

4. Золотарев В.М. // Оптика и спектроскопия. 37, № 3, 1974, С. 522-526.
5. Кабаев М. М., Ивченко Е. И. //Ж. прикл. спектроскопии. – 1997. – 64, N 1. – С. 103-307.
6. Кобер Е. В., Чмель А. Е. //Ж. прикл. спектроскопии. – 1997. – 64, N 1. – С. 132-136.
7. Головачев В.И., Гусев С.С., Стаськов Н.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. №3. С. 465.
8. J. Farenfort, W.H. Visser. // Spectrochim; Acta. 1967, vol.18, p.1103.

*Е.Е. Трусова, В.С. Гурин, Н.М. Бобкова
(Беларусь, Минск)*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

Использование ионов переходных и редкоземельных элементов получило широкое применение для создания оптических материалов с перспективными светотехническими характеристиками и высокой стабильностью в атмосфере и к воздействию УФ излучения. Одним из интересных вариантов оптических материалов, допированных металлами, являются стекла с соединениями церия и титана, в частности, CeO_2 и TiO_2 [1, 2]. При совместном присутствии титана и церия вклад в изменение оптических характеристик весьма неаддитивен и природа формирующихся центров окраски сильно зависит от свойств самой стеклянной матрицы и до настоящего времени не ясна. Детальное исследование влияния оксидов церия и титана на оптические свойства стекол имеет важное прикладное значение для производства окрашенных электротехнических стекол с требуемыми коллометрическими и физико-химическими характеристиками, используемых для автомобильных маршрутных сигнальных ламп.

В настоящей работе представлены результаты изучения спектрально-люминисцентных свойств стекол, содержащих оксиды церия и титана в различных соотношениях, которые позволяют высказать предположение о составе образующихся центров окраски.

Экспериментальные исследования проводились для нескольких серий стекол с постоянным содержанием одного из оксидов (CeO_2 или TiO_2) при варьировании содержания второго, а также для стекол, содержащих индивидуальные оксиды CeO_2 или TiO_2 . Химическое состояние титана и церия в приготовленных стеклах в общем случае

не соответствует указанным стехиометрическим оксидам, и согласно условиям приготовления вероятно частичное образование восстановленных форм $Ce(III)$ и $Ti(III)$, однако состояние обоих элементов принципиальным образом влияет на оптические свойства.

Спектры оптического пропускания записывались на спектрофотометре МС 122 в видимой области. Спектры фотолюминесценции регистрировались на спектрофлюориметре Fluoromax-2 (источник возбуждения – ксеноновая лампа, длина волны – 325 нм соответствовала наблюдению максимальной интенсивности для всех серий). Для спектров люминесценции сложной формы производилось разложение на ряд гауссовых компонент.

Спектры пропускания стекол, содержащих постоянное количество церия и переменное количество титана (рис. 1а), показывают, что с увеличением количества TiO_2 край полосы поглощения заметно смещается в длинноволновую область и поглощение в коротковолновой части спектра существенно увеличивается. Стекла, не содержащие диоксид титана, наиболее выделяются из всей представленной серии, и край поглощения располагается при 370 нм. Отсутствие выраженных полос поглощения в области длин волн 500 нм (характерных для индивидуальных ионов Ti^{3+} в стекле согласно [3]) и 320 нм (характерных для Ce^{3+} [4]) указывает на отсутствие указанных форм либо их незначительное содержание, несмотря на то что термодинамика данной системы [3] и высокотемпературные условия приготовления стекол (1450°C) их допускают. В случае стекол, не содержащих церия, состояние $Ti(III)$ вполне регистрируется оптически и методом ЭПР. В то же время резкое изменение наклона кривых церий-титановых стекол по сравнению со стеклами, не содержащими диоксид титана, объясняется тем, что вклад в формирование оптического поглощения в случае присутствия двух элементов (Ce и Ti) значительно превосходит вклад индивидуальных. Образующиеся при их взаимодействии продукты имеют высокие коэффициенты поглощения.

Спектры фотолюминесценции (рис. 1б) для серии образцов, содержащих оба элемента (2–6), также обнаруживают резкое отличие от стекол, содержащих только CeO_2 (1). В последнем случае можно выделить основную полосу при 415 нм и более слабую – 480 нм (рис. 2а). Вследствие того что анизотропия в стеклянной матрице маловероятна, можно предположить, что в данном случае имеют место два состояния церия, но преобладает Ce^{4+} .

