

А. А. МАРГАРЯН, академик АН АрмССР М. Г. МАНВЕЛЯН, С. С. КАРАПЕТЯН,
А. Л. ГРИГОРЯН, А. А. КОЗМАНЯН

СПЕКТРОСКОПИЯ $Mn(II)$ В ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

В связи с возросшим интересом к стеклу, как активному элементу для оптических квантовых генераторов (^{1, 2}), представляют интерес новые стекломатрицы фторфосфатного типа.

Исследовано стекло состава $P_2O_5-LaF_3-RF_2$ ($R=Ba, Mg$). Активатор вводился сверх основного состава в виде MnF_2 в концентрациях от 0,1 до 25 вес.%. Синтез и изготовление образцов проводились по методике, описанной ранее (³). В стеклах марганец люминесцирует только в двухвалентном состоянии, откуда и большой интерес к $Mn(II)$. Авторами (^{4, 5}) установлено, что спектроскопические свойства $Mn(II)$ в стеклах являются функциями степени ковалентности связи активатор — лиганд, силы поля лигандов, координационного состояния активатора и регулярности строения вмещающей матрицы.

Спектры люминесценции. На рис. 1 представлены спектры люминесценции фторфосфатных стекол, активированных $Mn(II)$.

Спектр состоит из широкой полосы, смещающейся с ростом концентрации активатора в длинноволновую область. Цвет свечения при этом меняется от желтого до темно-красного. Положение максимума при концентрации MnF_2 0,1 вес.% составляет ~620 нм, а при 25 вес.% ~720 нм. Интенсивность излучения имеет максимум при концентрации активатора 5 вес.% для стекол состава $P_2O_5-LaF_3-BaF_2$ и 8 вес.% для стекол состава $P_2O_5-LaF_3-MgF_2$.

Основным фактором, влияющим на сдвиг полосы люминесценции является

изменение химической связи активатора с лигандами. Сравнение спектров люминесценции исследуемых фторфосфатных стекол со спектрами фторбериллатных (⁶), фосфатных (⁷), силикатных (⁷) показывает сходство между фторфосфатными, фосфатными и фторбериллатными матрицами.

При сравнении фосфора и кремния видно, что в фторфосфатных и фосфатных стеклах фосфор должен сильнее оттягивать на себя электронные оболочки кислорода или фтора, чем кремний в силикатных стеклах, так как фосфор имеет большой заряд ядра и образует в тетраэдре $[PO_4]$ пять валентных связей по сравнению с четырьмя, которые дает кремний.

Следует, что фторфосфатные стекла, в которых, как предполагается, реализуются связи $Mn-F$ и $Mn-O$, должны по степени ковалентности лежать между фосфатными и фторбериллатными. В фторфосфатных стеклах, как и в фторбериллатных и фосфатных, наблюдается октаэдрическая координация активатора.

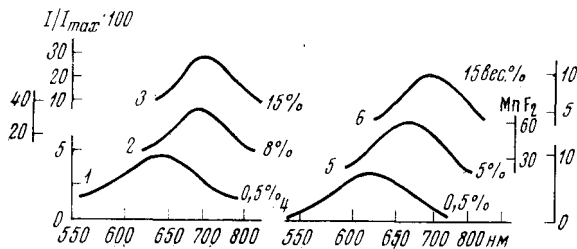


Рис. 1. Спектры люминесценции $Mn(II)$ в стеклах состава P_2O_5 70%, LaF_3 20%, MgF_2 10% (1, 2, 3) и P_2O_5 70%, LaF_3 20%, BaF_2 10% (4, 5, 6)

Спектры оптического поглощения фторфосфатных стекол приведены на рис. 2.

Наиболее интенсивной является полоса поглощения, соответствующая переходу ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G) {}^4A_{1g}(G)$.

