

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МНОГОТИТАНОВЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ

С целью установления связи между оптическими характеристиками и структурным состоянием титана в стеклах исследованы спектры оптического поглощения многотитановых стекол системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием двуокиси титана от 25 до 50 мол.%. Стекла синтезированы в окислительных условиях.

Спектры оптического поглощения стекол, измеренные в области 0,3–1 мкм и представленные в полулогарифмическом масштабе ($\ln \alpha_\nu = f(\nu)$, где α_ν – коэффициент поглощения, см^{-1} , ν – частота, см^{-1}), состоят из двух характерных участков. Причем коротковолновой край поглощения представляет прямую линию.

Известно [5], что край собственного поглощения аморфных полупроводников описывается правилом Урбаха:

$$\alpha_\nu = \alpha_0 e^{\frac{\sigma(h\nu - \Delta E)}{kT}}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка; T – абсолютная температура; α_0 , σ , ΔE – константы, характеризующие данную полосу поглощения.

Формулу Урбаха можно применить для описания коротковолновой части спектров оптического поглощения стекол [5].

Анализ коротковолнового края полосы поглощения исследованных стекол показывает, что его можно описать уравнением (1), параметры которого существенно зависят от состава стекла. Продолжая участок спектра поглощения, удовлетворяющий уравнению (1), до пересечения с осью частот и вычитая его из экспериментальной кривой поглощения, можно определить оптическую величину запрещенной зоны ΔE и полосу поглощения, по-видимому, соответствующую примесям в стекле. Последняя представляет собой второй характерный участок спектра оптического поглощения. Как следует из рис. 1, максимум этой полосы совпадает с максимумом одной из полос оптического поглощения, лежащей в области 0,48 мкм [1] и характерной для восстановленных кристаллов титана бария.

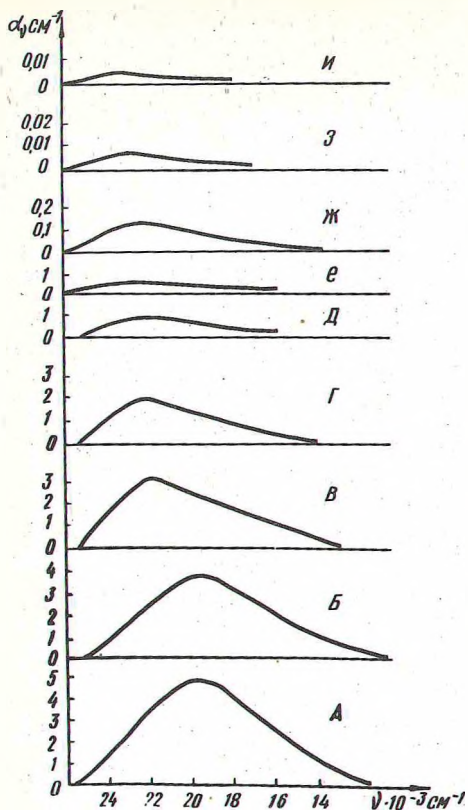


Рис. 1. Зависимость спектров оптического поглощения примесей от состава стекла с BaO/TiO_2 : 0,5 (а); 0,56 (б); 0,67 (в); 0,75 (г); 0,87 (д); 1,0 (е); 1,14 (ж); 1,33 (з); 1,8 (и).

Установлено, что параметр σ , характеризующий угол наклона края оптического поглощения стекол не зависит от соотношения компонент в стекле (для всех опытных стекол $\sigma=0,2$). Для сравнения можно указать, что у простых силикатных стекол, содержащих в качестве примеси окислы железа, эта величина находится в пределах 0,194 - - 0,22 [2].

Положение края оптического поглощения (ΔE) на оси частот и характер спектров поглощения примесей в значительной степени зависят от соотношения компонент в стекле и оказываются функциями отношения BaO/TiO_2 . Для исследованных стекол ΔE соответствует 2,6-3 эв в пределах частот $210-241 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Для составов стекол, характеризующихся отношением $\text{BaO/TiO}_2 < 1$; с уменьшением этого отношения край

поглощения смещается в длинноволновую область. При этом значительно возрастает интенсивность полосы поглощения примесей. В случае $\text{BaO/TiO}_2 \gg 1$ сдвиг края поглощения в длинноволновую область замедляется, и для тех стекол, у которых количество BaO преобладает над количеством TiO_2 , различие в величине ΔE крайне незначительно (см. рис. 2). Интенсивность полос, характеризующих поглощение примесей, резко уменьшается.

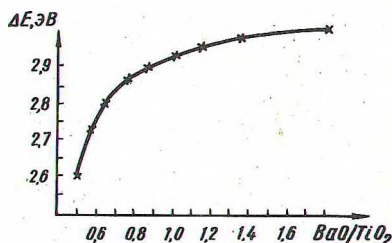
Полученные экспериментальные данные можно объяснить исходя из рассмотрения структурного состояния иона титана в изученных трехкомпонентных титаносиликатных стеклах.

Известно, что поглощение оксидных стекол в ультрафиолетовой области спектра обусловлено возбуждением валентных элек-

тронов, участвующих в образовании связей $Me-O$. Чем меньше сила поля катиона ($f = z / a^2$, где z — заряд иона, a — ионный радиус), тем больше поглощается ультрафиолетовых лучей. При этом граница пропускания отодвигается в длинноволновую область спектра.

Из рис. 1 следует, что наблюдается рост интенсивности полосы поглощения примесей, несмотря на то что при замене окиси бария на двуокись титана количество слабых ионов бария в стекле уменьшается; количество же ионов титана, сила поля которых значительно больше, — возрастает. Это противоречие можно объяснить, если ответственность за поглощение в данной области частот отнести на счет электронных переходов в титановых комплексах. Таковыми могут быть группы $[TiO_6]$, поскольку сила поля катиона титана в них уменьшена по сравнению с группами $[TiO_4]$ и отрыв электрона здесь весьма вероятен. В группах $[TiO_6]$ титан более склонен к восстановлению, что подтверждено в работах [3]. Таким образом, поглощение возможно за счет электронных переходов в группах $[TiO_6]$ между трех- и четырехвалентными ионами титана.

Рис. 2. Зависимость величины оптической запрещенной зоны ΔE от состава стекла.



Наличие комплексов $[TiO_6]$ в низкосиликатной области титаносодержащих трехвалентных стекол в зависимости от состава установлено исследованиями Б.Г. Варшала, Н.В. Илюхина, Н.В. Белова [4], которые определили, что количество шестикординированного титана резко возрастает в таких стеклах при соотношении $BaO/TiO_2 < 1$.

Учитывая вышеуказанное, выявленные закономерности в спектрах оптического поглощения стекол можно интерпретировать координационно-валентным состоянием иона титана: для стекол с большим содержанием двуокиси титана, у которых соотношение $BaO/TiO_2 < 1$, возрастает количество трехвалентного шестикординированного титана по сравнению со стеклами с отношением $BaO/TiO_2 \gg 1$. Это и приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения примесей. Однако наличие ши-