

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА
ВО ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2021 г. С. Х. Батыгов^a, М. Н. Бреховских^{b, *}, Л. В. Моисеева^a, В. В. Глушкова^b, В. Н. Махов^c,
Н. Ю. Кирикова^c, В. А. Кондратюк^c, Б. Л. Туманский^d

^aИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^dИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 20.05.2021 г.

Изучены ЭПР-спектры и люминесценция фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных разными соединениями марганца, для определения степени окисления и структуры распределения ионов марганца. Обнаружено, что и во фторидных, и во фторидхлоридных стеклах наблюдаются спектры люминесценции только ионов Mn^{2+} , обусловленные переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$, независимо от степени окисления ионов марганца в исходном легирующем соединении. Во фторидном стекле ионы Mn^{2+} проявляют зеленую полосу излучения в районе 550 нм, которая при замещении части фтора хлором в составе стекла смещается в длинноволновую область до 615 нм. Изучено отношение содержания свободных ионов марганца к ионам в кластерах в синтезированных стеклах. Установлено, что ионы марганца находятся в основном в кластерах, при этом увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов. Различия в спектрах люминесценции и ЭПР фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол объясняются изменением структуры локального окружения ионов марганца.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ионы марганца, люминесценция, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044457X21100020

ВВЕДЕНИЕ

Ионы переходных металлов имеют ряд оптических свойств, например, уширение линий в спектрах поглощения и излучения, наличие низколежащих возбужденных уровней с большим временем жизни и других, что делает их перспективными активаторами для люминофоров и лазерных материалов. Немаловажной задачей является поиск матрицы, в которую нужно поместить эти ионы, чтобы добиться необходимого взаимного расположения возбужденных уровней и вероятного их расщепления под действием кристаллического поля. Множество работ посвящено изучению спектров ионов переходных металлов в различных упорядоченных и разупорядоченных структурах в ходе поиска материалов для различных областей оптоэлектроники. Например, кристаллические матрицы, легированные ионами четырехвалентного марганца, являются перспективным материалом для использования в приборах с оптической записью информации, а также для создания голографических объектов [1, 2]. В на-

стоящее время источники света на основе белых светодиодов привлекают большое внимание благодаря высокой эффективности, надежности, большому сроку службы и экологичности по сравнению с другими традиционными источниками света, такими как лампы накаливания, галогенные лампы, ксеноновые и люминесцентные лампы. Для достижения оптимального баланса между высоким индексом цветопередачи и световой эффективностью светодиодных источников теплого белого света необходимо использовать красный люминофор, излучающий узкополосный спектр в диапазоне 610–650 нм [3, 4]. Наиболее перспективными считаются фторидные люминофоры, активированные ионами Mn^{4+} , которые испускают узкополосный спектр в красной области и имеют достаточно сильное поглощение в синей области [5–9].

Изменение валентного состояния примесных ионов переходных металлов приводит к значительным изменениям спектральных свойств кристаллических и стеклообразных материалов. По-

этому определение всех возможных валентных состояний ионов активатора и их стабильности имеет принципиальное значение для спектроскопии активированных кристаллов и стекол. Хорошо известно, что примесные ионы марганца встраиваются в кристаллы в валентных состояниях Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} в зависимости от условий синтеза, концентрации активаторов и соактиваторов и других факторов [10–12]. Проблемы изомеризма примесных ионов марганца тесно связаны с возможностью управления их валентным состоянием путем внешнего воздействия (ионизирующее облучение, термообработка и др.). При исследовании спинового и валентного состояния ионов марганца в легированных MnO_2 кристаллах $YAlO_3$ в [13] показано, что относительные интенсивности запрещенных и разрешенных электронных переходов ионов марганца зависят от температуры и концентрации парамагнитных ионов. При этом линии ЭПР в слабом магнитном поле наблюдались для зарядовых состояний марганца Mn^{2+} и Mn^{4+} . Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ ($GaAs$, $InAs$), легированные марганцем, проявляющие магнитные свойства, представляют значительный интерес для применения в устройствах спинтроники [14, 15]. В [16] методом ЭПР-спектроскопии исследованы легированные марганцем халькопириты $CuGaSe_2$. Соответствующая картина тонкого расщепления и величина параметра сверхтонкого расщепления свидетельствуют о двухвалентном состоянии марганца в решетке халькопирита.

