

УДК 535.33

РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКОЙ ОСНОВНОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МАРГАНЦА

Секретарева В. Е., Козленева Д. А.

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук Асеев В. А.

Университет ИТМО

Введение

Моделирование и расчет свойств ионов переходных металлов позволяет оптимизировать процессы создания новых материалов фотоники. У 3d-элементов внешние валентные орбитали очень чувствительны к окружению, то есть к силе поля лигандов. Разработанный Даффи [1] метод расчета оптической основности используется для интерпретации различных аспектов физики и химии стекла, включая показатель преломления, изменение координационного числа сетки, химическую стойкость, свойства стеклянного электрода, прозрачность в УФ-диапазоне и поведение стекла по отношению к ионам металлов в целом. Изменение оптической основности позволяет оптимизировать оптические свойства переходных металлов для конкретных применений, например, для калибровки спектральной чувствительности или корректировки индекса цветопередачи у источников белого света. Максимум основной полосы люминесценции иона двухвалентного марганца ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в зависимости от окружения может лежать в диапазоне длин волн от 570 до 700 нм, что делает его перспективным для красных люминофоров и использования в качестве эталона в длинноволновой области спектра [2, 3, 4]. Боросиликатные стекла обладают высокой химической и термической стойкостью, а также имеют широкие границы стеклования. Поэтому целью работы является исследование влияния замещения оксида бора на оксиды кремния и алюминия в цинк-литий-боратном стекле на положение энергетических уровней иона Mn^{2+} и сопоставления данного изменения с оптической основностью.

Основная часть

Были синтезированы два ряда стекол высокотемпературным методом в системе первый - $(71,77-x)B_2O_3 - xSiO_2 - 7,54ZnO - 20,54Li_2O$ мол. %, где $x = 0, 2,5, 5, 10, 15, 25$, при постоянной концентрации 0,13 мол. % MnO . Второй ряд - $(71,77-x)B_2O_3 - xAl_2O_3 - 7,54ZnO - 20,54Li_2O$ мол. %, где $x = 0, 5, 10, 15$. Синтез производился в платиновом тигле с платиновой мешалкой при температурах 1200-1300 °С. Стекло отжигалось при температурах 420-450 °С и были изготовлены образцы 15*15*2 мм.

Для каждого образца была рассчитана теоретическая оптическая основность по методу Даффи [1]. Суть которого заключается в следующем: для каждого оксида, исходя из его химической формулы, определяли число атомов кислорода пропорционально его молярному содержанию. Далее находили кислородную долю как отношение вклада данного оксида к общему количеству кислорода в образце. Основность стекла показывает, как сильно поле лигандов воздействует на электронную оболочку марганца. Для выбранных рядов диапазон изменений основности составил от 0,486 до 0,509. Далее на спектрофлуориметре были измерены спектры люминесценции. Для всех образцов наблюдалась одна широкая полоса в оранжево-красной области, которая соответствует переходу $Mn^{2+} {}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Также максимум данной полосы при увеличении кремния до 25 мол% сместился в длинноволновую область спектра на 3 нм. Для этого ряда оптическая основность изменилась на 0,021. То есть можно сделать вывод, что

изменение на 0,007 должно давать смещение спектра на 1 нм. Обсуждается изменение полосы люминесценции для ряда с переменным содержанием оксида алюминия.

Выводы

В работе были синтезированы два ряда литий-цинк-боратных стекол, активированных марганцем с переменным содержанием оксида кремния или алюминия. Для всех образцов проведен расчет оптической основности по методу Даффи. Измерения спектров люминесценции показали, что с ростом оптической основности максимум полосы Mn^{2+} смещается в длинноволновую область. Полученные результаты подтверждают чувствительность иона марганца к локальному окружению и демонстрируют возможность управления спектральными характеристиками стекла за счет вариации его состава.

Список использованных источников:

1 Duffy J. A., Ingram M. D., Fong S. Effect of basicity on chemical bonding of metal ions in glass and its relevance to their stability //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Т. 2. – №. 8. – С. 1829-1833.

2 Ye, S., Xiao, F., Pan, Y. X., Ma, Y. Y., & Zhang, Q. Y. (2010). Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. Materials Science and Engineering: R: Reports, 71(1), 1-34.

3 DeRose P. C. et al. Characterization of Standard Reference Material 2940, Mn-ion-doped glass, spectral correction standard for fluorescence //Journal of luminescence. – 2009. – Т. 129. – №. 4. – С. 349-355.

4 Choquette S. J. et al. Relative intensity correction of Raman spectrometers: NIST SRMs 2241 through 2243 for 785 nm, 532 nm, and 488 nm/514.5 nm excitation //Applied spectroscopy. – 2007. – Т. 61. – №. 2. – С. 117-129.