

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАРГАНЦА В ЛИТИЙ-ЦИНК-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ ВТОРИЧНЫХ ЭТАЛОНОВ

Козленева Д. А., Секретарева В. Е.
Научный руководитель – доцент Асеев В. А.
Университет ИТМО

Введение

Стекла и кристаллы, активированные ионами переходных металлов, широко используются в различных областях современной фотоники. Допированные марганцем стекла и кристаллы находят свое применения в таких областях как люминофоры для светодиодов, материалы для фотокатализа, а также эталонах для калибровки спектральных приборов. Окружающая ионы марганца матрица оказывает влияние на валентность и положение энергетических уровней. Модификация матрицы широко используется для оптимизации полос поглощения и люминесценции в кристаллических фосфорах. Боросиликатные стекла являются одними из наиболее широко используемых в оптике стекол, поскольку сочетают в себе высокую химическую стойкость, оптические свойства и технологичность синтеза. Преимущественно в стеклах ион марганца имеет валентность 2+ (то есть d^5 конфигурация) и могут находиться в октаэдрической или тетраэдрической конфигурации. Полоса люминесценции обычно представлена широкой полосой люминесценции с зеленым регионе (для тетраэдрической конфигурации) или оранжево-красной области (октаэдрическая конфигурация). [D. Castaneda, H.G. Munoz, U. Caldino, Opt. Mater. 27 (2004) 1456.]

Исследованию стекол, содержащих марганец, посвящено значительное количество работ. Изучались натрий-боросиликатные стекла [1, 2], натрий-цинк-боратные стекла, литий-боратные системы [3]. Однако большинство исследований либо ограничиваются простыми двухкомпонентными системами, либо рассматривают в основном влияние концентрации самого марганца [3]. Целью данной работы было изучение влияния эквимольного замещения оксида бора оксидом кремния в литий-цинковых боросиликатных стеклах на спектральные свойства Mn^{2+} и оценка применимости этих стекол для спектральной коррекции рамановских спектрометров. В задачи исследования входило изучение влияния изменения состава на спектры поглощения и люминесценции, время жизни и абсолютный квантовый выход люминесценции.

Основная часть

Стекла были синтезированы высокотемпературным методом в системе $(71.77-x)V_2O_5 - xSiO_2 - 7.54ZnO - 20.54Li_2O$ мол. %, где $x = 0, 2.5, 5, 10, 15, 25$, при постоянной концентрации 0,13 мол. % MnO . Синтез в восстановительных условиях проводился в платиновом тигле с использованием платиновой мешалки при температуре 1100-1200 °C в течение 3 часов.

Валентное состояние ионов марганца можно определить по полученным спектрам поглощения. Все спектры демонстрируют полосу поглощения с максимумом при 412 нм, соответствующую переходу ${}^6A_1(6S) \rightarrow [{}^4A_1(4G), {}^4E(4G)]$. На край основного поглощения накладывается полоса при ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^4E_g, {}^4T_{1g}(4D)$ с максимумом около 350 нм. Кроме того, для образцов BS0 и BS2.5 наблюдается полоса с максимумом около 280 нм, которую можно отнести к полосе переноса заряда [4]. Поскольку оптические переходы Mn^{3+} в области 400-500 нм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$) являются спин-разрешенными и обладают относительно высокой интенсивностью, но не обнаруживаются в спектре, мы предполагаем, что ионы марганца присутствуют в состоянии Mn^{2+} . В низкоэнергетической области спектра возбуждения доминирует интенсивная полоса при 410-420 нм, сопровождаемая двумя сателлитными полосами, соответствующими

переходам ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4A_{1g}), {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}({}^4G)$. В высокоэнергетической области наблюдаются три полосы, которые отнесены к переходам ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^4E_g, {}^4T_{1g}({}^4D)$. При замене оксида бора на оксид кремния максимум полосы возбуждения смещается в сторону более длинных волн спектра, максимум полосы смещается в красную сторону на $3 \pm 0,25$ нм во всем диапазоне составов от 0 до 25 мол. % SiO_2 . Полученные спектры люминесценции демонстрируют широкую полосу люминесценции Mn^{2+} с максимумом около 600 нм, что соответствует переходу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Аналогично максимуму спектра возбуждения, максимум люминесценции также смещается в сторону более длинных волн. Как и в случае спектра возбуждения, это смещение составляет $3 \text{ нм} \pm 0,25$ нм. При регистрации спектров люминесценции с использованием рамановского спектрометра, Mn^{2+} в исследуемых стеклах имеет полосу возбуждения при 532 нм, а также широкую полосу люминесценции при $\sim 500-700$ нм и может быть использован для коррекции относительной интенсивности спектров Рамана. Также проведено сравнение полученных спектров с эталоном NIST 2242a [5]

Выводы

Изучено влияние эквимольного замещения оксида бора оксидом кремния в стеклосистеме $(71.77-x)B_2O_3 - xSiO_2 - 7.54ZnO - 20.54Li_2O$ мол%, где $x = 0, 2,5, 5, 10, 15, 25$, при постоянной концентрации 0,13% MnO , на спектрально-люминесцентные свойства Mn^{2+} . Увеличение концентрации SiO_2 от 0 до 25 мол. % приводит к красному сдвигу полос возбуждения и люминесценции примерно на 3 нм. Время жизни и абсолютный квантовый выход увеличиваются с увеличением содержания оксида кремния, достигая для образца BS25 значений около 10 мс и 11% соответственно. Было показано, что эти стекла фотостабильны при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и могут работать в обычных лабораторных условиях. Также была установлена возможность использования этих стекол в качестве вторичного эмиссионного стандарта для коррекции относительной спектральной чувствительности рамановских спектрометров с возбуждением 532 нм. Стекло BS0 продемонстрировало расширенный низкочастотный диапазон по сравнению со стандартным эталонным материалом NIST 2242a.

Литература

1. Menassa, P. E., Simkin, D. J., & Taylor, P. (1986). Spectroscopic investigations of Mn^{2+} in sodium borosilicate glasses. *Journal of luminescence*, 35(4), 223-233.
2. Wen, H., & Tanner, P. A. (2015). Optical properties of 3d transition metal ion-doped sodium borosilicate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 328-335.
3. Singkiburin, N., Srisittipokakun, N., & Kaewkhao, J. (2023). Investigation of Manganese Oxide (MnO_2) Doped in Calcium Sodium Borosilicate Glasses for Photonics Materials Application. *Integrated Ferroelectrics*, 239(1), 158-166.
4. Duffy, J. A. (1990). Bonding, energy levels and bands in inorganic solids. Longman Scientific & Technical, Wiley
5. <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2242a.pdf>