

УДК 54

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ
МАРГАНЦА**А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru**LUMINESCENT PROPERTIES OF GLASS-CERAMICS DOPED WITH MANGANESE IONS**A.Yu. Osipova, D. Valiev

Scientific Supervisor: PhD, AP, D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

***Abstract.** In this work lithium-germanate glasses and glass-ceramics annealed at 560 °C with different MnO₂ content were successfully prepared and characterized. The influence of different MnO₂ content on the spectral-luminescent properties of the studied samples was estimated.*

Введение. Стеклокерамика является поликристаллическим материалом, полученным путем контролируемой кристаллизации стекла. Как правило, материал состоит из одной или нескольких аморфных и кристаллических фаз [1]. Новые кристаллы, полученные таким образом, растут непосредственно в фазе исходного стекла и в то же время изменяют состав и свойства стекла, что позволяет сочетать в себе свойства аморфной и кристаллической фазы. Ионы переходных металлов представляют большой интерес в связи с необходимостью разработки новых составов стеклокерамик, которые могут быть использованы в технологических применениях [2]. Среди различных ионов переходных металлов ион Mn в значительной степени влияет на физические характеристики, включая спектрально-люминесцентные свойства материала. Работа посвящена исследованию влияния концентрации ионов марганца на спектрально-люминесцентные свойства литий-германатного стекла и стеклокерамики.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы серии образцов исходных стекол и стеклокерамики состава Li₂O-GeO₂-xMnO₂ с переменной концентрацией ионов марганца (x= 0.005; 0.05; 0.1; 0.25 мол.%). Исследуемые образцы были получены в Университете ИТМО (г. Санкт-Петербург). Синтез образцов проводили в атмосфере воздуха при температуре 1250 °C с использованием корундовых тиглей. Для синтеза стеклокерамики на основе германатного стекла, образцы подвергали термообработке при 560 °C в программируемой муфельной печи (Nabertherm). После проведения изотермической обработки литиево-германатных стекол при температуре 560°C в течение двух часов в матрице стекла выделяются нанокристаллы германатов лития.

Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась при возбуждении потоком электронов наносекундной длительности (E_{ср}=250 кэВ, t_{1,2}-15

нс) оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм. Кинетика затухания люминесценции регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106.

Результаты. Облучение электронным пучком образцов литий-германатных стекол привело к появлению в спектре катодолуминесценции широкой полосы с максимумом в области спектра 650 – 660 нм, природа которой обусловлена ионами Mn^{2+} (рис. 1а). На положение полосы люминесценции Mn^{2+} может влиять концентрация ионов (чем выше концентрация активатора, тем максимум длины волны излучения смещается в длинноволновую область спектра) и степень упорядоченности окружения, которую можно охарактеризовать напряженностью кристаллического поля лиганда Δ/V . Обычно положение полосы люминесценции ионов Mn^{2+} гораздо более чувствительно к упорядочению окружения, чем люминесценция Mn^{4+} . Электронный пучок служил источником дополнительных электронов, что приводило к восстановлению ионов марганца из состояния $3+$ в состояние $2+$ (такой же эффект восстановления наблюдался в кристаллических оксидах марганца).

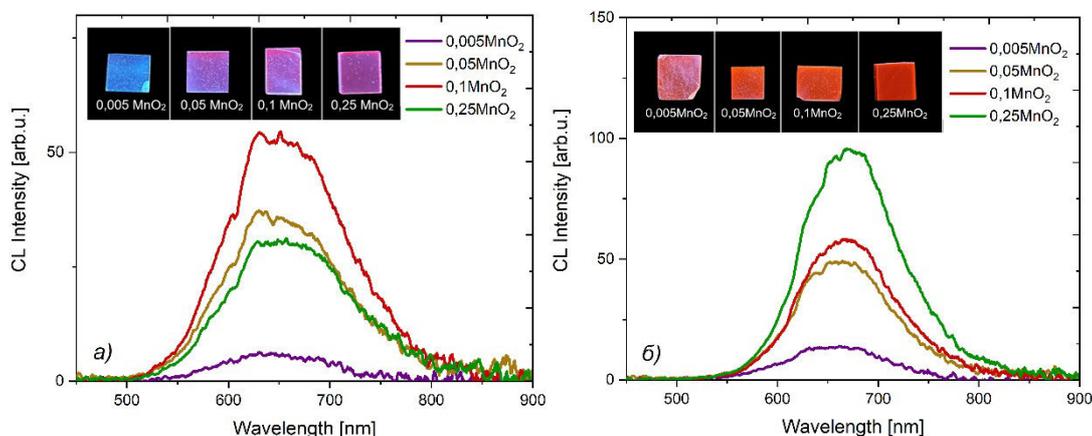


Рис. 1. Спектры импульсной катодолуминесценции литий-германатных стекол (а) и стеклокерамики, отожжённой при 560 °С (б) с различным содержанием MnO_2

