

УДК 546.161

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2019 г. С. Х. Батыгов<sup>1</sup>, М. Н. Бреховских<sup>2</sup>, \*, Л. В. Моисеева<sup>1</sup>, В. Н. Махов<sup>3</sup>,  
Н. Ю. Кирикова<sup>3</sup>, В. Е. Шукшин<sup>1</sup>, В. А. Федоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mbrekh@jgic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Исследованы оптическое поглощение и люминесценция фторцирконатных стекол, активированных марганцем, который вводился в шихту в виде соединений в различных валентных состояниях ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ). Показано, что марганец образует в стеклах ионы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  независимо от его исходного валентного состояния. В спектре люминесценции при 300 К во фторидном стекле присутствует широкая зеленая полоса излучения, связанная с переходом  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$  в ионе  $Mn^{2+}$ . В спектре поглощения наряду со слабыми полосами  $Mn^{2+}$  присутствует сравнительно интенсивная широкая полоса  $Mn^{3+}$ . Частичное замещение фтора хлором в стекле вызывает красное смещение полосы люминесценции и полос поглощения марганца. Изменения спектров при замещении фтора хлором связаны с изменением локального окружения ионов марганца.

**Ключевые слова:** фторцирконатные стекла, модификация, люминесценция, спектр поглощения, ионы марганца

DOI: 10.1134/S0002337X19110022

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с появлением источников света на основе светодиодов возросла актуальность поиска люминофоров с заданными спектральными, энергетическими и тепловыми характеристиками [1]. Существующие светодиодные источники света содержат светодиод в качестве первичного источника, излучающего в синей или УФ-областях, и люминофор для дополнения спектра излучения светодиода до белого света. Большая часть имеющихся на рынке белых светодиодов состоит из синего светодиода и желтого люминофора, чаще всего граната типа  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) или  $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (TAG:Ce). Их основными недостатками являются низкий индекс цветопередачи и высокая цветовая температура из-за низкой интенсивности красной компоненты в результирующем спектре излучения источника, что делает белый свет холодным, т.е. некомфортным для человеческого глаза. Оптимальным решением данной проблемы считается добавление еще одного люминофора, имеющего красную люминесценцию и эффективно возбуждаемого излучением синего светодиода.

В настоящее время в качестве перспективного материала для красных люминофоров привлекают внимание соединения, содержащие ионы марганца, главным образом, четырехвалентные [2–4]. Наряду с кристаллическими люминофорами представляют интерес активированные стекла, допускающие плавное регулирование спектральных характеристик путем изменения состава стекла [5]. Фторцирконатные стекла в системе  $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$  (ZBLAN) довольно широко исследовались как матрицы для разных люминесцентных материалов [6–10]. Нетоксичность компонентов, относительная простота синтеза, уникальные оптические свойства делают их весьма привлекательным материалом во многих областях оптоэлектроники. В [11] исследованы оптические свойства  $Mn^{2+}$  во фторцирконатных стеклах и показано, что замещение фтора хлором и бромом вызывает смещение спектра излучения  $Mn^{2+}$  в красную область. В [12, 13] для определения степени окисления и структуры распределения ионов марганца исследовали спектры люминесценции и ЭПР ионов марганца во фторцирконатных и фторгафнатных стеклах, активированных  $MnO_2$ .

