

09,06

Фотолюминесценция кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, активированных марганцем

© К.С. Омельченко, О.В. Хмеленко, Т.В. Панченко, М.Д. Волнянский

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара,
Днепропетровск, Украина

E-mail: pancht@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 августа 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования спектров возбуждения и спектров фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, активированных марганцем. Показано, что ионы марганца обуславливают сильную красную и слабую желто-зеленую люминесценцию, интенсивность которых различным образом изменяется при переходе кристалла из пара- в сегнетоэлектрическую фазу. Обсуждаются возможная локализация и зарядовое состояние ионов марганца в кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (бюджетные темы № 7-245-11, 1-216-12).

1. Введение

Развитие информационных и коммуникационных технологий, прогресс в электронике, фотонике, сенсорике обуславливают необходимость исследования новых материалов с разнообразными функциональными характеристиками. Интерес представляют кристаллы сегнетоэлектриков, физические свойства которых чувствительны к внешним воздействиям и существенно изменяются в области структурных фазовых переходов.

В настоящее время исследуются сегнетоэлектрические кристаллы тетрагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (LG4) и литийнатрий тетрагерманата $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG). Большое внимание уделено кристаллической структуре [1,2], природе сегнетоэлектрических фазовых переходов [3,4], диэлектрическим свойствам и процессам переполяризации [5–9], однако оптические свойства изучены мало. Установлено, что при изменении соотношения ионов Na^+ и Li^+ резко изменяются характеристики диэлектрической нелинейности, сегнетоэлектрические параметры и температура фазового перехода T_c кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 0$, $T_c = 180$ К; $x = 1$, $T_c = 110$ К; $x = 0.2$, $T_c = 320$ К [5,7]).

Можно ожидать существенной модификации свойств рассматриваемых кристаллов путем легирования. Показано, например, что введение ионов хрома в кристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 0.28$) обуславливает сдвиг T_c от 256.6 до 267 К, тогда как ионы марганца ее почти не меняют [10]. Оптические и ЭПР-исследования показали, что хром входит в кристаллическую решетку LNG вместо ионов Ge^{4+} в зарядовом состоянии Cr^{3+} [11], однако причины различного влияния ионов Cr и Mn на T_c не установлены.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию оптико-люминесцентных свойств в пара- и сегнетоэлектрической фазе кристаллов LNG, легированных марганцем (LNG:Mn), с целью выяснения

зарядового состояния и мест локализации ионов Mn в кристаллической решетке.

2. Методика экспериментов

Исследовались кристаллы LNG:Mn, выращенные методом Чохральского, технологические особенности описаны в [7]. Примесь марганца вводилась в шихту в количестве 0.1 mol.%. Кристаллы имели слабую желтоватую окраску. В экспериментах использовались образцы, приготовленные в виде полированных прямоугольных параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 3$ мм, грани которых были ориентированы по кристаллографическим плоскостям (100), (010) и (001).

Исследовались спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и спектры фотолюминесценции (ФЛ) в оптическом диапазоне волновых чисел $\nu = 28\,000\text{--}14\,000\text{ см}^{-1}$. Фотолюминесценция из объема образцов возбуждалась излучением ксеноновой лампы ДКсЛ-1000 через монохроматор МДР-2. Спектры ВФЛ и ФЛ регистрировались через монохроматор МДР-12 с помощью охлажденного до 253 К фотоумножителя ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. Для автоматического сканирования по длинам волн монохроматоры были оснащены шаговыми двигателями. В процессе экспериментов осуществлялись компьютерный контроль и регистрация основных параметров спектров ФЛ и ВФЛ. Измерения были выполнены при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 77$ К, соответствующих пара- и сегнетоэлектрическим фазам кристаллов LNG : Mn.

3. Экспериментальные результаты

Полученные результаты сводятся к следующему.

В спектральном диапазоне $\nu = 28\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ в кристаллах LNG : Mn возбуждается интенсивная „красная“ и слабая „желто-зеленая“ фотолюминесценция.

