

07

Поглощение и люминесценция ванадия (IV) в стеклообразной системе $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$

© И.М. Батяев, С.В. Линников, А.Л. Липатова

Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена, С.-Петербург

В окончательной редакции 22 ноября 2002 г.

Получено и исследовано калийалюмофосфатное стекло состава $30\%K_2O-20\%Al_2O_3-50\%P_2O_5$ wt. (%), активированное четырехвалентным ванадием. Исследованы некоторые физико-химические свойства полученного стекла, а также спектры поглощения и люминесценции при температуре 300 К. На основании электронных спектров поглощения было доказано существование ионов оксованадия в полученном стекле.

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных изучению спектрально-люминесцентных и люминесцентно-кинетических свойств $3d$ -элементов в алюмофосфатных, алюмосиликофосфатных и других неорганических материалах [1–9]. Поставленная цель обусловлена возросшим интересом к стеклообразным системам, активированным d - и f -элементами, которые используются в качестве активных элементов в квантовой электронике, оптоэлектронике и волоконной оптике [10–11].

В последнее время многие ученые занимались изучением свойств иона титана (III) как перспективного активатора для новых лазерных систем [1–9]. Целью нашей работы являлось исследование свойств ванадия (IV) как аналога электронной структуры Ti^{3+} .

Ион V^{4+} имеет электронную конфигурацию d^1 , т.е. изоэлектронен с ионом трехвалентного титана. Однако формальное отнесение полос поглощения V^{4+} к переходам между уровнями конфигурации $3d^1$ представляется неоправданным в силу следующих обстоятельств. Все кислородные комплексы V^{4+} независимо от координационного числа (6 или 5) содержат группу VO с преобладающей двойной связью $V=O$ (во всех кислородных комплексах V^{4+} одна связь $V-O$ гораздо короче

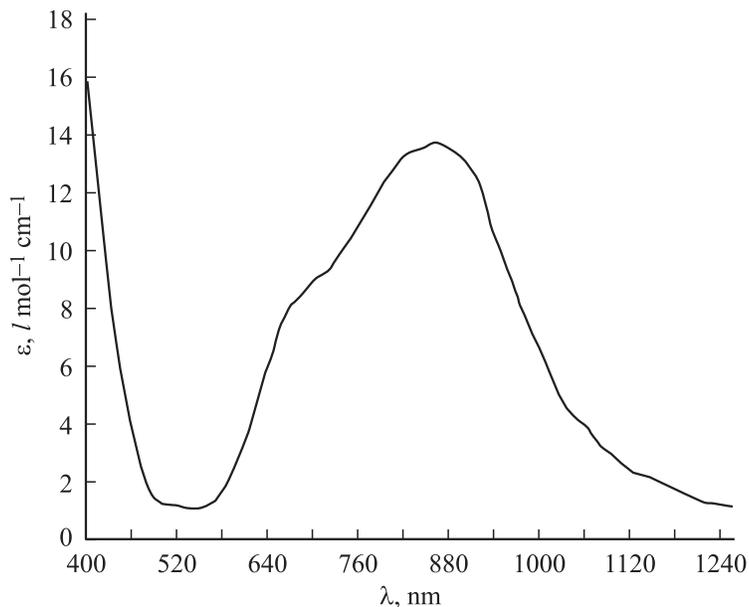
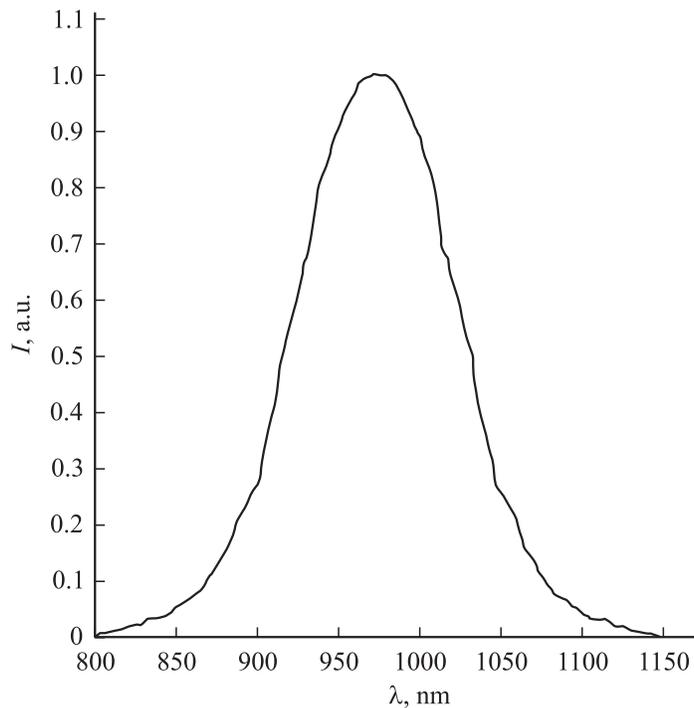


Рис. 1.