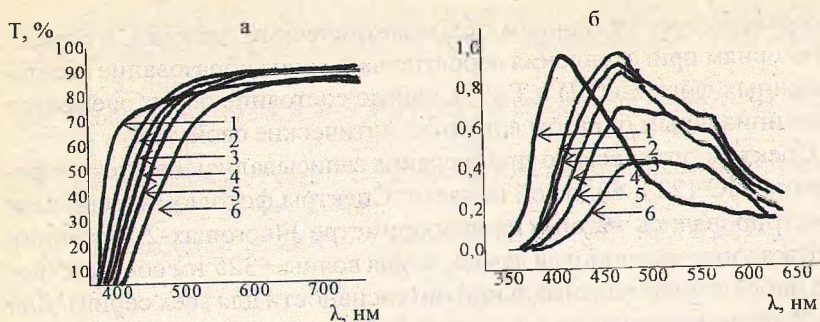


Рис. 1

Спектры пропускания (а) и фотолуминесценции (б) стекол при содержании CeO_2 5 мас. % и различном содержании TiO_2 (мас. %): 1-0; 2-7; 3-9; 4-11; 5-13; 6-15.

В случае присутствия обоих элементов при мольных соотношениях от 1:3,6 (5/7) до 1:7,8 (5/15) вид спектров люминесценции довольно сходный, но можно выделить две полосы поглощения для всех таких образцов с максимумами 460 ± 10 нм и 555 ± 10 нм и третью полосу (530 нм), наиболее интенсивную при больших содержаниях титана. Сходный характер спектров означает общий механизм их возникновения, связанный с образованием комплексов, включающих $-\text{Ce}-\text{O}-\text{Ti}-$, в котором оба элемента в 4-валентном состоянии без заметного количества Ce(III) и Ti(III) , которым соответствовали бы существенно отличные полосы. Полоса поглощения в области 550–560 нм характерна для ионов Ti^{4+} [5]. Соотношение Ce/Ti в этом случае находилось в пределах от 1:3,6 до 1:5,7, и этим образцам отвечает две полосы поглощения. При больших соотношениях Ce/Ti до 1:7,8 появляется третья интенсивная полоса поглощения в области 530 нм. Это говорит о появлении новой химической формы со-

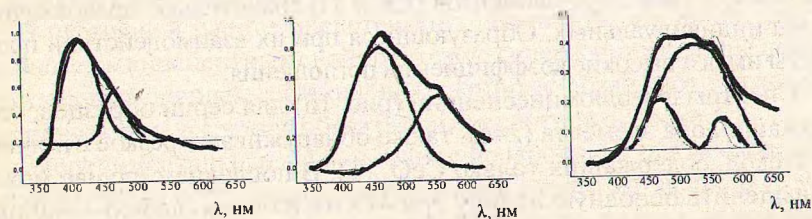


Рис. 2

Разложение спектров люминесценции на гауссовы компоненты для образцов, содержащих следующие количества $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (мас. %): а -5/0; б-5/7; в-5/15.

единения -Ce-O-Ti-. Однако валентное состояние Ti сохраняется близким к Ti(IV), поскольку иону Ti^{3+} отвечает существование более длинноволновой полосы поглощения и люминесценции.

Таким образом, особенности оптических свойств исследуемых стекол можно связать с образованием сложных продуктов в матрице стекла, включающих Ce^{4+} и Ti^{4+} . Такое преимущественное состояние примесных ионов церия и титана было подтверждено также методом ЭПР, результаты которого показывают наличие парамагнитных ионов (Ti^{3+} , g-фактор 1,932) только в случае стекол, допированных TiO_2 .

Литература

1. Бужинский И.М., Корягина Е.И., Суркова В.Ф. Влияние CeO_2 и TiO_2 на некоторые основные параметры лазерных стекол // Физ. и хим. стекла. – Т.4. – №1. – 1978. – С.124-125.
2. Богданова Г.С., Орлова Е.М. Термостойкие желто-оранжевые светофильтры // Стекло и керамика. – № 3. – 1959. – С. 13-16.
3. Xu S., Tang W., Huang W. Fusion of glasses containing ceria and titanium // J. Non-Cryst. Solids. – V.112. – 1989. – P. 186-189.
4. Арбузов В.И. Белянкина Н.Б. Спектроскопические и фотохимические свойства церия в силикатном стекле // Физ. и хим. стекла. – Т.16. – №4. – С. 593-604.
5. Kumar M., Uniyal A., Chauhan A.P.S., Singh S.P. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses // Bull. Mater. Sci. – V.26. – №3. – 2003. – P.335-341.

А.В. Хомич (Россия, Фрязино)

В.Г. Ральченко, А.В. Савельев (Россия, Москва)

Н.И. Горбачук, Н.А. Поклонский (Беларусь, Минск)

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УЛЬТРАНАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Легированные азотом ультрананокристаллические алмазные пленки (UNCD:N) – это новый материал с характерным размером алмазного зерна порядка 3-5 нм, в котором уникальные свойства алмаза сочетаются с высокой проводимостью n-типа, что актуально для применения в алмазной электронике [1], электрохимии, вакуумной электронике, наномикроэлектромеханике [2]. В частности, на основе UNCD:N изготовлен диод (при смещении $U=10$ В прямой и обрат-