

07;12

## Физико-технические и спектроскопические характеристики титана в алюмофосфатных люминофорах

© И.М. Батяев, Ю.Г. Кобежиков

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 5 июня 2001 г. В окончательной редакции 2 декабря 2002 г.)

Получены и исследованы алюмофосфатные стекла с различными концентрациями компонентов матрицы и активатора. Исследованы физико-технические, спектральные и люминесцентно-кинетические свойства ионов титана в полученных стеклах, а также влияние состава матрицы на эти свойства. Определена зависимость величины силы кристаллического поля от концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сделано предположение об искаженной октаэдрической координации ионов титана в полученных стеклах.

Настоящая работа является продолжением серии исследований по разработке и созданию новых неорганических материалов активированных титаном и некоторыми другими ионами  $3d$ -элементов как перспективных активных элементов для перестраиваемых лазеров [1–17]. За последние десятилетия в различных странах мира исследованы многие сотни твердотельных композиций, жидкостей и газов для создания оптических квантовых генераторов [18–24]. Однако проблема поиска новых дешевых высокотехнологичных оптических материалов — стеклообразных систем, активированных ионами  $3d$ -элементов по-прежнему остается актуальной благодаря открывающимся перспективам применения этих сред в качестве заменителей кристаллических активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны генерируемого излучения.

В последнее время внимание многих исследователей обращено к ионам титана (III), которые в отличие от ионов хрома (III) в определенной области составов стекол сохраняют структуру электронных уровней, аналогичную существующей в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}^{3+}$ . Это обуславливает интенсивную  $d\text{--}d$ -люминесценцию стекол, активированных  $\text{Ti}^{3+}$  по каналу  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ . В работах [12–17] проведено исследование ионов титана (III) как сенсibilизаторов люминесценции редкоземельных элементов (РЗЭ).

Структура координационных элементов активированных стекол оказывает весьма значительное влияние на спектральные свойства этих оптических материалов, а в случае  $3d$ -элементов-активаторов такое влияние является наиболее заметным. В связи с этим основной целью нашей работы являлось исследование электронных спектров поглощения, спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции координационных полиэдров  $\text{Ti(III)}$  в стеклообразной системе  $X(\text{Al}_2\text{O}_3)(1-X)(\text{P}_2\text{O}_5)$ , определение структуры и симметрии ближайшего окружения ионов титана (III).

Структурная роль атомов алюминия в стеклах отражена в работах [25–27]. Большинство исследователей склонны считать, что при небольших концентрациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомы алюминия находятся в октаэдрическом

окружении и выполняют функцию модификатора. В фосфатных стеклах присутствие ионов алюминия приводит к заметному укорачиванию полимерных фосфатных цепей, что в случае титанового стекла приводит к уменьшению степени ковалентности связи  $\text{Ti--O}$ .

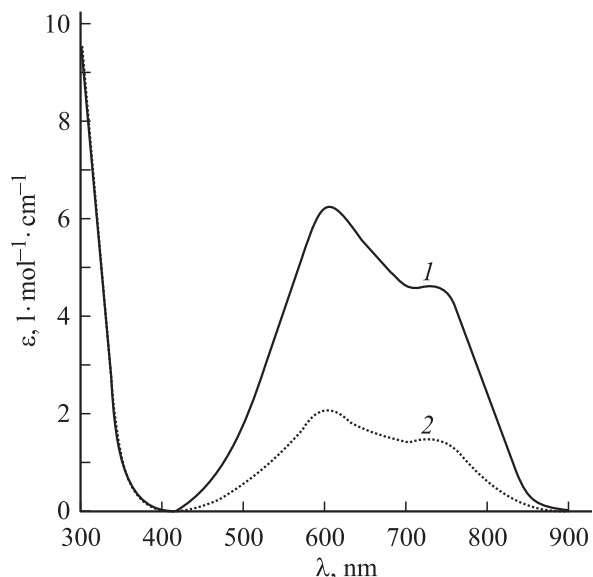
Варка стекол состава (mol. %)  $X(\text{Al}_2\text{O}_3)(1-X)(\text{P}_2\text{O}_5)\text{--Ti}_2\text{O}_3$  проводилась в слабо восстановительной среде при  $T = 1450^\circ\text{C}$ . При подготовке шихты был использован метод соосаждения из растворов, обуславливающий высокую однородность синтезируемой стеклообразной системы.

