

УДК 546.161

## СПЕКТРЫ ЭПР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2019 г. М. Н. Бреховских<sup>1, \*</sup>, С. П. Солодовников<sup>2</sup>, Л. М. Моисеева<sup>3</sup>,  
И. А. Жидкова<sup>1</sup>, Г. Л. Денисов<sup>2</sup>, В. А. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Россия, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

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

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 24.12.2018 г.

Принята к публикации 21.01.2019 г.

Для определения степени окисления и распределения ионов марганца исследовали спектры ЭПР фторцирконатных и фторгафнатных стекол, активированных  $MnO_2$ . Впервые в синтезированных стеклах исследовано влияние концентрации активатора на отношение содержания свободных ионов  $Mn^{4+}$  к ионам в кластерах. Показано, что в матрице стекол ионы марганца при больших концентрациях находятся в кластерных образованиях и лишь малая часть — в виде изолированных ионов. Уменьшение концентрации приводит к увеличению доли свободных ионов  $Mn^{4+}$ . При расстекловывании происходит распад кластеров и переход ионов в изолированное состояние.

**Ключевые слова:** фторцирконатные стекла, модификация, ЭПР, ион марганца, легирование

DOI: 10.1134/S0002337X19070042

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из важных направлений развития современных световых технологий является разработка светодиодных источников, излучающих теплый белый свет. Высокая цветовая температура из-за низкой интенсивности красной компоненты в спектре излучения большинства имеющихся на рынке белых светодиодов делает свет холодным, т.е. некомфортным для человеческого глаза, что является их основным недостатком. Решить эту проблему можно добавлением люминофора, имеющего красную люминесценцию и эффективно возбуждаемого излучением синего светодиода [1].

В качестве красных люминофоров привлекательны соединения, содержащие ионы марганца, преимущественно четырехвалентного, имеющего узкополосный спектр излучения, полностью попадающий в красную спектральную область [2]. Фторидные люминофоры, например  $ABF_6$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ;  $B = Si, Ge, Ti, Zr, Sn$ ), содержащие ионы  $Mn^{4+}$ , представляют интерес благодаря тому, что спектр люминесценции марганца в них расположен в спектральной области, близкой к оптимальной длине волны 630 нм [3]. В [4] изучена люминесценция ионов  $Mn^{2+}$  во фторфосфатных стеклах в красно-оранжевой области. В [5] синте-

зирован новый красный люминофор на основе фторцирконатного стекла, легированного  $MnO_2$ . Частичное замещение фтора хлором в составе стекла приводит к смещению полосы люминесценции до 610 нм. Установлено, что такое замещение влияет на степень окисления ионов марганца.

В настоящей работе исследованы спектры ЭПР с целью определения степени окисления и распределения ионов марганца в модифицированных ионами гафния и хлора фторцирконатных стеклах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали модификацию фторцирконатных и фторгафнатных стекол анионами хлора, которые растворяются в расплаве при синтезе.

Фторцирконатные стекла состава  $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$  (ZBLAN), легированные  $MnO_2$  в концентрациях 0.1–1 мол. %, синтезировали из смеси исходных фторидов. Фторгафнатные стекла (HBLAN) получали путем замещения  $ZrF_4$  на  $HfF_4$ . Фторидхлоридные цирконатные (ZBLAN(Cl)) и гафнатные (HBLAN(Cl)) стекла получали путем замещения  $BaF_2$  на  $BaCl_2$ . Для синтеза стекол использовались следующие исходные вещества:  $ZrF_4$  (Sigma-Aldrich, 99.9%),  $HfF_4$  (Sigma-Aldrich, 99.9%),  $BaF_2$

Таблица 1. Составы исследованных образцов

Образец	Состав стекла	MnO <sub>2</sub> , мол. %
1	58ZrF <sub>4</sub> · 20BaCl <sub>2</sub> · 2LaF <sub>3</sub> · 3AlF <sub>3</sub> · 17NaF	0.1
2		0.3
3		1
4	58HfF <sub>4</sub> · 20BaCl <sub>2</sub> · 2LaF <sub>3</sub> · 3AlF <sub>3</sub> · 17NaF	0.1
5		0.3
6	58HfF <sub>4</sub> · 20BaF <sub>2</sub> · 2LaF <sub>3</sub> · 3AlF <sub>3</sub> · 17NaF	0.3
7	Смесь измельченных порошков NaCl + MnO <sub>2</sub>	1

