

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+546.45+546.711+62—787.24

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
 И ЭПР ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ  
 ДВУХВАЛЕНТНЫМ МАРГАНЦЕМ

А. А. МАРГАРЯН, А. Л. ГРИГОРЯН и А. М. КУРАДЖЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 V 1969

Обнаружено, что спектроскопические свойства фторбериллатных стекол наиболее близки к свойствам фосфатных стекол. Эти стекла имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами; только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора.

Рис. 4, библиографических ссылок 23.

В связи с созданием катодолюминесцентных экранов [1, 2] и сенсублизированных оптических квантовых генераторов [3—5] исследование спектроскопических свойств переходных элементов в стеклах привлекает все большее внимание.

Комплексы ионов переходных металлов имеют незаполненные *d*-орбитали, которые чувствительны к влиянию окружающей среды. Поэтому переходные элементы используются в качестве индикаторов структуры вмещающей матрицы.

Метод „оптических индикаторов“ позволяет по спектрам оптического поглощения или люминесценции судить о симметрии, образуемой активатором молекулярного комплекса [6, 7], и выяснить координационное строение различных структурных узлов. Для этого метода представляют интерес спектроскопические свойства двухвалентного марганца, которые позволяют объяснить структуру стекла и предсказать поведение других активаторов в стеклах основ различной природы. В стеклах марганец люминесцирует только в двухвалентном состоянии [8].

Для исследования было выбрано стекло следующего состава (мол. %):  $\text{BeF}_2$  — 35,  $\text{AlF}_3$  — 20,  $\text{CaF}_2$  — 20,  $\text{SrF}_2$  — 15,  $\text{MgF}_2$  — 10 [9]. Активатор вводился сверх основного состава стекла в виде  $\text{MnF}_2$  в концентрациях 0,25—25,0 вес. %. Синтез стекол и изготовление образцов проводились по методике, описанной ранее [10, 11].

*Диаграмма энергетических уровней.* Свободный ион двухвалентного марганца имеет основное состояние  ${}^6S$  и четыре расположенных выше квантовых терма  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4F$ . Ближайший из термов  ${}^4G$  удален от основного состояния на  $2700 \text{ см}^{-1}$ . В поле лигандов возникает десять энергетических уровней, положения которых зависят от параметров  $\Delta$ ,  $B$  и  $C$ , где  $\Delta$  — разность энергий между уровнями

$t_{2g}$  и  $e_g$ , а  $B$  и  $C$  — параметры Рака, которые зависят от характера химических связей и могут быть определены по спектрам поглощения, в данном случае по спектрам поглощения марганца для каждого стекла [6, 12],

Как у трехвалентного хрома [3], у  $Mn^{2+}$  тоже есть энергетические состояния, не меняющие своего положения при изменении величины силы поля. Это позволяет сравнить расстояния между термами свободного иона и иона в структурной сетке стекла.

По положению полос поглощения, связанных с переходами  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g} {}^4E_g(G)$  и  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ , можно определить параметры  $B$ - и  $C$ - из уравнений:

$${}^6S \rightarrow {}^4G = 10B + 5C$$

$${}^6S \rightarrow {}^4D = 17B + 5C.$$

Для стекол различного состава определяются значения  $B$  и  $C$ , которые затем используются для расчета схемы энергетических уровней с помощью матриц слабого поля:  ${}^4T_1({}^4G, {}^4P, {}^4F)$  и  ${}^4T_2({}^4G, {}^4D, {}^4F)$  [9, 13].

Решив эти матрицы, строим диаграммы энергетических уровней, из которых определяется сила поля  $\Delta$ .

Диаграмма, рассчитанная для стекла, содержащего 10 вес. %  $MnF_2$  с  $B = 700$  и  $C = 3600 \text{ см}^{-1}$ , приведена на рисунке 1. Из рисунка видно, что два термина, связанные с переходами  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g {}^4A_{1g}(G)$  и  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$  и идущие на диаграмме параллельно нижнему терму, должны давать две узкие полосы. Все остальные полосы окажутся неоднородно уширенными и тем больше, чем круче наклон обуславливающих их термов. Электростатические параметры  $B$  и  $C$  уменьшаются от значений, соответствующих свободному иону, на ~30%.