Положение ее максимума для исследуемых фторфосфатных стекол равно 24320 см^{-1} . В фторбериллатных, фосфатных, силикатных стеклах положение максимума равно ~ 25200 , $\sim 24450 \div 24580$, $\sim 23500 \div 23800 \text{ см}^{-1}$ соот-

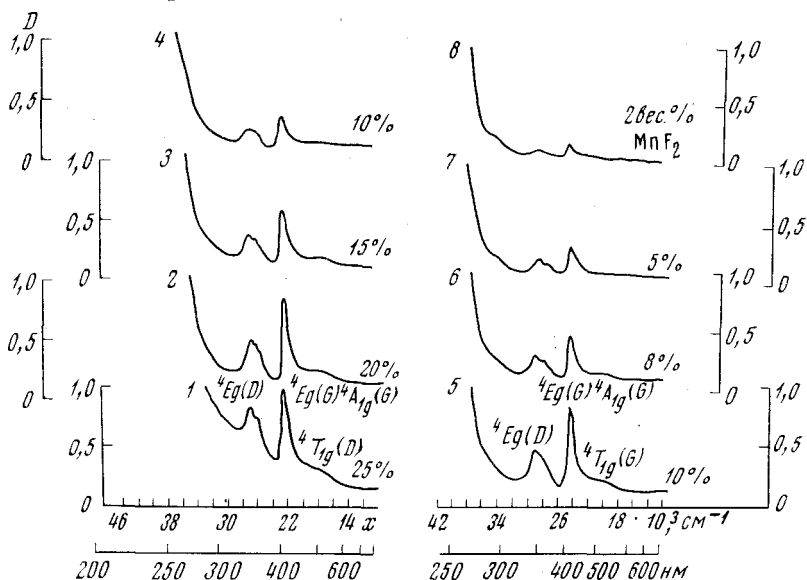


Рис. 2. Спектры поглощения Mn(II) в стеклах состава P_2O_5 70%, LaF_3 10%, BaF_2 20% (1, 2, 3, 4) и P_2O_5 70%, LaF_3 10%, MgF_2 20% (5, 6, 7, 8)

ветственно (7). Положение полосы, связанной с переходом ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$, не зависит от силы поля лигандов и равно в фторфосфатных стеклах 28700 см^{-1} (рис. 2). В фторбериллатных стеклах положение ее максимума равно $30\,050 \text{ см}^{-1}$, фосфатных и силикатных 28850 , 28000 см^{-1} соответственно (7).

Согласно (8), полосы поглощения Mn(II) в стеклах с ростом ковалентности химических связей сдвигаются в длинноволновую область спектра. Можно предположить, что по степени ковалентности связи активатор — лиганд фторфосфатные стекла близки к фосфатным.

Это подтверждается также при сравнении величины параметра Рака B для этих стекол. Электростатический параметр B является мерой межэлектронного отталкивания и уменьшается с уменьшением величины эффективного заряда ядра для свободных ионов (9). При этом расстоянии между термами монотонно падает. Появление электронов в $4S$ - и $4P$ -оболочках также ведет к уменьшению параметра Рака B .

Уменьшение величины B можно рассматривать как критерий увеличения степени ковалентности марганца с окружающими лигандами (7).

B вычислена из уравнений Танабе — Сугано:

$${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G) {}^4A_{1g}(G) = 10B + 5C,$$

$${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D) = 17B + 5C.$$

Для бариевых и магниевых фторфосфатных стекол $B = 630$, 634 см^{-1} соответственно. Для фторбериллатных, фосфатных, силикатных стекол параметр B равняется ~ 700 , ~ 620 , $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ соответственно (7).

Кроме рассмотренных узких линий, не зависящих от силы поля, в спектре наблюдается полоса ${}^4T_{1g}(G)$, положение которой зависит от силы

поля лигандов. Это дает возможность сравнить силы полей лигандов в стеклах различного состава на ионы активатора с d^n -электронами. Разность энергий между термами ${}^4E_g(G)$ и ${}^4A_{1g}(G)$ и ${}^4T_{1g}(G)$ для фторфосфатных стекол, по нашим данным, равна 4320 см^{-1} (рис. 2), для фторбериллатных, фосфатных, силикатных $4070, 4700, 8250\text{ см}^{-1}$ соответственно (6).