(LanhitLtd., 99.998%), LaF<sub>3</sub> (LanhitLtd., 99.99%), AlF<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%), NaF (Merck, 99.99%), MnO<sub>2</sub> (пирролюзит β-MnO<sub>2</sub>, LanhitLtd., 99.9%), BaCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%). Образцы стекол синтезировали одновременно в нескольких стеклоуглеродных тиглях, помещенных в кварцевый реактор, заполненный аргоном. После плавления при 900–950°C для фторцирконатных стекол и при 800–850°C для фторгафнатных стекол образцы охлаждали в токе аргона при комнатной температуре. Для регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полученные образцы измельчали в агатовой ступке.

Спектры ЭПР синтезированных образцов регистрировали стационарным методом в X-диапазоне (частота ~9 ГГц) на спектрометре Радиопан SE/X-2544, снабженном волномером и датчиком меток магнитного поля, а также на спектрометре BrukerER 200 D при 300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [5] показано, что спектр люминесценции стекла ZBLAN, не содержащего хлор, имеет зеленую полосу излучения с максимумом при 545 нм. Введение хлора вызывает смещение максимума излучения в длинноволновую область до 610 нм. Эти результаты оказались в определенном соответствии со спектрами ЭПР этих стекол. Установлено, что спектры ЭПР стекол ZBLAN–0.5 мол. % MnO<sub>2</sub> и ZBLAN(Cl)–0.5 мол. % MnO<sub>2</sub> соответствуют различным степеням окисления марганца – 2+ и 4+ соответственно. В частности, в спектре ЭПР образца ZBLAN(Cl)–0.5% MnO<sub>2</sub> определены два типа иона Mn<sup>4+</sup> с константами сверхтонкого взаимодействия 9 и 6.6 мТл. Спектры ЭПР фторидного и фторидхлоридного образцов стекол представляют собой результат наложения типичного для ионов марганца секстета линий сверхтонкой структуры (СТС) на широкие линии с тем же *g*-фактором. Эти линии были отнесены к кластерам. Анализ спектров ЭПР ионов Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> во фторгафнатном стекле показал, что они существуют как в изолированном состоянии, так и в виде кластеров [6, 7]. В [8] обнаружено, что увеличение концентрации марганца в монокристаллах галлата лантана в диапазоне от 0.5 до 5% приводит к полной замене изолированных ионов Mn<sup>4+</sup> на ионы Mn<sup>2+</sup>.

По-видимому, существует определенная зависимость между общей концентрацией ионов и степенью разделения на свободные ионы и кластеры.

Для выяснения этой зависимости проведено исследование ряда фторидных и фторидхлоридных стекол с различной концентрацией MnO<sub>2</sub>, представленных в табл. 1.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР фторцирконатных стекол ZBLAN(Cl) с концентрацией MnO<sub>2</sub> 0.1, 0.3 и 1 мол. % соответственно (образцы 1, 2, 3 в табл. 1).

На рис. 1а в середине спектра присутствует интенсивная узкая линия с Δ*H* = 1.7 мТл, относящаяся к т.н. *F*-центрам или “центрам окрашивания” [9]. За этот сигнал отвечают неспаренные электроны, захваченные анионными вакансиями, которые возникают при измельчении стекла.

Следует отметить, тем не менее, что при наименьшей выбранной концентрации спектр на рис. 1а представляет собой результат наложения относительно узких линий на широкий сигнал. В спектрах 1б и 1в доля широкого сигнала заметно выше.

Для оценки количества ионов в образцах в изолированном состоянии *N*<sub>1</sub> и в кластерах *N*<sub>2</sub> воспользовались формулой

$$N = kI\Delta H_{\max}^2,$$

где *k* – коэффициент пропорциональности, зависящий от формы линии ЭПР-спектра; *I* – интенсивность линии; Δ*H*<sub>max</sub> – ширина линии между точками максимального наклона.