Это связано с тем, что величина параметра  $B$ , являющегося мерой межэлектронного отталкивания, уменьшается с уменьшением величины эффективного заряда ядра для свободных ионов [14]. При этом расстояние между термами монотонно падает. Появление электронов в  $4S$  и  $4P$  оболочках также ведет к уменьшению параметра Рака— $B$ . Уменьшение расстояния между термами  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g {}^4A_{1g}(G)$

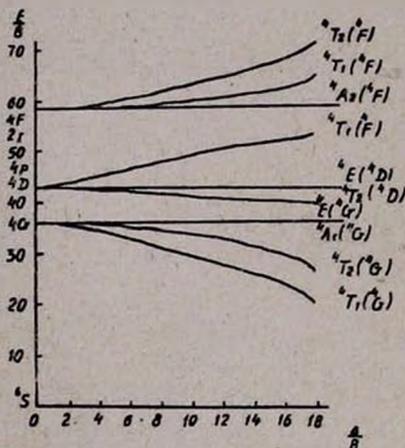
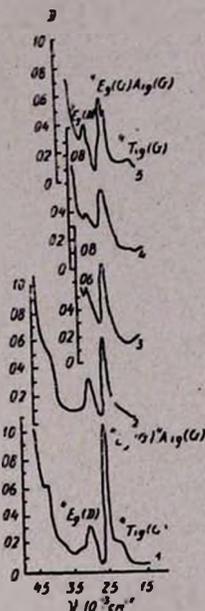


Рис. 1. Схема расположения энергетических уровней иона  $Mn^{2+}$  в зависимости от силы поля лигандов, рассчитанная в приближении слабого кубического поля при следующих значениях параметров Рака:  $B=700$ ,  $C=3600 \text{ см}^{-1}$  [9, 13].

и  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$  можно рассматривать как критерий увеличения степени ковалентности связи марганца или другого изоэлектронного иона с окружающими лигандами. Действительно, введение ионов марганца в стекло или в любую другую матрицу ведет к уменьшению параметра Рака—В. При этом его величина для свободного иона падает от 860 до 700  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о большой степени ковалентности связи активатор—лиганды в стекле.

Рис. 2. Спектры поглощения  $\text{Mn}^{2+}$  во фторбериллатных, фосфатных и силикатных стеклах следующего состава: 1 —  $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 10\text{MgF}_2 \cdot 16\text{MnF}_2$ ,  $l = 24,27$ ; 2 —  $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{MnO}_2$  [13]  $l = 4,96$ ; 3 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$  [13]  $l = 31,3$ ; 4 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$  [13]  $l = 20,0$ ; 5 —  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$  [13]  $l = 5,0$ . Составы стекол приведены в молекулярных процентах, концентрация активатора—в вес. % сверх основного состава стекла,  $l$ —толщина образцов (в мм).



**Спектры оптического поглощения.** На рисунке 2 приведены поглощения фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол, активированных двухвалентным марганцем [13, 15]. При увеличении концентрации активатора спектр не меняется, а интенсивность полос растет в соответствии с законом Бера. Спектры поглощения измерались на спектрофотометре SP-700 марки „Unicam“.

