наблюдается существенная зависимость от

природы катиона щелочного металла, которая в первую очередь связана с их размерами, что проявляется в различной степени искажения координационного октаэдра $[\text{NdCl}_6]^{3-}$.

Люминесценция соединений M_3NdCl_6

Зависимость от радиуса катиона щелочного металла наблюдается и в люминесценции соединений M_3NdCl_6 . Спектры в области 900–2000 нм состоят из четырех полос, соответствующих электронным переходам с метастабильного уровня неодима $^4F_{3/2}$ на уровни терма 4I_i . Наиболее интенсивно проявляются переходы $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, расположенные около 900 и 1060 нм. На рис. 3 представлен фрагмент спектра люминесценции неодима в M_3NdCl_6 , а в табл. 5 приведены некоторые характеристики полосы люминесценции, соответствующей электронному переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

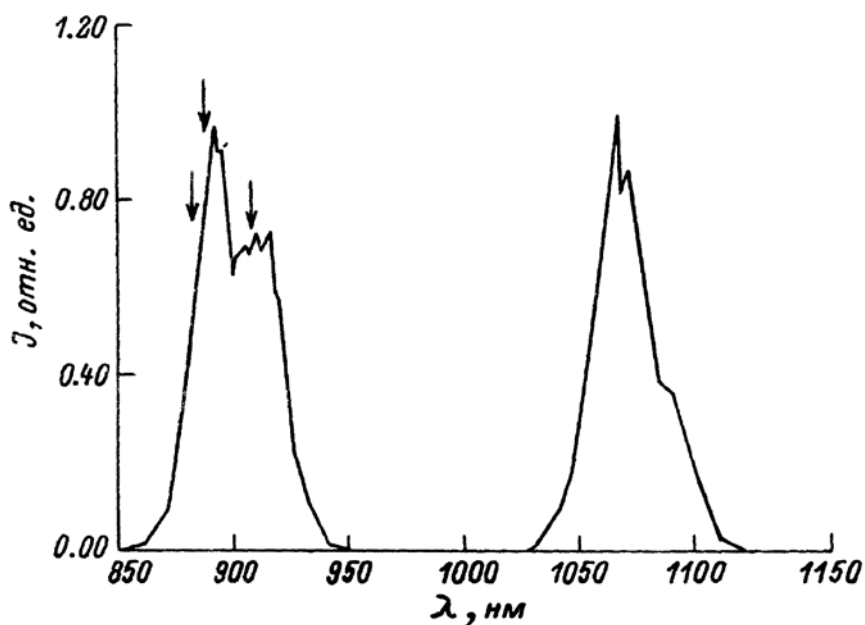


Рис. 3. Спектр люминесценции неодима в Cs_3NdCl_6 в области $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ переходов

Таблица 5

Характеристики полосы (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) в спектрах люминесценции неодима в M_3NdCl_6

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2})/I(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
K_3NdCl_6	1065,5	2,91	~200
Rb_3NdCl_6	1064,0	2,60	~200
Cs_3NdCl_6	1062,9	1,48	~200

В спектре люминесценции (рис. 3) представлена суперпозиция полос, принадлежащих однофононным электронно-колебательным и бесфононным электронным переходам на подуровни расщепления уровней 4I_j . Рассмотрим в качестве примера электронный переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Уровень ${}^4I_{9/2}$ в октаэдрическом поле расщепляется на три подуровня. Согласно [13], для $[\text{NdCl}_6]^{3-}$ линии, соответствующие бесфононным электронным переходам, располагаются при 882, 888 и 909 нм (на рис. 3 они отмечены стрелками). При этом интенсивность вибронных переходов значительно превосходит интенсивность чисто электронных переходов, что подтверждает вывод об октаэдрической симметрии ближайшего окружения иона Nd^{3+} в Cs_3NdCl_6 .

Природа катиона щелочного металла в основном влияет на положение максимума и относительную интенсивность полосы люминесценции и мало сказывается на ее полуширине, что подтверждается данными табл. 5. Большая величина $\Delta\nu_{1/2}$ рассматриваемого перехода, сравнимая с неодимовыми стеклами [6], соответствует проявлению некоторой структурной разупорядоченности. Одним из факторов, влияющих на уширение полос при комнатной температуре, является наличие нескольких типов активных центров с различной степенью искажения симметрии ближайшего окружения. Полосы поглощения и люминесценции, определяемые одним типом активных центров, в свою очередь, могут быть дополнительно уширены под влиянием изменений во внешней координационной сфере.

Кристаллы с октаэдрической симметрией ближайшего окружения неодима обладают высокими временами релаксации возбужденных состояний в связи с выполнением запрета по четности и, следовательно, малой интенсивностью электрических дипольных переходов [13]. С целью исследования характера тушения были синтезированы поликристаллические образцы состава $\text{M}_3\text{Y}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Cl}_6$ и $\text{M}_3\text{Y}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cl}_6$, «разбавленные» трехвалентным иттрием. Результаты изучения кинетики затухания люминесценции Nd^{3+} в ряду соединений приведены в табл. 6.