Известно, что *g*-факторы Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>4+</sup> отличаются незначительно и в малых пределах изменяются в зависимости от природы матрицы. Для Mn<sup>2+</sup> характерны несколько большие величины констант сверхтонкого расщепления по сравнению с Mn<sup>4+</sup> [10]. По грубой оценке, связанной с расчетными трудностями, было установлено, что содержание ионов Mn<sup>2+</sup> в образце ZBLAN–0.5% MnO<sub>2</sub> с константой СТС 10,4 мТл в изолированном состоянии составляет 8% от содержания ионов в кластерах [5]. По той же оценке, суммарная величина содержания ионов Mn<sup>4+</sup> с константами СТС 9 и 6.6 мТл в изолированном состоянии в образце ZBLAN(Cl)–0.3 % MnO<sub>2</sub> (рис. 1б) составляет величину 13%. Как следует из вида спектра на рис. 1в подобная оценка для данного образца практически

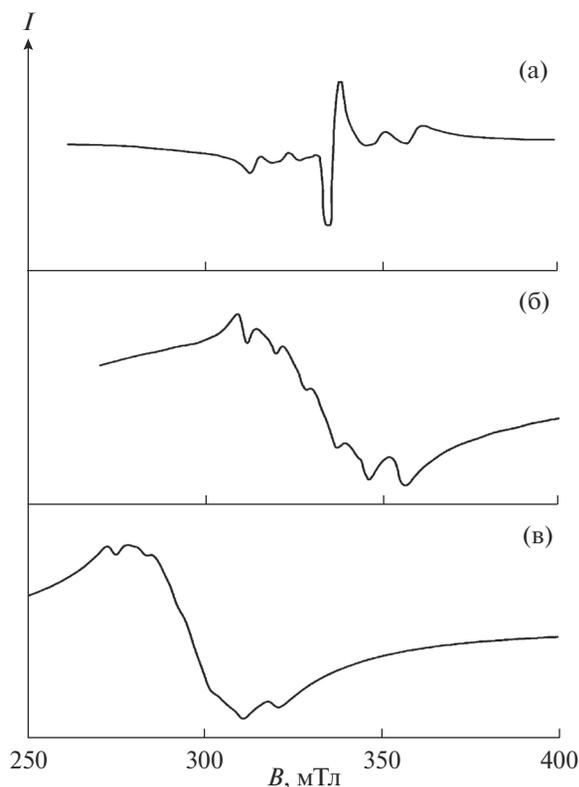


Рис. 1. ЭПР-спектры образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) (см. табл. 1): образцы 1 и 3 измельченные, 2 – монолитное стекло.

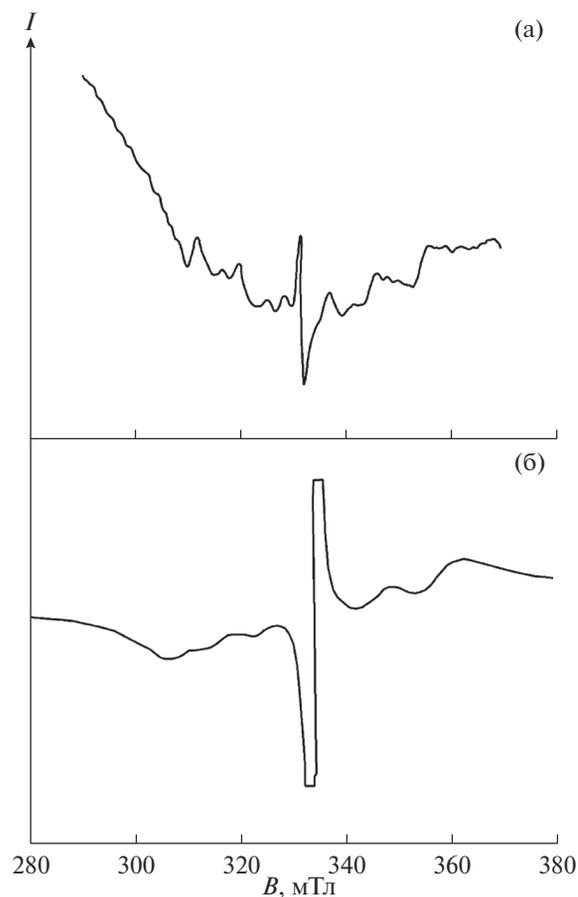


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов 4 (а), 6 (б) (см. табл. 1).