Как видно из диаграммы энергетических уровней (рис. 1), наиболее интенсивную узкую полосу поглощения необходимо приписать переходу  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$ . Положение ее максимума во фторбериллатных стеклах  $\sim 25200$ , в фосфатных и силикатных стеклах —  $\sim 24450 + 24580$  и  $\sim 23500 + 23800 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, можно утверждать, что в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол степень ковалентности связи активатор—лиганды увеличивается. Положение полосы, связанной с переходом на второй уровень  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ , не зависит от силы поля лигандов, что и подтверждает сделанный вывод. Максимум этой полосы в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол расположен соответственно около 30050, 28850, 28000  $\text{см}^{-1}$ , (рис. 2). Кроме рассмотренных узких линий, не зависящих от силы поля, в спектре поглощения наблюдаются полосы, положение которых сильно зависит от силы

поля. Изменение положения максимумов этих полос дает возможность сравнить силы полей лигандов на ионе  $Mn^{2+}$  в ряду стекол различного состава. Оценить изменение этой величины можно по изменению расстояния между уровнями, возникающими под действием кристаллического поля из одного термина и идущими на энергетической диаграмме с разным наклоном. Для такого сравнения удобно брать полосы поглощения, соответствующие переходам  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$  и  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ , так как второй переход является самым длинноволновым, а первый нечувствителен к изменению величины силы поля. Разность энергий между уровнями  ${}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$  и  ${}^4T_{1g}(G)$  равна для фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол  $\sim 4050$ ,  $\sim 4700$ ,  $\sim 8250 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, сила поля лигандов, как и степень ковалентности, растет в ряду стекол: фторбериллатные, фосфатные, силикатные.

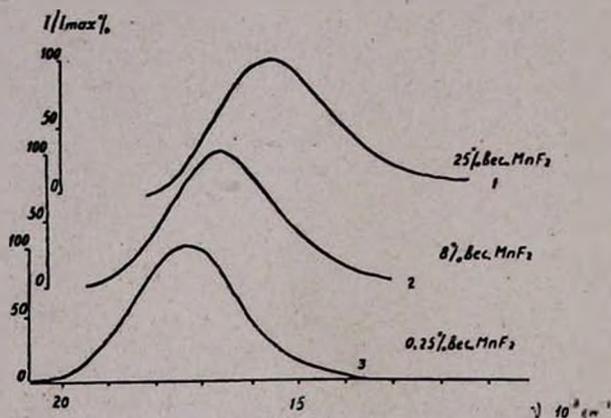


Рис. 3. Спектры люминесценции фторбериллатных стекол, активированных двухвалентным марганцем: 1 —  $C_{MnF_2} = 0,25 \text{ вес. } \%$ ; 2 —  $C_{MnF_2} = 8,0 \text{ вес. } \%$ ; 3 —  $C_{MnF_2} = 25,0 \text{ вес. } \%$ .  $C$  — концентрация активатора, вводимого сверх основного состава стекла [9].

**Спектры люминесценции.** На рисунке 3 приведены спектры люминесценции с увеличивающейся концентрацией активатора. Спектры получены на приборе СМ-116. Из рисунка видно, что спектр люминесценции состоит из широкой полосы, которая с ростом концентрации  $Mn^{2+}$  смещается в длинноволновую область спектра. Положение максимума при концентрации  $MnF_2$  0,25 вес.  $\%$  составляет  $17300 \text{ см}^{-1}$ , а при 25,0 вес.  $\%$  —  $15750 \text{ см}^{-1}$ .

Представляют интерес также спектры люминесценции  $Mn^{2+}$  в фосфатных и силикатных стеклах [13, 15]. Спектры люминесценции фосфатных стекол с марганцем также состоят из одной полосы, смещающейся с ростом концентрации активатора в длинноволновую область, а спектры силикатных стекол включают, помимо широкой длинноволновой, узкую коротковолновую полосу, интенсивность которой падает с ростом концентрации  $Mn^{2+}$ . Таким образом, наибольшее

сходство люминесцентных свойств фторбериллатных стекол наблюдается при их сравнении с фосфатными, несмотря на кристаллохимическое подобие  $\text{BeF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Фторбериллатные и фосфатные стекла имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами. В них наименьшая сила поля лигандов; и только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора.

