

02;11;12

Трехвалентный титан как зонд исследования строения ближайшего окружения ионов неорганических систем

© И.М. Батяев, Т.Н. Виноградова, Ю.Г. Кобежигов

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

Поступило в Редакцию 15 июня 1999 г.

Сообщается о получении нового вида стекла состава $Al_2O_3-P_2O_5$ с примесью титана, о его оптических и люминесцентных свойствах.

Основная цель данной статьи — показать возможность применения трехвалентного титана как зонда строения ближайшего окружения ионов в различных неорганических системах.

В литературе известно применение Eu^{3+} в качестве зонда строения [1].

Ион трехвалентного титана в кристаллах α -корунда с 1982 г. стал использоваться в качестве активатора для разработки материалов перестраиваемых лазеров [2].

В серии наших работ ион трехвалентного титана использовался для создания лазерных материалов в стеклообразных матрицах [3–5].

В процессе наших спектрально-люминесцентных исследований было обращено внимание на величину и характер расщепления $3d^i$ -уровня титана в зависимости от состава матрицы и ее строения в соответствии с теорией кристаллического поля.

В зависимости от состава и строения стеклообразной матрицы вырождение $3d^i$ -уровней снимается и число уровней увеличивается до пяти. Практически это означает полное снятие вырождения термина 2D .

Качественный аспект теории кристаллического поля просто и наглядно продемонстрирован в [6].

Расщепление d -орбиталей в полях различной симметрии является в настоящее время хорошо известным явлением [6].

Количественный расчет расщепления в теории кристаллического поля также не встречает принципиальных трудностей, так как теоре-

тически групповой анализ состояний примесного иона в кристаллах в настоящее время хорошо разработан [7].

Расщепление d -орбиталей в ионах различно в зависимости от структуры кристаллического полиэдра: сферическая симметрия \rightarrow октаэдр (O_h, C_{4v}) \rightarrow октаэдр (транс D_{4h}) и плоский квадрат (D_{4h}) приводят к четырехуровневому расщеплению орбиталей $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $d_{1g}(d_{z^2})$ и $1g(d_{zx}, d_{yz})$. Дальнейшее понижение симметрии должно вызывать дальнейшее расщепление d -орбиталей и появление пятого уровня.

Схема соотношений между различными точечными группами симметрии приводится в различных монографиях по кристаллографии [8].

Полное расщепление $3d$ -орбиталей должно проявляться в ионах с очень низкой симметрией ближайшего окружения, в частности в ионах, находящихся в стеклообразных системах.

Стекло и стеклообразные системы являются некристаллическими аморфными веществами и не образуют характерных координационных полиэдров [9].

Вследствие этого расщепление $3d$ -орбиталей в стеклообразных матрицах является более полным и в ряде стеклообразных систем появляется полное расщепление $3d^i$ -орбитали титана Ti^{3+} .

В ходе работы было получено стекло состава 25% Al_2O_3 –75% P_2O_5 (mol.%) добавлением 0.5% Ti_2O_3 . Полученное стекло имело фиолетовую окраску, было оптически прозрачно во всем видимом диапазоне. В электронном спектре поглощения была обнаружена широкая полоса с максимумом 595 nm и выраженным плечом в области 660–800 nm. Полученные данные были отнесены к электронным переходам ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$. По сравнению с кристаллами $Al_2O_3-Ti^{3+}$ в стекле $Al(PO_3)_3-Ti^{3+}$ наблюдается уменьшение значения $10Dq$, что связано с возрастанием степени тетрагонального искажения хромофора $[TiO_6]$.

Образец стекла обладал интенсивной люминесценцией при $\lambda_{max} = 890$ nm, полушириной $\Delta\lambda = 200$ nm и плечом в области 780–820 nm, экспериментально наблюдаемые полосы были отнесены к переходу ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E$, а наличие плеча свидетельствует о расщеплении нижнего дублета 2E на два синглета. Таким образом, была получена система, где наблюдалось пятиуровневое расщепление $3d^i$ -орбиталей трехвалентного титана при 298 K, что свидетельствует об искаженной октаэдрической координации титана (III) [5]. Аналогичное расщепление

на пять уровней было получено А.Л. Шавловым в кристаллах $Al_2O_3:Ti^{3+}$ при температуре от 4 до 77 К [10].

Полученное расщепление $3d^1$ -орбиталей титана (III) позволяет надеяться на возможность использования его в качестве зонда структур ближайшего окружения, так как на основе разницы энергии между уровнями можно судить о силе кристаллического поля и структуре ближайшего окружения иона.

Список литературы

- [1] *Золн В.Ф., Коренева П.П.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 349 с.
- [2] *Moulton P.F.* // J. Opt. Am. (B). 1986. V. 3. N 1. P. 125–133.
- [3] *Суханов С.Б., Батяев И.М.* // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 6. С. 1367–1370.
- [4] *Батяев И.М., Клецинов Е.Б.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 5. С. 823–826.
- [5] *Батяев И.М., Кобежиков Ю.Г.* // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 1. С. 68–70.
- [6] *Берсукер И.Б.*, Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 288 с.
- [7] *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.П., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
- [8] *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
- [9] *Дымбовский С.А., Четкина Е.А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
- [10] *Nelson E.D., Wong J.Y., Schawlow A.L.* // Physical Review. 1967. V. 156. N 2. P. 298–308.