невозможна, но очевидно, что ионы марганца присутствуют в основном в виде кластеров.

На рис. 2 представлены спектры образцов фторгафнатных стекол НВЛАН(Сl)–0.1%  $\text{MnO}_2$  и НВЛАН–0.3%  $\text{MnO}_2$  (образцы 4 и 6 в табл. 1). Анализ величин констант СТС показывает их практическое совпадение с величинами, обнаруженными во фторцирконатном стекле [5], поскольку химические свойства гафния и циркония близки.

Для выяснения структуры кластеров и внутренних магнитных взаимодействий были сняты спектры ЭПР  $\text{MnO}_2$  и спектр смеси  $\text{NaCl} + 1\% \text{MnO}_2$ . Спектр  $\text{MnO}_2$  представляет собой синглет с шириной линии  $\Delta H = 58.3$  мТл. Спектр  $\text{MnO}_2$  в  $\text{NaCl}$  представлен на рис. 3. На фоне сигнала от  $\text{MnO}_2$  наблюдается секстет линий от изолированных ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{NaCl}$  с константой СТС 8.7 мТл. Этот результат является важным дополнением, подтверждающим правильность определения степеней окисления ионов марганца в зависимости от структуры их локального окружения в изучаемых стеклах.

Очевидно, что на механизм распределения ионов марганца влияют как кинетические, так и термодинамические факторы. Естественно предположить, что при температуре синтеза 800–950°C в расплаве существует гомогенное распределение компонентов. Данные ЭПР показывают, что в стеклах, полученных после охлаждения расплава, эта

гомогенность нарушается. Поскольку основными компонентами являются четырехзарядные ионы циркония и гафния, можно предположить, что именно они являются главными участниками распределения ионов марганца. Регистрируемые в спектрах ЭПР изолированные ионы марганца представляют собой частицы, внедренные в области, обогащенные ионами циркония или гафния, а широкие линии представляют собой кластеры ионов марганца. По-видимому, изменяя режимы охлаждения расплавов, можно выяснить роль кинетических факторов в наблюдаемом распределении.

Для выяснения влияния термодинамических факторов на распределение ионов марганца был зарегистрирован спектр монолитного образца ZBLAN(Сl)–0.3%  $\text{MnO}_2$  (рис. 4), термообработанного при температуре кристаллизации  $t_c = 360^\circ\text{C}$  [11] в течение 4 ч. Возможные термодинамические изменения были зафиксированы закаливанием в ледяную воду. После термообработки образец закристаллизовался, а величина константы СТС, отнесенная к иону четырехвалентного марганца, оказалась неизменной. Кроме того, изменилось соотношение сигналов, отнесенных к изолированным ионам и ионам в кластерах. Обнаружено резкое увеличение ширины линий СТС. Ширина линии высокополевой компоненты СТС, соответствующей про-

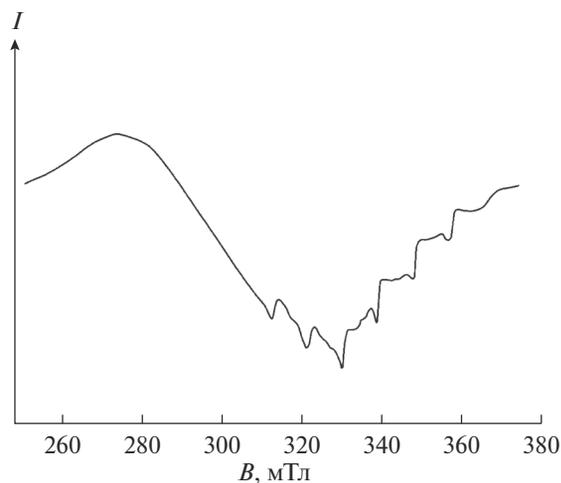


Рис. 3. ЭПР-спектр образца 7 (см. табл. 1).