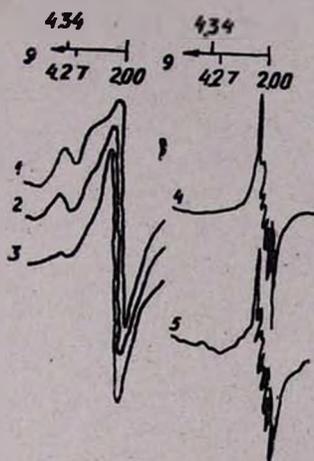


Рис. 4. Спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в стеклах различного состава при комнатной температуре. 1 —  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$  [13]; 2 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$  [13]; 3 —  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}_2$  [13]; 4 —  $35\text{BeF}_2 \cdot 20\text{AlF}_3 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 15\text{SrF}_2 \cdot 20\text{MgF}_2 \cdot 0,05\text{MnF}_2$ ; 5 —  $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\text{MnO}_2$  [13].

**Спектры ЭПР.** Методом ЭПР можно изучать многие вопросы, связанные со структурой стеклообразного состояния. В последние годы появились работы, посвященные исследованию ЭПР парамагнитных ионов в стеклах различного состава. В этой области мало изучены стекла на основе фтористого бериллия. Фторбериллатные стекла имеют некоторые отличные структурные особенности, по сравнению с другими видами стекол [16]. Исходя из этого, представляют интерес спектры ЭПР ионов переходных элементов во фторбериллатной матрице.

Спектры ЭПР получены на спектрометре РЭ-1301. Для спектров ЭПР двухвалентного марганца во фторбериллатных стеклах характерно наличие только одной полосы с  $g$ -фактором, равным  $\sim 2,0$  [9, 13, 17]. В силикатных стеклах наблюдается, кроме того, полоса с  $g = 4,27$ , интенсивность которой растет при замене щелочных модификаторов стекла (рис. 4). Согласно существующим представлениям, полоса с  $g = 4,27$  должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров вокруг иона с  $d^5$  конфигурацией электронной оболочки [18]. Наблюдаемые парамагнитные спектры  $\text{Mn}^{2+}$  в стеклах соответствуют переходу по электронному спину  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  [19].

Другие переходы тонкой структуры, вследствие своей беспорядочной ориентации парамагнитных центров по отношению к внешнему магнитному полю, в спектрах стекол размываются и не регистрируются. Указанная причина приводит к ослаблению спектра ЭПР

$Mn^{2+}$  во фторбериллатных стеклах, по сравнению с силикатными стеклами (рис. 4). Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  состоит из шести линий сверхтонкой структуры (СТС)  $Mn^{35}$  и описывается спиновым гамильтонианом:

$$H = g\beta\bar{H}\bar{S} + A\bar{S}\bar{J},$$

где  $S = 1/2$ ,  $J = 5/2$ ,  $g = 2,00 \pm 0,01$ . Постоянная сверхтонкого расщепления —  $A$  уменьшается в ряду фторбериллатных, фосфатных и силикатных стекол 96 Э, 95 Э, 89 Э, соответственно, что, независимо от спектров оптического поглощения, свидетельствует об увеличении степени ковалентности химических связей марганца с лигандами при переходе от фторбериллатных стекол к фосфатным и силикатным [20]. Увеличение степени ковалентности сопровождается ростом силы поля лигандов, что и дает возможность предположить тетраэдрическую координацию двухвалентного марганца. Сила поля лигандов во фторбериллатных стеклах меньше, чем в силикатных стеклах, что следует из сравнения постоянных сверхтонкой структуры  $Mn^{2+}$  [21].