В настоящей работе исследована люминесценция ионов марганца в цирконатных фторидных и фторидхлоридных стеклах (система $ZrF_4-BaF_2(BaCl_2)-LaF_3-AlF_3-NaF$), а также спектры ЭПР синтезированных стекол с целью получения информации о степени окисления и структуре распределения ионов марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ получали сплавлением исходных фторидов при температуре $850-900^\circ C$, фторидхлоридные стекла – полным замещением BaF_2 на $BaCl_2$. Предварительно для обезвоживания дигидрата $BaCl_2$ проводили его термообработку при $100-110^\circ C$ в токе аргона. Для синтеза стекол использовали следующие исходные вещества: ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), BaF_2 (Lanhit Ltd., 99.998%), LaF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%), AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), NaF (Merck, 99.99%), $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), MnO_2 (Lanhit Ltd., 99.9%), MnF_2 (Lanhit Ltd., 99.99%), $MnCl_2$ (Lanhit Ltd., 99.9%), $KMnO_4$ (Lanhit Ltd., 99.9%). Синтез соединения K_2MnF_6 ,

в котором ионы марганца находятся в степени окисления $4+$, проводили по методике, описанной в [17]. Ионы марганца разной степени окисления вводили в виде $MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$ в концентрации от 0.1 до 1 мол. %. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе в тигли из стеклоуглерода, затем тигли помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при $150^\circ C$ для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при $500^\circ C$ для спекания исходной смеси, далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали 30–40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол, активированных различными соединениями марганца, отжигали при $260-270^\circ C$ (3–5 ч) во избежание растрескивания. Для регистрации спектров ЭПР полученные стекла измельчали в агатовой ступке. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 5 мм и толщиной 3 мм.

Были синтезированы серии образцов фторидных и фторидхлоридных стекол с различными активаторами (табл. 1).

Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). В качестве источника возбуждения использовали светодиод LCS-0385-02-11 (максимум полосы при 385 нм) фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 и излучающий квазимонохроматический свет с шириной полосы (на полувысоте) 11 нм. Люминесценцию регистрировали фотумножителем ФЭУ-100. Спектры возбуждения люминесценции измеряли в интервале 330–550 нм, используя стандартную галогенную лампу накаливания в качестве источника возбуждения и монохроматор МДР-12. Измеренные спектры возбуждения нормировали на спектр возбуждения желтого люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в рассматриваемой спектральной области.

Спектры ЭПР регистрировали на цифровом спектрометре ЭПР Bruker EMX-10/12 X-диапазона ($\nu = 9.3$ ГГц) при мощности микроволн 20 мВт и модуляции магнитного поля 100 кГц с амплитудой 3 Гс. Разрешение цифрового поля составляло 2048 точек на спектр. Значения g-фактора определяли с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида в качестве эталона ($g = 2.0058$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции стекол, легированных разными соединениями марганца. Во фторидных стеклах, легированных

Таблица 1. Составы фторидных и фторидхлоридных стекол, легированных различными соединениями марганца

| № образца | Концентрация активатора, мол. % | | | | |
|---|---------------------------------|----------|----------|---------|---------|
| | K_2MnF_6 | $MnCl_2$ | $KMnO_4$ | MnF_2 | MnO_2 |
| Фторидхлоридное стекло $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ | | | | | |
| 1 | 0.1 | | | | |
| 2 | 0.3 | | | | |
| 3 | 0.3 | | | | |
| 4 | 1 | | | | |
| 5 | | 1 | | | |
| 6 | | 0.5 | | | |
| 7 | | | 0.3 | | |
| 8 | | | | 1 | |
| 9 | | | | | 0.5 |
| Фторидное стекло $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ | | | | | |
| 10 | 1 | | | | |
| 11 | | | | | 0.5 |

