

УДК 535.37

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ИОНА В РЯДУ Li - Cs НА
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА В ГЕРМАНАТНЫХ
СТЕКЛОКЕРАМИКАХ**

Кульпина Е.В. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Бабкина А.Н.
(Университет ИТМО)

В настоящей работе синтезирована серия щелочно-германатных стеклокерамик, активированных ионами марганца. Исследовано влияние комбинаций окислов щелочных ионов из ряда Li-Na-K-Rb-Cs, входящих в состав стеклокерамики, на люминесцентные свойства иона-активатора. Обнаружено, что наилучшие люминесцентные характеристики марганец проявляет в литиево-натриевых составах.

Введение. В настоящее время актуальной задачей в технологиях освещения является разработка красных люминофоров для создания источников белого света на основе светодиодов. В качестве люминофоров чаще всего используются неорганические материалы, активированные ионами лантаноидов, но более экономически выгодную альтернативу им представляют ионы переходных металлов, в частности, марганца. Однако, в отличие от лантаноидов, на спектральные свойства переходных металлов существенно влияют структура и состав локального окружения, из-за чего в аморфных материалах они, как правило, демонстрируют низкую эффективность люминесценции. Для того, чтобы обеспечить высокий квантовый выход таких люминофоров, необходимо создать высокосимметричное кристаллическое окружение вокруг ионов-активаторов.

В настоящее время широко распространена технология диспергирования кристаллических порошков в стекле. Однако недостатком данного процесса является его многостадийность, связанная с первоначальным синтезом кристаллического люминофора и последующим его диспергированием в аморфной матрице. Вследствие этого на люминесцентные характеристики получаемого материала оказывает влияние качество как кристаллического порошка, так и стеклянной матрицы, в которую его помещают, а также особенности самой технологии диспергирования. Альтернативным решением является производство стеклокерамики, в которой необходимые компоненты для формирования кристаллической фазы, содержащей ионы-активаторы, вводятся в шихту стекла на стадии синтеза.

При синтезе стеклокерамики с двумя и более щелочными ионами не всегда можно предсказать, какая кристаллическая фаза будет преобладать в том или ином составе. Поэтому целью данной работы является комплексное изучение влияния типа щелочных ионов на люминесцентные свойства ионов марганца в щелочно-германатной стеклокерамике.

Основная часть. В качестве объектов исследования в данной работе были синтезированы щелочногерманатные стекла состава $0,25 \text{ MnO}_2 - (10-x) \text{ Li}_2\text{O} - x \text{ R}_2\text{O} - 89,75 \text{ GeO}_2$, где R = Na, K, Rb, Cs; $x = 0, 2,5, 5, 7,5, 10$ мол.%. С целью подбора оптимальных параметров термообработки были определены температуры стеклования и кристаллизации исследуемых составов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, после чего образцы стекол были подвергнуты термообработке в муфельной печи при температуре 560°C в течение 5 часов для получения стеклокерамики.

Для исследования влияния состава и параметров синтеза на спектральные свойства ионов марганца в германатных стеклокерамиках использовались методы абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. В частности, были получены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции; измерен квантовый выход и определено время жизни люминесценции. Помимо этого, микроструктура стеклокерамик была исследована методом рентгеновской дифракции.

Результаты исследований показали, что стекла имеют аморфную структуру, тогда как в стеклокерамиках в зависимости от состава выделяются нанокристаллы составов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, GeO_2 и $\text{Li}_4\text{Ge}_5\text{O}_{12}$ в различных соотношениях. Средний размер кристаллов составляет порядка 13 нм.

В спектрах поглощения исходных стекол преобладают полосы поглощения трехвалентного марганца, однако после термообработки вклад полосы поглощения трехвалентного марганца уменьшается за счет появления полосы поглощения четырехвалентного. Вклад полосы поглощения ионов Mn^{4+} также возрастает увеличением содержания окиси лития в составе стекла.

Люминесценция четырехвалентного марганца наблюдается у девяти из 17 исследуемых составов стеклокерамик. Наилучшие люминесцентные характеристики демонстрируют литиево-натриевые составы. Максимальный квантовый выход люминесценции (37%) и максимальное время жизни (1,29 мс) получены для состава, содержащего 7,5 мол.% Li_2O и 2,5 мол.% Na_2O .

Выводы. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что германатная система является перспективной в качестве матрицы для внедрения ионов марганца в связи с ее относительно низкой температурой синтеза, прозрачностью во всей видимой области спектра и хорошей кристаллизационной способностью. Помимо этого, добавление щелочных оксидов в данную систему приводит к формированию кристаллов германатов щелочей, создающих необходимое высокосимметричное окружение для ионов Mn^{4+} , благодаря которому получаемые материалы демонстрируют высокие значения квантового выхода и времени жизни люминесценции. Наконец, оксидные стеклокерамики обладают хорошей термической и химической стабильностью, что может обеспечить большое преимущество при создании высокостабильных белых светодиодов на основе стеклокристаллических люминофоров, активированных ионами Mn^{4+} .

Синтез материалов выполнен при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-4235.2021.1.3. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.