других) [11]. Наиболее симметричный комплекс ванадия (IV) VO_2 будет иметь симметрию C_{4v} .

Синтез стекол проводился в инертной среде при температуре 1200°C из предварительно сваренной шихты, содержащей $30\%\text{K}_2\text{O}$ – $20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ – $50\%\text{P}_2\text{O}_5$ (wt.%) и оксида ванадия (IV) VO_2 (0.25 wt.%). Для приготовления шихты использовали метафосфат калия и фосфат алюминия. Смесь растирали и выдерживали в тигле при 1200 – 1250°C . Готовое стекло измельчали. Ванадий вводили в виде VO_2 , после чего стекло варили заново в инертной среде [для предотвращения окисления V(IV) в V(V)]. Расплавленную массу выливали в разогретую до $\sim 300^\circ\text{C}$ стальную изложницу и отжигали в течение нескольких часов. В результате было получено калийалюмофосфатное стекло (КАФС) состава $23.7\text{K}_2\text{O}$ – $17.1\text{Al}_2\text{O}_3$ – $59.2\text{P}_2\text{O}_5$ (mol.%), содержащее 0.26 (wt.%) VO_2 . Полученное стекло имело зеленую окраску, характерную для соединений ванадия (IV). Для спектральных исследований изготавливали образцы размером $10 \times 20\text{ mm}$ и толщиной 4–5 mm.

**Рис. 2.**

Электронные спектры поглощения (ЭПС) полученного стекла регистрировались на спектрофотометре СФ-20. Спектры люминесценции записывались на спектрофотометре СДЛ-1 при возбуждении гелий-неоновым лазером ЛГН-222 ($\lambda_b = 630$ nm, $P = 55$ mV). Кинетика затухания люминесценции исследовалась осциллографическим методом при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ ($\lambda = 337$ nm, $\tau_{puls} = 10$ ns).

Анализ литературных данных и полученного нами ЭПС стекла позволил сделать заключение о присутствии комплексного иона ванадия VO^{2+} , поэтому интерпретация полученных нами спектральных данных основывается на существовании иона оксованадия в калийалюмофосфатном стекле [12–15].

В спектре поглощения полученного нами стекла (рис. 1) наблюдается широкая полоса с максимумом, который приходится на 890 nm, и характерным плечом в области 690 nm [15]. Учитывая вышесказанное, нами предложено следующее отнесение экспериментально наблюдаемых полос: $14\,490\text{ см}^{-1}$ к переходу $e \rightarrow b_1$, $11\,240\text{ см}^{-1}$ к переходу $e \rightarrow a_1$. Третий переход экспериментально не был нами обнаружен, возможно, из-за его малой интенсивности и перекрытия фундаментальным поглощением стеклянной матрицы. Вероятно, данный переход удастся обнаружить при изменении состава матрицы.

Изготовленные образцы стекла обладают интенсивной люминесценцией в области 800–1100 nm (рис. 2), которая связана с электронно-колебательным переходом $b_2 \rightarrow e$. При содержании оксида ванадия (IV)–0.25% mass. средняя длительность люминесценции составляет $12 \pm 1\ \mu\text{s}$. Точность измерения не превышает 10%. Она определялась как среднее квадратичное нескольких измерений.

Таким образом, в ходе проведенной работы было синтезировано калийалюмофосфатное стекло, активированное соединениями четырехвалентного ванадия, рассмотрены его спектрально-люминесцентные свойства, получено время жизни возбужденного состояния.

Приведенные экспериментальные результаты показывают перспективность использования соединений ванадия (IV) в качестве активатора для твердотельных перестраиваемых лазеров.

Список литературы

- [1] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 6. С. 1367–1370.
- [2] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Письма в ЖТФ. 1994. М. 20. В. 10. С. 38–42.
- [3] Батяев И.М., Голодова И.В. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. В. 1. С. 81–83.
- [4] Батяев И.М., Кобежигов Ю.Г. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 11. С. 81–85.
- [5] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. В. 5. С. 823–826.
- [6] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 12. С. 34–38.
- [7] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 23. В. 21. С. 7–11.
- [8] Батяев И.М., Кобежигов Ю.Г. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 8. В. 1. С. 68–70.

- [9] Батяев И.М., Тинус А.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 3. С. 38-41.
- [10] Справочник по лазерам. / Под ред. Прохорова А.М. М.: Сов. радио, 1978. Т. 1. 504 с; Т. 2. 400 с.
- [11] Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. / Под ред. Каминского А.А. М.: Наука, 1986. 272 с.
- [12] Платонов А.А. Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 264 с.
- [13] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 4.2. 445 с.
- [14] Balhausen C.J., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. N 1. P. 111.
- [15] Батяев И.М., Линников С.В. // Журнал общей химии. 1998. Т. 68. В. 7. С. 1211.