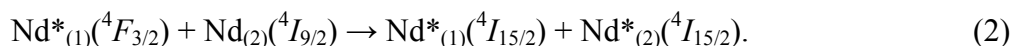
Таблица 6

Значения времени затухания люминесценции $\tau(\text{Nd}^{3+})$ в ряду соединений неодима

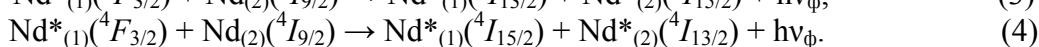
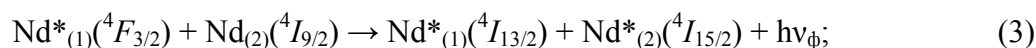
Соединение	$\tau(\text{Nd}^{3+})$, мкс		
	M = K	M = Rb	M = Cs
M_3NdCl_6	230	450	650
$\text{M}_3\text{Y}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Cl}_6$	400	730	1300
$\text{M}_3\text{Y}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cl}_6$	560	1300	2250

Наблюдаемое во всех случаях увеличение времени жизни метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ иона неодима $\tau(\text{Nd}^{3+})$ в ряду K–Rb–Cs подтверждает вывод о стабилизации октаэдрической координации неодима при увеличении радиуса катионов щелочных металлов. Поскольку тип симметрии окружения Nd^{3+} остается неизменным в концентрированных и разбавленных системах, можно полагать, что рост значений $\tau(\text{Nd}^{3+})$ при разбавлении M_3NdCl_6 хлоридом иттрия свя-

зан в первую очередь с наличием кросс-релаксационного тушения неодима в этих соединениях. Подобное тушение в неодимовых системах может протекать по трем различным схемам [6]. Первая соответствует резонансному «размену» энергии одного из ионов Nd^{3+} , возбужденного в состояние ${}^4F_{3/2}$ (обозначим его через $\text{Nd}^*_{(1)}({}^4F_{3/2})$) на два возбуждения с более низкой энергией:



Вторая и третья схемы включают нерезонансный обмен энергии возбуждения уровня ${}^4F_{3/2}$ на два более низко лежащих энергетических состояния ${}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{15/2}$ с выделением избытка энергии в виде фононов в матрицу:



Из трех вариантов тушение по резонансной схеме в принципе является наиболее сильным. Оно, как правило, и характерно для большинства неодимовых систем со значительным концентрационным тушением. Однако резонансный обмен энергии требует для своей реализации выполнения очевидного условия: необходимо, чтобы при данной температуре максимальная энергия перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ донора была не меньше, чем минимальная энергия перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ акцептора. У большинства неодимовых люминесцентных материалов с сильным концентрационным тушением при комнатной температуре это условие как раз и выполняется. Если же справедливо условие:

$$E_{\text{max}}({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) - E_{\text{min}}({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) < kT, \quad (5)$$

то тушение ионов Nd^{3+} идет по менее эффективным нерезонансным схемам (4) и (5). Нерезонансные процессы не зависят от температуры, и для их протекания требуется только, чтобы разница энергий электронного возбуждения начального и конечных состояний не слишком превосходила энергию фононов данной матрицы $h\nu_{\text{ф}}$, то есть,

$$\Delta E = E({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}) - E({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) \approx h\nu_{\text{ф}}. \quad (6)$$

Экспериментально определенное значение энергетического зазора ΔE ионов Nd^{3+} в M_3NdCl_6 составляет приблизительно 1500 см^{-1} и для его «перекрытия» требуется около пяти фононов (при частоте фононного спектра $\sim 300 \text{ см}^{-1}$). Как известно процессы, протекающие с участием большого числа фононов, являются менее вероятными, чем однофононные. Следовательно, кросс-релаксационное тушение неодима в соединениях M_3NdCl_6 с наибольшей вероятностью протекает по резонансной схеме (2).

По совокупности спектроскопических данных были рассчитаны параметры интенсивности Джарда τ_{λ} [9] и на их основе проведена оценка времени жизни излучательного уровня ${}^4F_{3/2}$ неодима в поликристаллах M_3NdCl_6 (табл. 7). Значения $\tau_{\text{эксп}}$ и $\tau_{\text{теор}}$ существенно различаются, причем отличия становятся значительнее при переходе от K_3NdCl_6 к Cs_3NdCl_6 , т. е., в порядке стабилизации

октаэдрической координации неодима, определяющей увеличение вклада в интенсивности полос поглощения от электронно-колебательных переходов. Таким образом, теория Джадда—Офельта [9, 12], предложенная для расчета параметров электрических дипольных переходов, оказывается непригодной в данном случае. Именно это, однако, служит еще одним подтверждением высокой симметрии октаэдрического окружения неодима в системах M_3NdCl_6 .