Цель работы – исследование оптических свойств активированных марганцем стекол в системе ZBLAN с частичным замещением фтора хлором как возможных красных люминофоров для светодиодных источников света.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторцирконатные стекла ZBLAN были синтезированы из смеси исходных фторидов, соответствующей составу шихты  $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ . Фторхлорцирконатные стекла ZBLAN(Cl) получали путем полного замещения  $\text{BaF}_2$  на  $\text{BaCl}_2$  в шихте, используя модификацию состава фторцирконатных стекол анионами хлора, которые растворимы в расплаве при синтезе. Для синтеза стекол использовали следующие исходные реагенты:  $\text{ZrF}_4$  (Sigma-Aldrich, 99.9%),  $\text{BaF}_2$  (Lanhit Ltd., 99.998%),  $\text{LaF}_3$  (Lanhit Ltd., 99.99%),  $\text{AlF}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9%),  $\text{NaF}$  (Merck, 99.99%),  $\text{MnO}_2$  (пирролюзит  $\beta\text{-MnO}_2$ , Lanhit Ltd., 99.9%),  $\text{MnF}_2$  (Lanhit Ltd., 99.99%),  $\text{BaCl}_2$  (Sigma-Aldrich, 99.9%). Фторцирконатные стекла синтезировали плавлением исходной смеси при 900–950°C, а фторхлорцирконатные – при 800–850°C в атмосфере осушенного аргона с последующим охлаждением при комнатной температуре. Марганец вводили в шихту в виде  $\text{Mn}^{4+}$  с пирролюзитом  $\beta\text{-MnO}_2$  или в виде  $\text{Mn}^{2+}$  с фторидом  $\text{MnF}_2$  в концентрации от 0.2 до 1 мол. %. Образцы стекол для оптических измерений получали одновременно в нескольких тиглях из стеклоглера, расположенных в заполненном аргоном кварцевом реакторе. После плавления образцы охлаждались в проточной аргоновой атмосфере до комнатной температуры.

Спектры поглощения стекол измерялись на спектрофотометре Cary 5000. Спектры люминесценции измерялись на спектрометре СДЛ-1 и миниспектрометре FSD-10 при комнатной температуре. В качестве источников возбуждения использовались различные светодиоды, излучающие в УФ- или видимой частях спектра, с шириной полосы излучения 15–20 нм. Спектры возбуждения люминесценции измерялись с использованием стандартной галогенной лампы накаливания (спектральный рабочий интервал 330–550 нм) в качестве источника возбуждения и монохроматора МДР-12. Измеренные спектры возбуждения нормировались на спектр возбуждения желтого люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в рассматриваемой спектральной области.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

УФ-возбуждение стекол, в которых фтор частично замещен хлором, вызывает люминесцен-

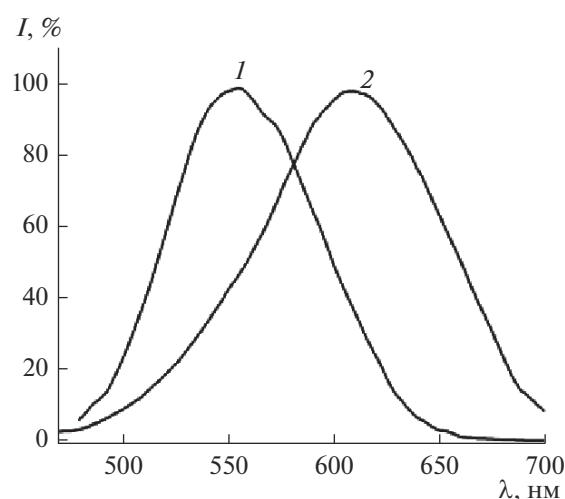


Рис. 1. Спектры люминесценции стекол ZBLAN:1% Mn (1) и ZBLAN(Cl):1% Mn (2).

цию, спектр которой зависит от состава стекла [11]. На рис. 1 приведены спектры люминесценции стекол ZBLAN:Mn и ZBLAN(Cl):Mn при возбуждении светодиодом, излучающим в области 365 нм. В ZBLAN:Mn спектр люминесценции состоит из широкой полосы с максимумом в области 550 нм (рис. 1, кривая 1), обусловленной переходом  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  в ионе  $\text{Mn}^{2+}$  [11].

Люминесценция  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдается как в стеклах, в которых марганец вводился в двухвалентном состоянии ( $\text{MnF}_2$ ), так и в стеклах, в которых марганец вводился в четырехвалентном состоянии ( $\text{MnO}_2$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что окислительно-восстановительные реакции между компонентами стекла и  $\text{MnO}_2$  в процессе его синтеза приводят к преобразованию ионов марганца из степени окисления  $\text{Mn}^{4+}$  в состояние с более низкой валентностью, в частности  $\text{Mn}^{2+}$ , хотя присутствие ионов  $\text{Mn}^{3+}$  также идентифицировано (см. ниже). Люминесценция  $\text{Mn}^{4+}$  не была зарегистрирована ни от одного образца независимо от условий синтеза.