Полученные таким образом стекла имели светло-синий цвет, характерный для соединений трехвалентного титана. Для спектрофотометрических исследований изготавливались образцы размером  $10 \times 10 \text{ mm}$  и толщиной 4–5 mm. Интерпретация результатов спектрального анализа проводилась в рамках теории кристаллического поля.

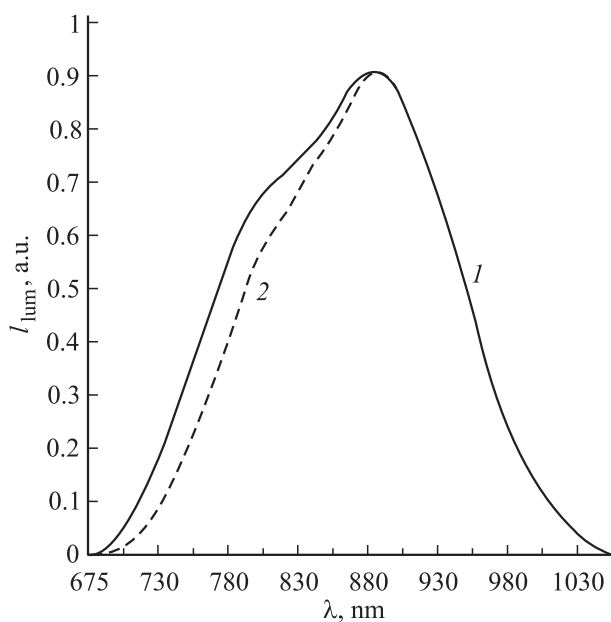
Плотность стекол, определенная методом гидростатического взвешивания, составляет  $2.66 \text{ g/cm}^3$ . Показатель преломления равен 1.497. При определении химической стойкости исследуемые стекла отнесены к IV гидролитическому классу.

Спектры поглощения стекол записывались на спектрофотометре СФ-20 в диапазоне 340–900 nm. В электронном спектре поглощения (ЭСП), приведенном на рис. 1, обнаружена только одна широкая полоса с максимумом 595 nm и выраженным плечом в области 660–770 nm. Полуширина полосы поглощения составляет  $8620 \text{ cm}^{-1}$ . Увеличение полуширины полосы поглощения по сравнению с кристаллами на  $2000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ , по всей видимости, связано со структурной разупорядоченностью стеклообразной матрицы. При сравнении полученных спектров с аналогичными спектрами титана в кристаллах сапфира можно также заметить смещение их максимума в красную область: 595 nm в стекле и около 500 nm в кристаллах.

Изготовленные образцы стекла обладают интенсивной люминесценцией в области 700–1000 nm. При концентрации  $\text{Ti}^{3+}$  0.5% mass средняя длительность люминесценции составляет  $10 \mu\text{s}$ . При увеличении массовой



**Рис. 1.** Спектр поглощения стекла  $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}^{3+}$ . 1 — при концентрации титана 0.5% по массе, 2 — при концентрации титана 1.5% по массе.



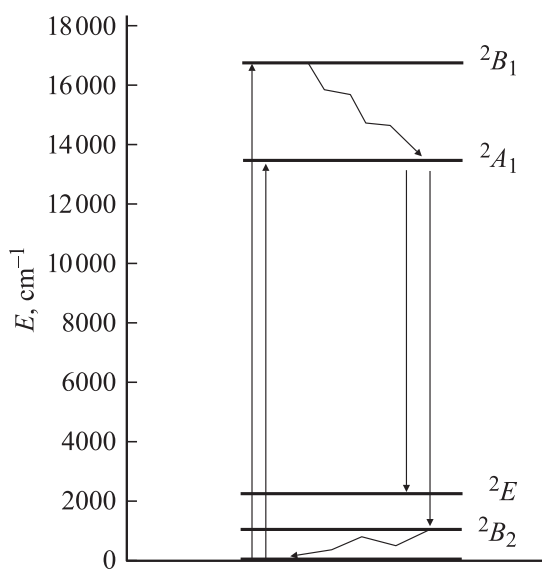
**Рис. 2.** Спектр люминесценции стекла  $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}^{3+}$ . 1 — при концентрации титана 0.5% по массе, 2 — при концентрации титана 1.5% по массе.