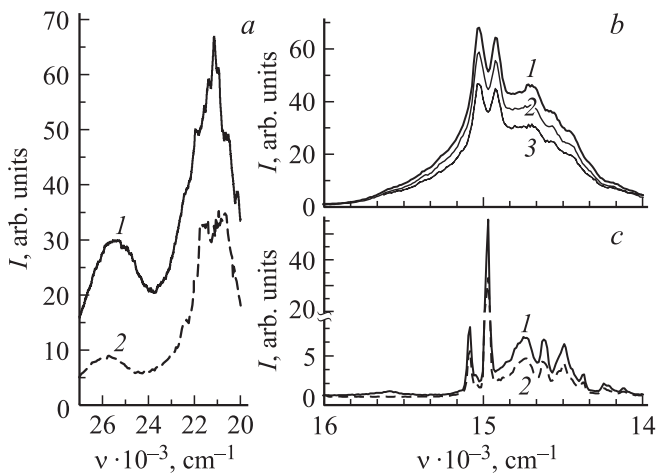


Рис. 1. Красная фотолюминесценция кристаллов $\text{LNG}:\text{Mn}$. *a* — спектры возбуждения фотолюминесценции с $\nu \approx 15\,500\text{ cm}^{-1}$ при $T = 300$ (1) и 77 (2); *b* — спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с $\nu = 21\,277$ (1), $22\,075$ (2) и $25\,840\text{ cm}^{-1}$ (3), $T = 300\text{ K}$; *c* — спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с $\nu = 21\,186$ (1) и $26\,042\text{ cm}^{-1}$ (2), $T = 77\text{ K}$.

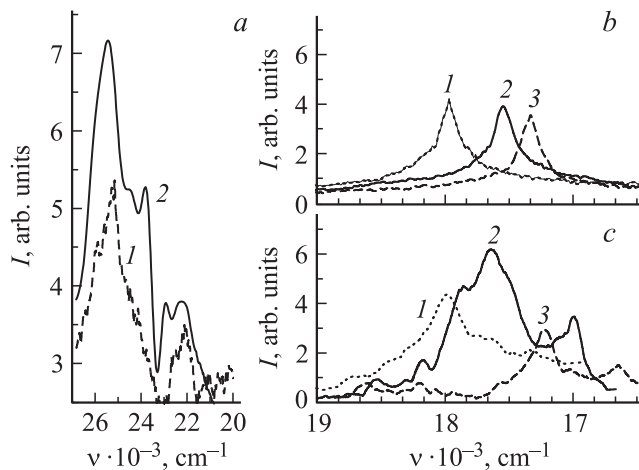


Рис. 2. Желто-зеленая фотолюминесценция кристаллов $\text{LNG}:\text{Mn}$: *a* — спектры возбуждения фотолюминесценции с $\nu \approx 17\,500\text{ cm}^{-1}$ при $T = 300$ (1) и 77 K (2); *b, c* — спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с $\nu = 23\,940$ (1), $25\,510$ (2) и $24\,390\text{ cm}^{-1}$ (3) при $T = 300$ и 77 K соответственно.

Спектры возбуждения в обоих случаях представлены двумя широкими структурированными низко- и высокоэнергетическими полосами. Интенсивность красной ФЛ выше при возбуждении в низкоэнергетической, а желтой ФЛ — при возбуждении в высокоэнергетической полосе спектров ВФЛ (рис. 1, *a, 2, a*).

При T_1 (в парафазе $\text{LNG}:\text{Mn}$) в спектре красной ФЛ доминирует дублетная полоса из узких пиков одинаковой интенсивности ($\nu_1 = 15\,031\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 14\,922\text{ cm}^{-1}$), к ней примыкает слабая полоса — „плечо“ ($\nu_3 \approx 14\,704\text{ cm}^{-1}$), на склоне которой в диа-

пазоне $\nu = 14\,614\text{--}14\,119\text{ cm}^{-1}$ прописываются еще пять полос малой интенсивности ($\nu_4\text{--}\nu_8$). Энергетическая эквидистантность $\Delta\nu = \nu_i - \nu_{i+1}$ ($i = 4\text{--}7$) полос $\nu_4\text{--}\nu_8$ указывает на связь тонкой структуры спектра ФЛ с электронно-колебательным взаимодействием, $\Delta\nu = 190\text{ cm}^{-1}$ характеризует эффективную энергию оптических фононов, участвующих в электронных переходах. Высокоэнергетический склон дублетной полосы затянута и кроме колебательной структуры может иметь дополнительные компоненты свечения. Возбуждение в разных участках спектра ВФЛ не меняет структуру и соотношение интенсивностей компонент спектра красной ФЛ (рис. 1, *b, c*).