Замена  $\text{BaF}_2$  на  $\text{BaCl}_2$  в шихте вызывает длинноволновое смещение полосы люминесценции и значительное увеличение ее ширины (рис. 1, кривая 2), вызванное изменением локального окружения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [11], а именно: частичной заменой ионов фтора на ионы хлора в ближайшем окружении ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Максимум полосы люминесценции для стекла с полной заменой  $\text{BaF}_2$  на  $\text{BaCl}_2$  расположен в районе 610 нм, что очень близко к оптимальной длине волны для красного люминофора, используемого в белых светодиодах.

Замещение фтора хлором вызывает также изменения в спектрах пропускания стекол (рис. 2). УФ-край пропускания ZBLAN:Mn, условно опре-

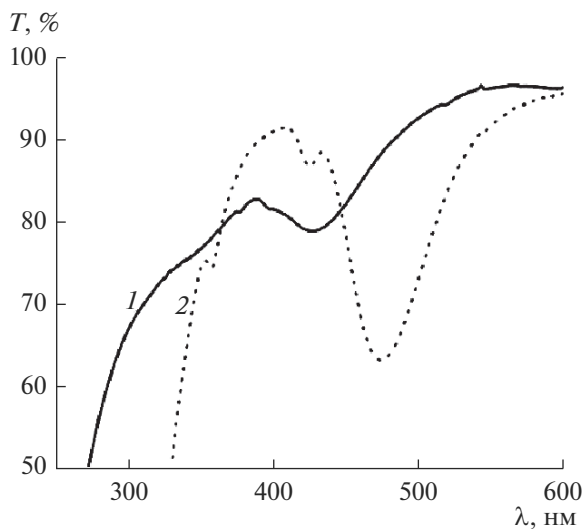


Рис. 2. Спектры пропускания стекол ZBLAN:1% Mn (1) и ZBLAN(Cl):1% Mn (2).

деляемый как длина волны, при которой пропускание составляет 50%, расположен при 270 нм, а в ZBLAN(Cl):Mn край смещен до 330 нм. Широкие полосы поглощения при 420 нм в ZBLAN:Mn и при 480 нм в ZBLAN(Cl):Mn не связаны с двухвалентным марганцем, поскольку поглощение  $Mn^{2+}$ , обусловленное запрещенными по спину переходами, имеет низкую интенсивность. Эти полосы могут быть приписаны разрешенному по спину переходу  ${}^5E \rightarrow {}^5T_1$  в ионе  $Mn^{3+}$  [14, 15]. В хлорзамещенном стекле полоса поглощения  $Mn^{3+}$  смещена в длинноволновую сторону по сравнению с фторидным стеклом, что соответствует ожидаемому поведению этой полосы при уменьшении силы кристаллического поля при замене фтора на хлор (в соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для электронной конфигурации  $d^4$  [16]).

Полосы поглощения  $Mn^{2+}$  крайне слабо проявляются в спектрах пропускания, поэтому их положения определяли из спектров возбуждения (рис. 3). Из спектров видно, что замещение фтора хлором вызывает красное смещение полос поглощения  $Mn^{2+}$ , в частности, полоса 394 нм в ZBLAN, связанная с переходом  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ , смещается до 425 нм в ZBLAN(Cl). Спектры хорошо соответствуют имеющимся в литературе [11] спектрам возбуждения. В спектрах возбуждения видны три полосы из известных пяти полос поглощения в этой области спектра для иона  $Mn^{2+}$  [11]. Чтобы определить положения полос поглощения иона  $Mn^{2+}$  в спектрах возбуждения стекла ZBLAN:Mn использовали диаграмму Танабе–Сугано для электронной конфигурации  $d^5$  [16]. Энергия  $E/B$  уровня  ${}^4E, {}^4A_1(G)$  относительно основного уровня  ${}^6A_1$  на диаграмме почти не зависит от силы кристаллического поля  $\Delta/B$  и равна 32.4. В ZBLAN:Mn