В спектрах люминесценции (рис. 1б) видно, что с увеличением содержания оксида марганца максимум спектра сдвигается в красную область с 675 до 685 нм с увеличением интенсивности свечения. Это известный в литературе феномен: на данный момент авторы склоняются к тому, что в области 700 нм присутствует люминесценция ионных пар Mn-Mn, в области 620 нм – одиночных ионов Mn^{2+} . Так как в матрице стекла, могут присутствовать как одиночные ионы, так и ионные пары, то широкая полоса люминесценции материала представляет собой суперпозицию люминесценции двух центров свечения. Можно отметить, что при облучении УФ излучением образцов стекол и стеклокерамик наблюдается изменение цвета свечения (фото образцов под УФ лампой показано на вставке рис. 1 а, б).

Кинетика затухания люминесценции оценивалась в максимумах полос излучения для образцов стекол и стеклокерамики (рис. 2). Кинетика затухания люминесценции имеет двухэкспоненциальный характер. Длительное свечение проявляется в образце с концентрацией 0,05 % MnO_2 ($\tau_1 \approx 8$ мс, $\tau_2 \approx 20$ мс). С дальнейшим увеличением содержания оксида марганца время жизни люминесценции уменьшается, что свидетельствует о перераспределении излучения в матрице материала.

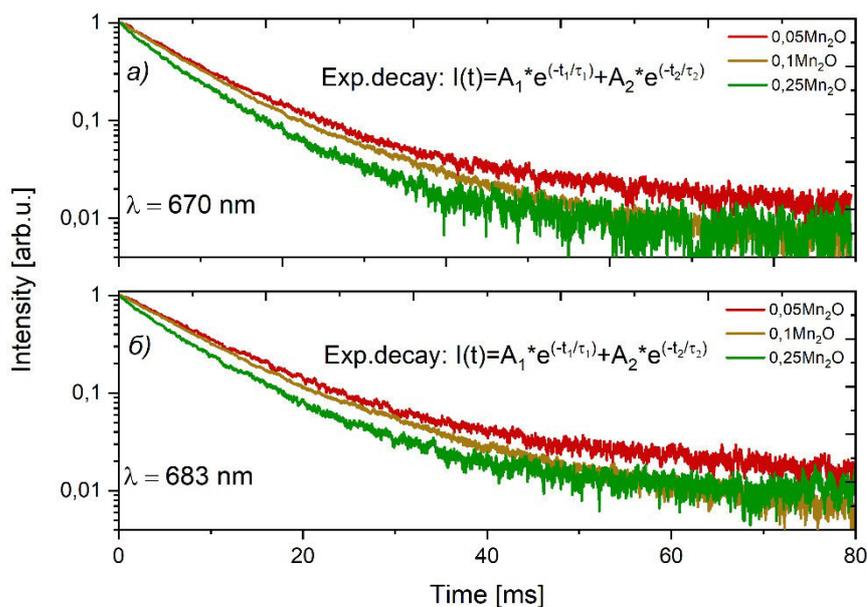


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции литий-германатных стекол (а) при $\lambda_{em} = 670$ нм и стеклокерамики (б) при $\lambda_{em} = 683$ нм с различным содержанием MnO_2

Заключение. В работе были синтезированы серии аморфных и полликристаллических образцов состава Li_2O-GeO_2 , активированных переменной концентрации ионов марганца. Проведен комплекс спектроскопических исследований. Обнаружено влияние изменения концентрации ионов переходного металла в исследуемых образцах на спектрально-кинетические характеристики. В спектрах импульсной катодолюминесценции образцов наблюдается интенсивная широкая полоса свечения с увеличением концентрации марганца в спектральном диапазоне 500 – 850 нм и уменьшением времени затухания люминесценции (~10 мс). Литий-германатная стеклокерамика, легированная ионами марганца, может быть рассмотрена как перспективный материал для создания источников красного излучения для различных применений.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Бабкиной А.Н. за предоставленные образцы для исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 19-72-10036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komatsu T. Design and control of crystallization in oxide glasses // J. Non. Cryst. Solids. –V.428. – 2015. –P. 156-175.
2. Chengguo M., Manting P. and all. Adjustable emission color in Mn^{2+} -doped $Li_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2/P_2O_5$ glass ceramics // J. of Non-Crystalline Solids. – V. 492. – 2018. – P. 146-149.