доли до 1.5% время жизни возбужденного состояния сокращается почти в два раза. В спектре люминесценции (рис. 2) при возбуждении гелий-неоновым лазером ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) и температуре 300 К наблюдается „плечо“ с коротковолновой стороны в области  $\lambda = 300 \text{ nm}$  с максимумом в области  $\lambda = 890 \text{ nm}$ . При увеличении концентрации титана с 0.5 до 1.5% интенсивность люминесценции в области „плеча“ уменьшается. По всей

видимости, это является следствием концентрационного тушения.

Анализ наблюдаемых полос и схем уровней иона  $\text{Ti}(\text{III})$  в долях различной симметрии [28–30] позволяет сделать предположение об октаэдрической координации титана (III) в исследуемом стекле. Наличие выраженного „плеча“ в видимой области спектра указывает на существенное искажение октаэдрической структуры хромофора  $[\text{TiO}_6]$ , что, по всей видимости, обусловлено влиянием разупорядоченных метафосфатных группировок, приводящих к появлению полей весьма искаженной симметрии. На основании данных ЭСП была определена сила внутрикristаллического поля ( $10\text{Dq}$ ), которая при изменении величины  $X$  от 0.25 до 0.3 увеличивается от  $16\,807$  до  $17\,212 \text{ cm}^{-1}$ , и величина расщепления возбужденного уровня  ${}^2E$  на мультиплеты  ${}^2A_1$  и  ${}^2B_1$ , равная  $3292 \text{ cm}^{-1}$  (для  $X = 0.25$ ). По сравнению с кристаллами  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}^{3+}$  в стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}^{3+}$  наблюдается уменьшение значения  $10\text{Dq}$  приблизительно на  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , что подтверждает весьма значительное тетрагональное искажение хромофора  $[\text{TiO}_6]$ .

Таким образом, в соответствии со схемой энергетических уровней титана нами было предложено следующее отнесение экспериментально наблюдаемых полос (при  $X = 0.25$ ): переходу  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$  соответствует энергетический зазор  $11\,235 \text{ cm}^{-1}$ , а наличие „плеча“, свидетельствует расщеплению нижнего дублета  ${}^2E$  на два синглета с энергетическим зазором  $1015 \text{ cm}^{-1}$ , которое вызвано не спин-орбитальным взаимодействием, а проявлением долей низкой симметрии, так как в противном случае расщепление основного уровня  ${}^2T_2$  составляло бы около  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Полная схема уровней  $\text{Ti}^{3+}$  в исследуемых стеклах приведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема уровней титана (III) в стекле  $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Ti}^{3+}$  при 300 К.

**Таблица 1.** Спектральные характеристики иона  $Ti^{3+}$  в стеклах

Состав стекла	$U_{max},$ $cm^{-1}$	Константа расщепления, $cm^{-1}$	$U_{1/2},$ $cm^{-1}$	$\epsilon_{max},$ $l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$	$f$ осциллятора $\times 10^{-4}$
$25Al_2O_3-75P_2O_5$	16807	3292	8620	6.2	7.5
$Ga_2O_3-P_2O_5$	17241	3037	5493	10.85	2.5
$Na_2O-Ga_2O_3-P_2O_5$	17875	3551	5493	12	2.96
$Na_2O-ZnO-Ga_2O_3-P_2O_5$	17543	3298	5487	10.9	2.53
$K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$	17442	—	5820	10	3.4
Кристаллы $Al_2O_3$	20410	2230	4345	—	—

**Таблица 2.** Длительность затухания люминесценции титана (III) в различных стеклообразных системах

Состав стекла	$\tau_{lum}, \mu s$	Литература
$25Al_2O_3-75P_2O_5$	10	
$Ga_2O_3-P_2O_5$	6	[6,7]
$Na_2O-Ga_2O_3-P_2O_5$	8	[6,8]
$Na_2O-ZnO-Ga_2O_3-P_2O_5$	7	[6,8]
$K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$	5	[3,4]

Учитывая, что для всех фосфатных систем положение полос ЭСП ионов  $Ti(III)$  оказалось идентичным и совпадающим с их положением в индивидуальном  $NaPO_3$  [31], а также сохранение положения и формы основной полосы при переходе к исследовавшемуся стеклу, можно сделать вывод о координации ионов  $Ti(III)$  во всех случаях цепями  $(PO_3)_n$ .

Основные спектральные характеристики стекла  $Al_2O_3-P_2O_5-Ti^{3+}$  в сравнении с некоторыми фосфатными стеклами, активированными  $Ti(III)$ , представлены в табл. 1.