марганцем (рис. 1, кривые 10, 11), наблюдается широкополосная люминесценция в зеленой области с максимумом в районе 550 нм, связанная с переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} [18, 19]. Замещение части фтора хлором в составе стекла ведет к смещению полосы люминесценции в красную область к 610–615 нм (рис. 1, кривые 1–9) независимо от степени окисления иона марганца в легирующей добавке аналогично спектрам, полученным ранее для фторидхлоридных стекол, легированных MnF_2 или MnO_2 [20]. Это смещение обусловлено понижением энергии уровня 4T_1 при замещении фтора хлором в ближайшем окружении иона Mn^{2+} [19]. Как и во фторидных стеклах, во фторидхлоридных стеклах видна только люминесценция Mn^{2+} . Легирование соединениями, содержащими ионы марганца в высоких степенях окисления ($4+$ в MnO_2 и K_2MnF_6 , $7+$ в $KMnO_4$), не привело, как ожидалось, к появлению характерной узкополосной люминесценции ионов Mn^{4+} в красной области спектра [21, 22].

На рис. 2 представлены спектры возбуждения люминесценции стекол, легированных K_2MnF_6 . Спектры возбуждения люминесценции фторидных стекол имеют форму, характерную для спектров возбуждения люминесценции ионов Mn^{2+} с узкой полосой в районе 400 нм, обусловленной ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ${}^4E(G)$ -переходом в ионах Mn^{2+} . Как и в случае стекол, легированных MnF_2 или MnO_2 [23], данная полоса имеет красное смещение во фторидхлоридных стеклах по сравнению с фторидными стеклами. Энергия перехода, ответственного за эту полосу, как и энергия излучательного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в Mn^{2+} , уменьшается

во фторидхлоридных матрицах по сравнению с фторидными благодаря нефелоксетическому эффекту, вызванному замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора. Таким образом, люминесцентные данные показывают, что марганец входит во фторцирконатные стекла в основном в двухвалентном состоянии независимо от его валентного состояния в исходном легирующем соединении. Это значит, что в результате окислительно-восстановительных процессов при синтезе стекла происходит восстановление до Mn^{2+} ионов марганца в более высоких степенях окисления.

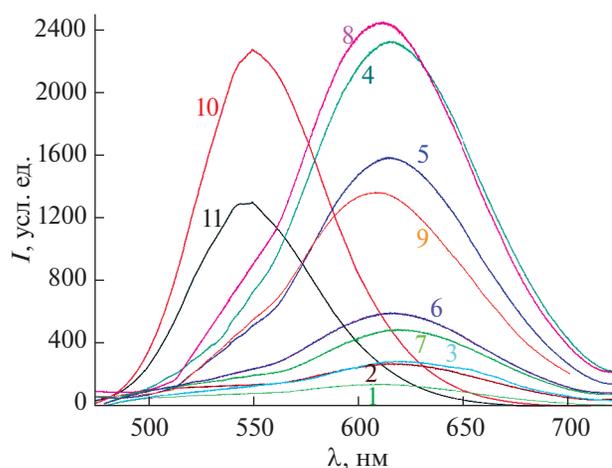


Рис. 1. Спектры люминесценции фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных различными соединениями марганца (нумерация кривых соответствует номеру образца в табл. 1).