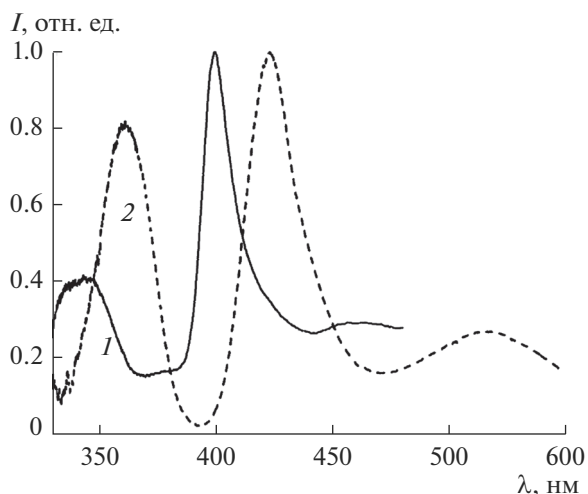


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции стекол ZBLAN:Mn (1) и ZBLAN(Cl):Mn (2).

энергия перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(G)$ , соответствующего полосе 394 нм, равна  $25381 \text{ см}^{-1}$ , что дает значение параметра  $B = 782 \text{ см}^{-1}$ . Для полосы 465 нм, соответствующей переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ , энергия  $E = 21505 \text{ см}^{-1}$ , тогда  $E/B = 27.5$ . Это значение  $E/B$  для уровня  ${}^4T_1(G)$  достигается при  $\Delta/B = 0.76$ . Длины волн полос поглощения, рассчитанные для этого значения  $\Delta/B$ , указаны на диаграмме (рис. 4). Очевидно, в спектрах возбуждения на рис. 3 полосы 412 и 325 нм не видны потому, что перекрываются с полосами 394 и 339 нм соответственно.

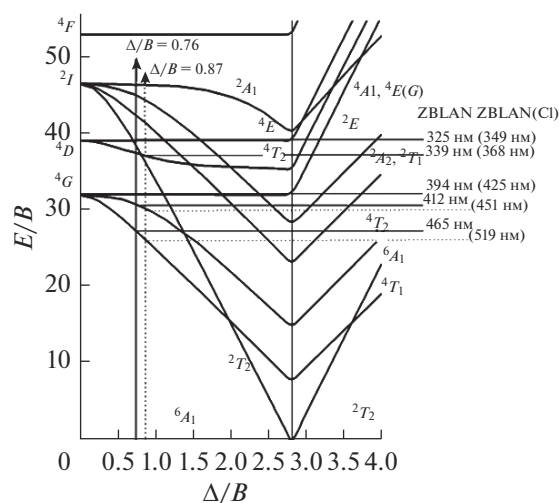


Рис. 4. Диаграмма Танабе–Сугано для электронной конфигурации  $d^5$  [16] с отмеченными полосами поглощения  $Mn^{2+}$  в ZBLAN и ZBLAN(Cl).

**Таблица 1.** Электронные переходы и положения полос поглощения  $Mn^{2+}$  во фторцирконатных стеклах

Стекло	$\lambda$ , нм				
	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(G)$
ZBLAN:Mn	465	412	394	339	325
ZBLAN(Cl):Mn	519	451	425	368	349

В ZBLAN(Cl):Mn энергия перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(G)$ , соответствующего полосе 425 нм, равна  $23529 \text{ см}^{-1}$ , что дает значение параметра  $B = 726 \text{ см}^{-1}$ . Тогда для полосы 519 нм, соответствующей переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$  с энергией  $E = 19231 \text{ см}^{-1}$ ,  $E/B = 26.5$ . Это значение  $E/B$  для уровня  ${}^4T_1(G)$  достигается при  $\Delta/B = 0.87$ . Длины волн полос поглощения, рассчитанные для этого значения  $\Delta/B$ , указаны в скобках на диаграмме (рис. 4).