Таким образом, результаты спектрального анализа полученного оптического материала свидетельствуют об искаженной октаэдрической координации ионов титана в исследуемом стекле. Ближайшее окружение  $Ti^{3+}$  составляют полимерные фосфатные цепи  $(PO_3^-)_n$ . Важной отличительной особенностью полученного стекла является широкий диапазон люминесценции в ближней ИК области (полуширина полосы люминесценции  $\Delta\lambda = 200\text{ nm}$ ), что превышает полуширину полосы люминесценции титана в других стеклообразных матрицах. В люминофоре реализуется четырехуровневая лазерная схема, что открывает перспективы создания нового перестраиваемого лазера на стекле с большим диапазоном перестройки генерации. Полное снятие вырождения дает предпосылки для использования титана (III) в качестве зонда структуры для определения симметрии ближайшего окружения. Основные спектральные характеристики и закономерности структурного перехода кристалл-

стекло в целом близки к результатам, полученным ранее для фосфатных стекол (табл. 1, 2).

### Список литературы

- [1] Батяев И.М., Кобежиков Ю.Г. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 11. С. 81–85.
- [2] Батяев И.М., Кобежиков Ю.Г. // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 1. С. 68–70.
- [3] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 6. С. 67–70.
- [4] Суханов С.Б. Спектрально-люминесцентные свойства фосфатного стекла, активированного титаном (III) и неодимом (III). Автореферат канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.
- [5] Батяев И.М., Голодова И.В. // Опт. и спектр. 1993. Т. 75. № 7. С. 69–71.
- [6] Голодова И.В. Спектрально-люминесцентные и некоторые физико-химические свойства галлийфосфатных стекол, активированных ионами  $Ti^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ . Автореферат канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.
- [7] Батяев И.М., Голодова И.В. // Опт. и спектр. 1994. Т. 77. № 1. С. 81–83.
- [8] Батяев И.М., Голодова И.В. // Опт. и спектр. 1995. Т. 78. № 3. С. 468–470.
- [9] Батяев И.М., Голодова И.В., Левшин С.В., Суханов С.Б. // Опт. и спектр. 1995. Т. 78. № 2. С. 257–259.
- [10] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 5. С. 823–826.
- [11] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 7. С. 1207.
- [12] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 10. С. 38–42.
- [13] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 12. С. 34–38.
- [14] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. № 5. С. 767–770.
- [15] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 21. С. 7–11.
- [16] Клецинов Е.Б. Безызлучательный перенос энергии возбуждения и сенсibilизация люминесценции некоторых трехзарядных элементов ионами титана (III) в стеклообразной матрице  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ . Автореферат канд. дис. СПб.: РГПУ, 1997.
- [17] Батяев И.М., Тинус А.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 3. С. 38–41.

- [18] Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978.
- [19] *Moulton P.F.* // Tunable Solid-State Lasers. Proc. IEEE. 1992. Vol. 80. N 3. P. 348–364.
- [20] *Круглик Г.С., Скрипко Г.А., Шкадаревич А.П.* и др. // Квантовая электрон. 1986. Т. 13. № 6. С. 1207–1213.
- [21] *Бакин Д.В., Дрожин Л.М., Красилов Ю.И.* и др. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 4. С. 891–893.
- [22] *Бураков В.С., Дмидович А.А., Кравченко В.И.* и др. // Квантовая электрон. 1991. Т. 18. № 1. С. 5–6.
- [23] *Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е.* и др. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. 352 с.
- [24] *Кузнецов А.П., Лунтер С.Г., Никитина С.И.* и др. // Журнал прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 1. С. 90–95.
- [25] *Галант Е.И., Рейшахрит А.Л., Толстой М.П.* // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. № 2. С. 266–269.
- [26] *Михайлов В.И., Жукова Т.С., Артамонова Г.И.* // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 6. С. 718–735.
- [27] *Гладушко О.А., Горбачев В.В., Зибарова Т.А.* // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 1. С. 113–115.
- [28] *Волков С.В., Яцимирский К.В.* Спектроскопия расплавленных солей. Киев: Наукова думка, 1977. 224 с.
- [29] *Lever A.V.P.* Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1968. 420 p.
- [30] *Волков С.В., Шаповал В.И., Буряк Н.И., Луценко В.Г.* // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 2993–2997.
- [31] *Буряк Н.И., Бандур В.А., Волков С.В., Завадовская В.Н., Степанищева Д.Ф.* // Теор. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 5. С. 610–614.