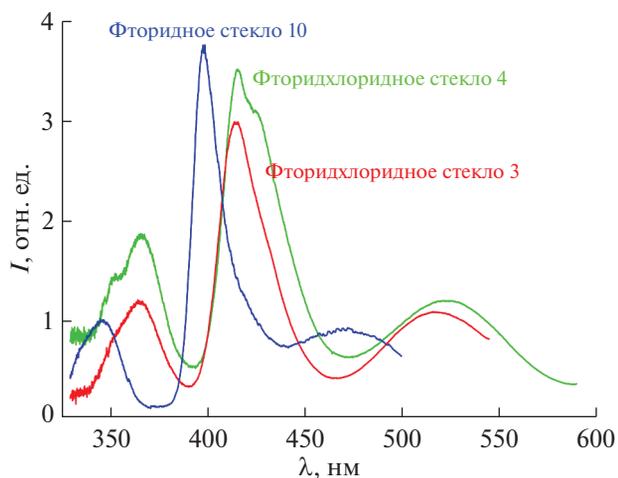


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных K_2MnF_6 .

На рис. 3 и 4 приведены спектры ЭПР фторидных $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ и фторидхлоридных $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ стекол, легированных различными соединениями марганца $MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$ (табл. 1).

Поскольку g -факторы Mn^{2+} и Mn^{4+} мало отличаются и могут меняться в зависимости от природы лигандов и матрицы, однозначно определить степень окисления ионов марганца сложно. Для Mn^{2+} присущи несколько большие значения констант сверхтонкого расщепления по сравнению с Mn^{4+} . Константа сверхтонкого расщепления также может зависеть от электроотрицательности анионов при марганце [24, 25].

Спектры ЭПР образцов 2, 3, 5, 7, 8, 9 характеризуются наложением спектров двух типов частиц марганца: агрегированных (кластерные образования), которым соответствует широкая неразрешенная линия (~ 400 – 500 Гс), и изолированных ионов, которые характеризуются константой сверхтонкой структуры (СТС) 87.5 Гс (спин ядра марганца равен $5/2$, и наблюдается 6 линий), g -фактором 2.008 и шириной линии ~ 40 – 70 Гс. Диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами близлежащих ионов, находящихся в кластерах, приводят к расширению линии и “смазыванию” сверхтонкой структуры. Концентрация изолированных ионов в этих образцах составляет малую часть ($<1\%$). Содержание изолированных ионов в образце 1 оценили в $\sim 6\%$, в образце 6 изолированные ионы составляют $\sim 4\%$. Исключение составляет образец 4, в котором изолированные ионы

