

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ОКСИДОВ ЛИТИЯ И ЦИНКА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА В ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИКАХ

Кульпина Е.В. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, Бабкина А.Н.
(Университет ИТМО)

Введение. Наиболее популярными активаторами для неорганических красных люминофоров являются ионы лантаноидов, однако в связи с их высокой стоимостью постепенно возрастает интерес исследователей к редкоземельным люминофорам на основе ионов переходных металлов. В частности, марганец является перспективным элементом для замены редкоземельных ионов, при этом в зависимости от валентного состояния он позволяет получить не только красное, но и зеленое излучение. Ион Mn^{4+} обычно демонстрирует красное свечение как в слабых, так и в сильных кристаллических полях, однако добиться интенсивной люминесценции Mn^{4+} в аморфной стеклообразной матрице на данный момент получилось только при ее частичной кристаллизации, то есть в стеклокерамике [1]. Наиболее перспективной с точки зрения стабилизации именно четырехвалентного состояния марганца на данный момент признана германатная система, так как ионные радиусы Ge^{4+} и Mn^{4+} достаточно близки, а ионы германия часто расположены в центре структуры типа GeO_6 [2]. При добавлении цинка в состав стеклокристаллических германатных материалов также возможно получить интенсивную зеленую люминесценцию ионов Mn^{2+} [3]. Таким образом, варьируя состав окружающей матрицы, можно в широких пределах изменять положение максимума полосы люминесценции ионов марганца.

Основная часть. В качестве объекта исследования была синтезирована серия литий-цинк-германатных стекол состава $(30-x) Li_2O - x ZnO - 70 GeO_2$, активированных 0,1 мол. % MnO_2 . Для подбора оптимальных режимов синтеза стеклокерамики были определены температурные области стеклования и кристаллизации полученных стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Синтез стеклокерамики осуществлялся путем одностадийной термообработки исходных стекол в муфельной печи при температурах, определенных с помощью ДСК.

Исследование спектральных свойств ионов марганца выполнялось с помощью методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. В частности, были получены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции; измерен квантовый выход и определено время жизни люминесценции. Помимо этого, для установления зависимости между составом матрицы и люминесцентными свойствами ионов марганца была исследована структура стеклокерамик с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Результаты исследования методом ДСК показали наличие одной экзотермической области, максимум которой смещается в сторону более высоких температур при увеличении содержания оксида цинка в составе стекла. Стеклокерамики, синтезированные при температуре $640^\circ C$ в течение 2 часов, демонстрируют различные люминесцентные свойства в зависимости от соотношения оксидов лития и цинка в составе стекла. Для составов, содержащих больше оксида лития, в спектре люминесценции наблюдается одна узкая полоса с максимумом в районе 670 нм, которая соответствует переходу ${}^2E_g(G) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ионов Mn^{4+} в октаэдрическом окружении [1]. Эквимолярная замена лития на цинк приводит к появлению в спектре люминесценции широкой полосы в области 540 нм, вклад которой в общий спектр увеличивается с увеличением содержания оксида цинка в составе стекла. Для составов, содержащих 20 и более мол. % оксида цинка вклад длинноволновой полосы люминесценции становится незначительным, и в спектре доминирует полоса в области 540 нм. Подобная люминесценция в германатных матрицах с цинком в литературе часто соотносится с ионами Mn^{2+} в тетрагональном окружении [4].

Время жизни люминесценции в области 670 нм для всех составов составляет около 1,1-1,3 мс, максимальный квантовый выход составляет 60% для состава, содержащего оксиды лития и цинка в соотношении 20/10. Для полосы в районе 540 нм время жизни колеблется в пределах 8,5-10 мс. Квантовый выход увеличивается с увеличением содержания цинка в составе стекла и достигает максимального значения 21% для состава, содержащего 7,5% Li₂O и 22,5% ZnO. Спектроскопия комбинационного рассеяния показала, что в большинстве составов стеклокерамик формируются кристаллы различных германатов лития. Исключение составляет состав, содержащий 22,5 мол. % ZnO. В стеклокерамике такого состава наблюдается только кристаллическая фаза GeO₂. Кристаллических фаз, содержащих цинк, не было обнаружено ни в одном составе.

Выводы. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых стеклокерамиках ионы Mn⁴⁺ занимают эквивалентные позиции Ge⁴⁺ в кристаллах германатов лития, чем и обусловлена люминесценция в красной области спектра, характерная для Mn⁴⁺ в сильном кристаллическом поле. Ионы Mn²⁺, предположительно, не входят в состав кристаллов, а остаются в стекле, занимая позиции ионов Zn²⁺, которые не участвуют в формировании кристаллических фаз – чем и обусловлена зеленая люминесценция стеклокерамик. Таким образом, изменение соотношения оксидов лития и цинка в составе германатной стеклокерамики с марганцем позволяет в широких пределах изменять люминесцентные свойства получаемого материала. Разработанные стеклокерамики могут быть использованы в качестве высокоэффективных люминофоров с красно-зеленым излучением, соотношение интенсивностей отдельных спектральных компонент которого можно легко контролировать, изменяя параметры синтеза.

Список использованных источников:

1. Adachi S. Review—Mn⁴⁺-Activated Red and Deep Red-Emitting Phosphors // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2020. – Vol. 9. – P. 016001.
2. Kunitomo J., Suzuki R., Takahashi Y., et al. Red-emissive Mn-doped Li₂Ge₄O₉ phase synthesized via glass-ceramic route // J. Ceram. Soc. Japan. – 2014. – Vol. 122. – P. 725-727.
3. Zhuang Y., Ueda J., Tanabe, S. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with Mn²⁺ ions // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – P. 3-7.
4. Jin Y., Hu Y., Duan H., et al. The long persistent luminescence properties of phosphors: Li₂ZnGeO₄ and Li₂ZnGeO₄:Mn²⁺ // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – P. 11360-11366.