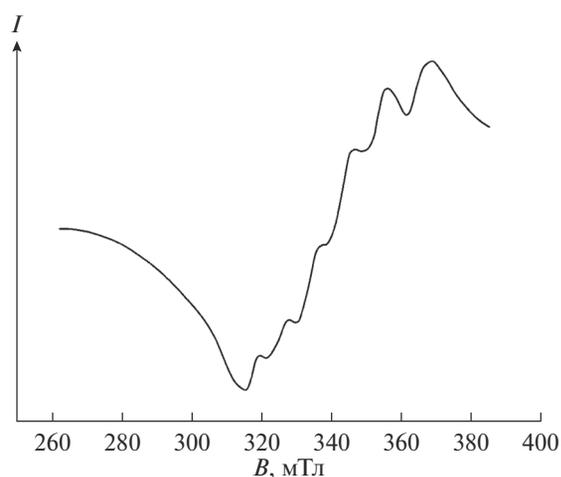


Рис. 4. ЭПР-спектр монолитного образца 2, термообработанного при  $t_c = 360^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

екции спина ядра марганца  $5/2$ , наиболее удобной для измерения, увеличилась с 3.9 до 6.5 мТл. При одинаковых амплитудах линий широкий сигнал будет соответствовать большему в 2.7 раза количеству ионов марганца в изолированном состоянии. Можно предположить, что проведенная термообработка привела к частичному распаду кластеров и переходу ионов в изолированное состояние.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы ЭПР-спектры модифицированных ионами хлора фторцирконатных и фторгафнатных стекол, активированных  $\text{MnO}_2$ . Впервые исследовано влияние концентрации активатора в синтезированных стеклах на отношение содержания свободных ионов  $\text{Mn}^{4+}$  к ионам в кластерах.

Показано, что в матрице этих стекол ионы марганца при больших концентрациях находятся в кластерных образованиях и лишь малая часть — в виде изолированных ионов. Уменьшение концентрации приводит к увеличению доли свободных ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Установлено, что в стекле ионы  $\text{Mn}^{4+}$  в основном находятся в кластерах, а при расстекловывании происходит распад кластеров и переход ионов в изолированное состояние.

Определено, что величины констант СТС ионов марганца в фторгафнатных и фторцирконатных стеклах практически совпадают, поскольку химические свойства гафния и циркония близки.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Tian Y., Zhao Y., Lin J. Recent Progress in Luminescence Tuning of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated Phosphors for pc-WLEDs // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 8688–8713. doi 10.1039/C4CS00446A
2. Li Y., Qi S., Li P., Wang Z. Research progress of Mn doped phosphors // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 38318–38334. doi 10.1039/C7RA06026B
3. Xu Y.K., Adachi S. Properties of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  Red Phosphors Synthesized by Wet Chemical Etching // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 013525. doi org/10.1063/1.3056375
4. 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.
5. 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  $\text{MnO}_2$  // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1224–1228.
6. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Демина Л.И., Жидкова И.А., Солодовников С.П., Федоров В.А. Оптические свойства активированных европием стекол на основе фторида гафния // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 10. С. 1102–1105.
7. Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Моисеева Л.В., Жидкова И.А., Федоров В.А. Распределение ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в фторгафнатном стекле методом ЭПР // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 753–756.
8. Важенин В.А., Потапов А.П., Гусева В.Б., Артемов М.Ю. Парамагнитный резонанс центров  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах галлата лантана // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 480–485.
9. Верти Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. С. 277–337.
10. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии; пер. с англ. М.: Мир, 1970. С. 341–434.
11. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Егорышева А.В., Федоров В.А. Кристаллизация фторид-хлоридных стекол на основе фторида гафния // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 1. С. 66–71.