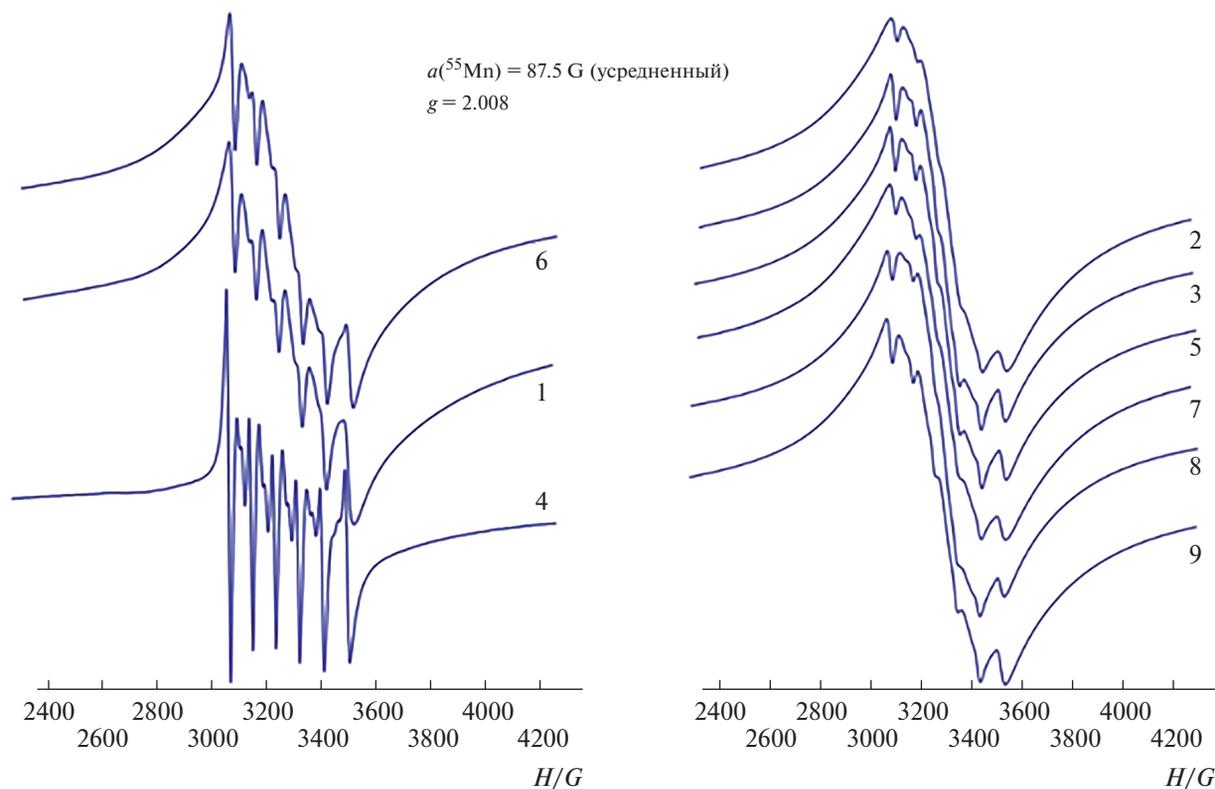


Рис. 3. Спектры ЭПР фторидхлоридных ZBLAN(Cl) стекол, легированных различными соединениями марганца (табл. 1, образцы 1–9).

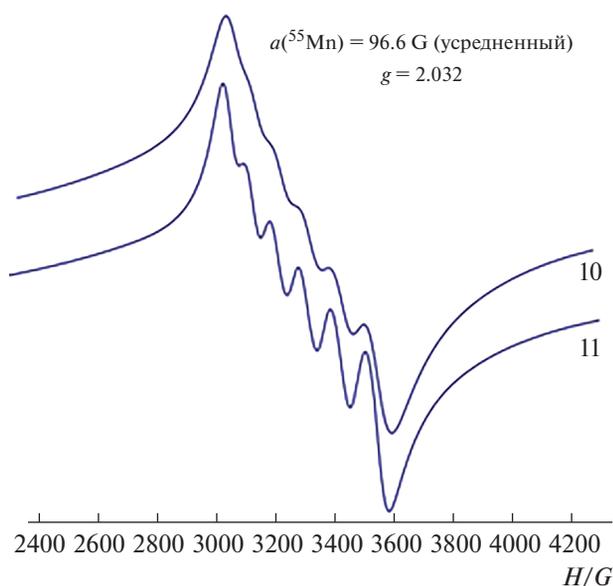


Рис. 4. Спектры ЭПР фторидных ZBLAN стекол, легированных различными соединениями марганца (табл. 1, образцы 10 и 11).

доминируют. Для определения относительных концентраций агрегированных и изолированных ионов марганца мы использовали формулу для приближенной оценки интеграла поглощения: $C = U^2 I$, где U – ширина линии, I – амплитуда линии. В случае изолированных ионов полученную величину умножали на 6. Несмотря на различное содержание изолированных ионов в изученных образцах, никакой корреляции с данными люминесценции не наблюдалось.