Рассчитанные положения полос поглощения ZBLAN:Mn и ZBLAN(Cl):Mn приведены в табл. 1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы оптическое поглощение и люминесценция фторцирконатных стекол, активированных двухвалентным и четырехвалентным марганцем. Показано, что при активации как  $MnF_2$ , так и  $MnO_2$  марганец образует в стеклах ионы  $Mn^{2+}$ , а также  $Mn^{3+}$ . Во фторидном стекле  $Mn^{2+}$  дает зеленую полосу излучения, связанную с переходом  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ , которая может быть смещена в красную область частичным замещением фтора хлором. На основе хлорзамещенного фторцирконатного стекла, легированного ионами марганца, синтезирован новый красный люминофор, который имеет перспективы применения в светодиодных источниках белого света.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РФ (проект № 18-13-00407).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОФ РАН, ИОНХ РАН и ФИ РАН, функционирующих при поддержке государственного задания ИОФ РАН, ИОНХ РАН и ФИ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin Y.C., Karlsson M., Bettinelli M.* Inorganic Phosphor Materials for Lighting // Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices. Topics in Current Chemistry Collections / Eds Armaroli N., Bolink H. Cham.: Springer, 2017. P. 308–355.
2. *Xu Y.K., Adachi S.* Properties of  $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$  and  $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$  Red Phosphors Synthesized by Wet Chemical Etching // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 1. P. 013525. <https://doi.org/10.1063/1.3056375>
3. *Hoshino R., Nakamura T., Adachi S.* Synthesis and Photoluminescence Properties of  $BaSnF_6:Mn^{4+}$  Red Phosphor // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. 5R37–R43. <https://doi.org/10.1149/2.0151603jss>
4. *Chen D., Zhou Y., Zhong J.* A Review on  $Mn^{4+}$  Activator in Solids for Warm White Light-Emitting Diodes // RSC Advances. 2016 V. 6. P. 6285–86296. <https://doi.org/10.1039/C6RA19584A>
5. *Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никонов Н.В., Рохмин А.С.* Люминесценция марганца во фторфосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 6(82). С. 36–39.
6. *Edgar A., Williams G.V.M., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M.* Optical Properties of a High-Efficiency GLass Ceramic X-ray Storage Phosphor // Rad. Measurements. 2004. V. 38. P. 413–416. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2003.12.031>
7. *Edgar A., Schweizer S., Assmann S., Spaeth J.-M., Neuman P.J., MacFarlane D.R.* Photoluminescence and Crystallization in Europium-Doped Fluorobromozirconate Glass-Ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 284. P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00408-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00408-2)
8. *Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., Moiseeva L.V., Fedorov V.A.* Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties and Application // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 13. P. 1477–1493. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130032>
9. *Batygov S., Brekhovskikh M., Moiseeva L., Zhidkova I., Yurtaeva S.* Optical Properties and X-ray Luminescence of Fluorohafnate Glass Doping with  $EuF_2$  //

- J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 57–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.029>
10. Brekhovskikh M.N., Zhidkova I.A., Fedorov V.A., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh. Glasses on the Basis of Heavy Metal Fluorides // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 13. P. 1348–1361.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515130026>
  11. Buñuel M.A., Alcalá R., Cases R. Optical Study of Mn<sup>2+</sup> Ions Environments in Fluorochlorozirconate and Fluorobromozirconate Glasses // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9343–9358.  
<https://doi.org/10.1063/1.476854>
  12. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Солодовников С.П., Моисеева Л.В., Жидкова И.А., Денисов Г.Л., Федоров В.А. Оптические свойства и ЭПР фторцирконатных стекол, легированных MnO<sub>2</sub> // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1224–1228.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18110039>
  13. Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Моисеева Л.В., Жидкова И.А., Денисов Г.Л., Федоров В.А. Спектры ЭПР и структура распределения ионов марганца в модифицированных фторцирконатных стеклах // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 756–759.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19070042>
  14. Bhavani P., Nagalakshmi T.V., Iqbal A.W., Emmanuel K.A. Structural Study of PbO–PbF<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass System Doped with MnO Through Spectroscopic and Magnetic Properties // J. Appl. Chem. 2013. V. 2. № 2. P. 328–337.
  15. Kück S., Hartung S., Hurling S., Petermann K., Huber G. Optical Transitions in Mn<sup>3+</sup>-Doped Garnets // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 2203–2216.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57>
  16. Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776–779.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>