В ряду стекол фторбериллатные — фторфосфатные — фосфатные — силикатные сила поля лигандов возрастает. Незначительное изменение по-

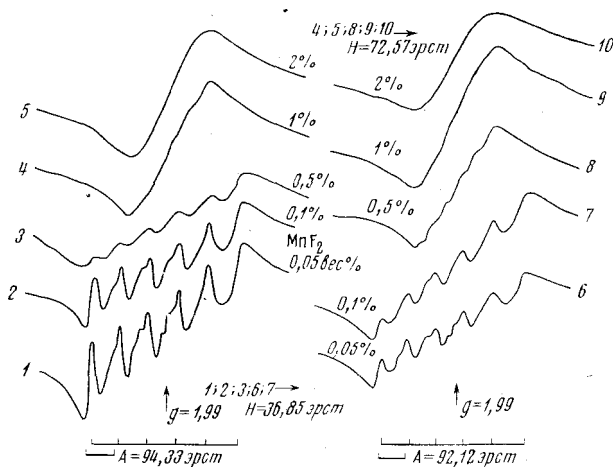


Рис. 3. Спектры э.п.р. Mn(II) в стеклах состава P_2O_5 45%, BaF_2 55% (1–5); P_2O_5 70%, MgF_2 20%, LaF_3 10% (6–10)

ведения Mn(II) в пределах фторфосфатной матрицы при замене модификатора (Ba, Mg) позволяет сделать вывод, что спектроскопические свойства активатора в основном определяются природой стеклообразующего компонента.

Спектры э.п.р. Mn(II) исследуемых нами фторфосфатных стекол при $T=293^\circ\text{ К}$ представлены на рис. 3.

Значение сверхтонкого расщепления (A) для Mn(II) в стеклах состава: P_2O_5 45%, BaF_2 55 вес. % и P_2O_5 70%, MgF_2 20%, LaF_3 10 вес. % определено нами, и $A=94,33$ и $92,12$ э соответственно. При повышении концентрации Mn(II) ширина линий с.т.с. увеличивается, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием соседних ионов марганца. При этом важную роль играет доля того или иного типа связей, которые существуют между ионами лиганда — стеклообразователя и лиганда — активатора. Согласно (10), сверхтонкое расщепление в ковалентном взаимодействии лиганд — активатор более низкое, нежели в случае ионной связи. Значение сверхтонкого расщепления A для Mn(II) прямо пропорционально доле ионной связи в ряду лиганд — активатор (10).

Сравнение постоянных сверхтонкого расщепления исследуемых фторфосфатных стекол ($A=94,33$ и $92,12$ э), фторбериллатных ($A=96$ э), фосфатных ($A=95$ э) и силикатных ($A=89$ э) показывает, независимо от спектров поглощения и люминесценции, что фторфосфатные стекла близки к фосфатным и фторбериллатным.

Проведенные комплексные исследования спектроскопических свойств фторфосфатных стекол, активированных Mn(II), показывают наибольшее сходство между фторфосфатными, фосфатными и фторбериллатными матрицами. Это объясняется сходством химических связей между лигандом — активатором, реализуемых в этих стеклах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. О. Карапетян, В. П. Ковалев, С. Г. Лунгер, Оптика и спектроскопия, т. 19 951 (1965). ² M. T. Melamed, S. Hiraizuma, E. K. David, Appl. Phys. Lett., v. 7, 170 (1965). ³ А. А. Маргарян, Д. С. Арутюнян, Неорганические материалы, т. 8, 972 (1972). ⁴ С. Г. Лунгер, Г. О. Карапетян и др., ФТТ, т. 9, 2874 (1967). ⁵ А. А. Маргарян, Арм. хим. журн., т. 23, 790 (1970). ⁶ А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Курабджян, Арм. хим. журн., т. 22, 969 (1969). ⁷ А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Спектроскопия активированных фторбериллатных стекол, Ереван, 1974. ⁸ С. Г. Лунгер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Тез. симпозиума по спектроскопии, Новосибирск, 1966. ⁹ М. Л. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962. ¹⁰ J. C. Henning, Phys. Lett., A24, 40 (1967).