Для фторидного стекла ZBLAN-0.5% MnO₂ константа СТС составляет 96.6 Гс ($g = 2.032$) (образец 11, табл. 1), и в образце ~12% изолированных ионов, тогда как концентрация изолированных ионов в образце 10, где марганец присутствует в более высокой концентрации, составляет ~4%. Отличия в константах СТС и g -факторов в спектрах ЭПР стекол ZBLAN и ZBLAN(Cl) обусловлены отличиями в структуре локального окружения ионов марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах люминесценции и фторидных, и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных соединениями, содержащими ионы марганца в различных степенях окисления (MnCl₂, MnF₂, MnO₂, K₂MnF₆, KMnO₄), обнаруживаются только ионы Mn²⁺. Во фторидном стекле ионы Mn²⁺ проявляют полосу излучения в зеленой области (550 нм), обусловленную электронным переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$. При замещении ВаF₂ на ВаCl₂ в составе стекла эта полоса сдвигается в

красную область (до 615 нм). Красное смещение люминесценции обусловлено нефелоксетическим эффектом, вызванным замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора.

Методом ЭПР установлено, что в исследованных стеклах ионы марганца в основном агрегируются в кластеры. Увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов. Из-за малых спектральных различий Mn²⁺ и Mn⁴⁺ затруднительно определить методом ЭПР разницу между состояниями окисления ионов, которые, по данным люминесценции, находятся в состоянии Mn²⁺. Отсутствие люминесценции Mn⁴⁺ не обязательно означает отсутствие этих ионов в стеклах. В процессе синтеза равновесие между ионами разной валентности может сильно смещаться в сторону Mn²⁺, при этом небольшая часть марганца может сохраняться в виде четырехвалентных ионов. Это может быть обусловлено как условиями синтеза, так и особенностями структуры стекла.

Полученные стекла обладают достаточно яркой люминесценцией, причем в случае фторидхлоридных стекол основная люминесценция наблюдается в красной области спектра, близкой к оптимальной для красного люминофора, предназначенного для использования в светодиодных лампах теплого белого света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН, ФИАН и ИНЭОС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Noginov M.A., Loutts G.D.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1999. V. 16. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.16.000003>
2. *Loutts G.B., Warren M., Taylor L. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1998. V. 57. № 7. P. 3706. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3706>
3. *Zhou Z., Zhou N., Xia M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 9143. <https://doi.org/10.1039/C6TC02496C>
4. *Lin Y.-C., Karlsson M., Bettinelli M.* // Top. Curr. Chem. (Z). 2016. V. 374. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0023-5>
5. *Adachi S.* // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.016>

6. *Hoshino R., Nakamura T., Adachi S.* // J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. R37.
<https://doi.org/10.1149/2.0151603jss>
7. *Chen D., Zhou Y., Zhong J.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P.86285.
<https://doi.org/10.1039/C6RA19584A>
8. *Paulusz A.G.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 942.
<https://doi.org/10.1149/1.2403605>
9. *Xu Y.K., Adachi S.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013525.
<https://doi.org/10.1063/1.3056375>
10. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
11. *Nosenko A.E., Leshchuk R.Ye., Padlyak B.V.* // Radiat Eff. Defects Solids. 1995. V. 135. P. 55.
<https://doi.org/10.1080/10420159508229805>
12. *Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 2652.
<https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>
13. *Rakhimov R.R., Wilkerson A.L., Loutts G.B. et al.* // Solid State Commun. 1998. V. 108. № 8. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00403-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00403-7)
14. *Ohno H.* // Phys. B. Condens. Matter. 2006. V. 376–377. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007>
15. *Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 3. P. 195.
<https://doi.org/10.1038/nmat1325>
16. *Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V., Efimov N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>]
17. *Verstraete R., Sijbom H.F., Korthout K. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 10761.
<https://doi.org/10.1039/C7TC02992F>
18. *Tanabe Y., Sugano S.J.* // Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
19. *Viñuel M.A., Alcalá R., Cases R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9343.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/41/016>
20. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Махов В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254. [Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1185. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>]
21. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 016001.
<https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
22. *Li J., Yan J., Wen D. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8611.
<https://doi.org/10.1039/C6TC02695H>
23. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Makhov V.N. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. № 8. P. 1900457.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201900457>
24. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии / Пер. с англ. Марова И.Н. М.: Мир, 1970. С. 341.
25. *Абдрашитова Э.И., Петровский Г.Т.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 166.