Таблица 7

Значения параметров Джадда катиона Nd^{3+} и сравнение экспериментальных и теоретических значений времени жизни метастабильного состояния $^4F_{3/2}$ неодима в M_3NdCl_6

$\tau_{\lambda} \cdot 10^9$, см	K_3NdCl_6	Rb_3NdCl_6	Cs_3NdCl_6
$\lambda = 2$	2,49	1,14	9,49
$\lambda = 2$	11,23	1,01	7,48
$\lambda = 6$	6,99	1,54	2,10
$\tau_{\text{эксп}}$, МКС	230	450	650
$\tau_{\text{теор}}$, МКС	356	391	292

В целом спектральные свойства (наличие интенсивных полос в спектрах поглощения и люминесценции, высокие значения времени жизни метастабильного уровня $^4F_{3/2}$ иона неодима) в сочетании с технологической простотой получения позволяют считать соединения M_3NdCl_6 перспективными высококонцентрированными люминесцентными материалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барбанель Ю. А. Координационная химия f-элементов в расплавах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 144 с.
2. Барсиев Т. Т., Дорошенко М. Е., Конюшкин В. А., Осико В. В., Федоров П. П., Демиденко В. А., Дукельский К. В., Миронов Н. А., Смирнов А. Н. Фторидная оптическая нанокерамика // Известия РАН. Сер. химич. 2008. № 5. С. 863–872.
3. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат, 1972. 272 с.
4. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
5. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / Под ред. В. И. Минкина. Ростов н/До, 1980. 296 с.
6. Мак А. А., Сомс Л. Н., Фромзель В. А., Яшин В. Е. Лазеры на неодимовом стекле. М.: Наука, 1990. 288 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
8. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. А. А. Каминского. М.: Наука, 1986. 272 с.
9. Judd B.R. Rare-earth intensity trials // Molecular Phys. 2003. V. 101. № 7. P. 885–890.
10. Henrie D. E., Henrie B. K. Oscillator strengths of f-f transitions in hexachloroneodymium(III) anion // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 9. P. 2125–2128.
11. Henry D. E., Fellows R. L., Choppin G. R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 199–224.

12. *Smentek L.* Judd-Ofelt theory: past, present and future // *Molecular Phys.* 2003. V. 101. № 7. P. 893–897.

13. *Tofield B. C., Weber H. P.* Efficient phonon-assisted long-lifetime Nd^{3+} fluorescence in $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ // *Phys. Rev., B.* 1974. V. 10. № 11. P. 4560–4567.

REFERENCES

1. *Barbanel' JU. A.* Koordinacionnaja himija f-jelementov v rasplavah. M.: JEnergoatomizdat, 1985. 144 s.

2. *Basiev T. T., Doroshenko M. E., Konjushkin V. A., Osiko V. V., Fedorov P. P., Demidenko V. A., Dukel'skij K. V., Mironov N. A., Smirnov A. N.* Ftoridnaja opticheskaja nanokeramika // *Izvestija RAN. Serija himicheskaja.* 2008. № 5. S. 863–872.

3. *Braun D.* Galogenidy lantanoidov i aktinoidov. M.: Atomizdat, 1972. 272 s.

4. *Kaminskij A.A.* Lazernye kristally. M.: Nauka, 1975. 256 s.

5. Lantanoidy. Prostye i kompleksnye soedinenija / Pod red. V. I. Minkin. Rostov n/D, 1980. 296 s.

6. *Mak A. A., Soms L. N., Fromzel' V. A., JAshin V. E.* Lazery na neodimovom stekle. M.: Nauka, 1990. 288 s.

7. *Nakamoto K.* IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. M.: Mir, 1991. 536 s.

8. Fizika i spektroskopija lazernyh kristallov / Pod red. A. A Kaminskij. M.: Nauka, 1986. 272 s.

9. *Judd B. R.* Rare-earth intensity trials // *Molecular Phys.* 2003. V. 101. № 7. P. 885–890.

10. *Henrie D. E., Henrie B. K.* Oscillator strengths of f-f transitions in hexachloroneodymium(III) anion // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. № 9. P. 2125–2128.

11. *Henry D. E., Fellows R. L., Choppin G. R.* Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1976. V. 18. P. 199–224.

12. *Smentek L.* Judd-Ofelt theory: past, present and future // *Molecular Phys.* 2003. V. 101. № 7. P. 893–897.

13. *Tofield B. C., Weber H. P.* Efficient phonon-assisted long-lifetime Nd^{3+} fluorescence in $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ // *Phys. Rev., B.* 1974. V. 10. № 11. P. 4560–4567