### Обсуждение результатов

Проведенные комплексные исследования оптического поглощения, люминесценции и ЭПР фторбериллатных стекол с марганцем показали, что, несмотря на кристаллохимическое подобие  $BeF_2$  и  $SiO_2$ , спектроскопические свойства фторбериллатных стекол наиболее близки к свойствам фосфатных стекол. Они имеют наименьшую степень ковалентности связей активатора с лигандами, в них наименьшая сила поля лигандов и только во фторбериллатных и фосфатных стеклах наблюдается октаэдрическая координация активатора. Такое сходство свойств различных по природе стеклообразных матриц можно понять при рассмотрении следующих положений о структуре стекла. В стекле всегда реализуются связи  $A-L-C-L-M$ , где  $A$  — активатор,  $C$  — атом-стеклообразователь ближней координационной сферы,  $M$  — модификатор,  $L$  — лиганд. Чем больше степень ковалентности связи  $L-C$ , тем меньше степень ковалентности связи  $A-L$ . В рамках представлений об ионной связи это можно выразить как изменение поляризации лиганда. Так как фосфор имеет большой заряд ядра и образует в тетраэдре  $[PO_4]$  пять валентных связей, а кремний — четыре, то фосфор должен сильнее оттягивать на себя электронные оболочки кислорода. Таким образом, степень ковалентности связи  $Mn-O$  должна быть в фосфатных стеклах меньше, чем в силикатных, что и наблюдается. В случае бериллий-фторидных стекол кислород заменен в ближней координационной сфере марганца фтором.

Степень ковалентности связи  $Mn-F$  при прочих равных условиях меньше, чем связи  $Mn-O$ , так как поляризуемость фтора меньше поляризуемости кислорода [22, 23].

Сходство химических связей  $L-A$  во фторбериллатных и фосфатных матрицах вызывает спектроскопическую аналогию в стеклах совершенно различной природы.

ԻՐԻՎԱԼԵՆՏ ՄԱՆԳԱՆՈՎ ԱԿՏԻՎԱՅՐԱՅ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԼԱՏՆԻՒՄԱԿԱՆ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ, ԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՅԻ ԵՎ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Լ. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ա. Մ. ՔՈՒՐԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված ֆտորբերիլիումական ապակիների սպեկտրասկոպիկական նմանությունը ֆոսֆատային ապակիներին:

Այս տիպի ապակիներում ակտիվատորի և լիգանդի ակտիվության աստիճանը նվազագույնն է, նկատվում է ակտիվատորի օկտաէդրիկ կոորդինացիան:

Լիգանդ—ակտիվատոր կապերի նմանությունը ֆտորբերիլիումական և ֆոսֆատային մատրիցաներում ստեղծում է սպեկտրասկոպիկ հասկոթյունների համանմանություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Купревич, С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, ДАН СССР, 170, 320 (1966).
2. Г. О. Карапетян, С. Г. Лунтер, ОМП, 5, 22 (1966).
3. Г. О. Карапетян, В. П. Ковалев, С. Г. Лунтер, Оптика и спектроскопия, 19, 951 (1965).
4. М. Т. Melamed, С. Hirayama, E. K. David, Appl. Phys. Lett., 7, 9, 170 (1965).
5. S. Shionoya, E. Nakazawa, Appl. Phys. Lett., 6, 3, 117 (1965).
6. K. Bingham, S. Parke, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 6, 224 (1965).
7. Г. Т. Петровский, ОМП, 7, 39 (1964).
8. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
9. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Спектроскопия твердого тела, Сб., Изд. „Наука“, Москва—Ленинград, 1969, стр. 221—225.
10. А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Арм. хим. ж., 19, 325 (1966).
11. Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 437 (1965).
12. T. Bates, Modern Aspects of the Vitreous State, Ed. J. D. Mackenzel, London, 1962, p. 195.
13. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокин, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
14. М. А. Ельшешевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, 1962, стр. 331.
15. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, Изв. СО АН СССР, сер. химическая, № 9, вып. 4, 46 (1967).
16. Г. Т. Петровский, Изв. АН СССР, сер. неорганические материалы 3, 206 (1967).
17. Э. И. Абдрашимова, Г. Т. Петровский, ДАН СССР, 175, 1305 (1967).
18. T. Castner, G. S. Nawell, W. C. Holton, C. P. Slichter, J. Chem., Phys., 32, 668 (1960).
19. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1966).
20. S. C. M. Henning, Phys. Letters, 24A, 40 (1967).
21. Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 24, 290 (1968).
22. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, Москва, 1959.
23. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1966.