Спектр желто-зеленой ФЛ содержит полосы $\nu_9 \approx 17\,961\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{10} \approx 17\,548\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{11} \approx 17\,333\text{ cm}^{-1}$ одинаковой интенсивности. Их особенностью является высокая чувствительность к длине волны возбуждающего света. Из разных участков спектра ВФЛ эффективно возбуждается та или иная из полос ФЛ (рис. 2, *b, c*).

Температурное поведение спектров красной и желто-зеленой ФЛ различно. С понижением температуры до T_2 (в сегнетофазе $\text{LNG}:\text{Mn}$) спектр красной ФЛ смещается в коротковолновую область, растет интенсивность пика ν_2 , „вымораживаются“ пик ν_1 дублета и компоненты, формирующие его высокоэнергетический склон, падает интенсивность низкоэнергетических компонент, однако колебательная структура сохраняется (рис. 1, *c*). Спектр ВФЛ тоже смещается в коротковолновую область, интенсивность двух его основных широких полос уменьшается (рис. 1, *a*).

Интенсивность и ширина полос желто-зеленой ФЛ изменяется различным образом. Полосы ν_9 , ν_{11} , возбуждаемые светом с $\nu = 23\,940\text{ cm}^{-1}$ и $24\,390\text{ cm}^{-1}$ соответственно, ослабевают, а полоса ν_{10} , возбуждаемая светом с $\nu = 25\,510\text{ cm}^{-1}$, усиливается и приобретает сложную конфигурацию (рис. 2, *c*). Селективность возбуждения и различное температурное поведение указывают на принадлежность компонент желто-зеленой ФЛ к разным примесным центрам. Интенсивность полос спектра ВФЛ возрастает, в спектре проявляются новые полосы вблизи $\nu \approx 23\,000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, *a*).

4. Обсуждение результатов

Для интерпретации результатов и выяснения особенностей изоморфизма ионов марганца в кристаллах $\text{LNG}:\text{Mn}$ необходимо учесть их структуру и ее изменение при фазовом переходе (ФП) в сегнетоэлектрическое состояние.

При комнатной температуре кристаллы LNG имеют орторомбическую симметрию решетки ($D_{2h}^8\text{--}Pcca$) и четыре формульные единицы в элементарной ячейке. Ячейка содержит шесть периодов $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдров, которые посредством соединения с $[\text{GeO}_6]$ -октаэдрами образуют трехмерный каркас. Атомы германия распределены по координационным полиэдрам двух сортов. Из

Слагаемые энергии смещения Q при активации кристаллов LNG марганцем

Вид замещения	КЧ	$R^*, \text{Å}$	$(\Delta r/R^*)^2$	$(\Delta s_1)^2$	$(\Delta s_2)^2$
$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	6	1.87	0	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	4	1.72–1.79	0.0066–0.0061	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	6	1.87	0.0042	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	4	1.72–1.79	0.0122–0.0113	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	6	1.87	0.0056	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	4	1.72–1.79	0.0246–0.0229	0.0225	0.0496
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Li}^+$	6	2.57	0.0044	0.0096	0.0326
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+$	6	2.3	0.0259	0.0061	0.0406
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$	6	2.57	0.0012	0.0096	0.0326
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$	6	2.3	0.0231	0.0061	0.0406

четырёх кристаллографически независимых атомов Ge один находится в октаэдре, три остальных — в разных по размерам тетраэдрах. Ge-полиэдры почти правильные: средние расстояния (Ge–O) в октаэдрах равны 1.87 Å, в тетраэдрах — 1.72, 1.76 и 1.79 Å. Ион Na^+ помещается в искаженных октаэдрах: расстояния (Na–O) равны 2.27, 2.31, 2.51, 2.53, 2.71 и 3.09 Å. Меньший (по сравнению с Na^+) ион Li^+ также окружен шестью соседями: четыре лиганда на расстояниях 1.83–2.05 Å и два на расстояниях 2.29 и 3.01 Å соответственно [1]. В сегнетофазе орторомбическая структура кристаллов LNG принадлежит пространственной группе $C_{2h}^5 - P2_1ca$ [2].

Механизм сегнетоэлектрического ФП в кристаллах LNG, как и в LG4, необычен, так как одновременно реализуются и переход типа порядок–беспорядок, и переход типа смещения [3,4].

Таким образом, определение зарядового состояния и локализации ионов Mn осложняется не только их многовалентностью (от Mn^{2+} ($3d^5$) до Mn^{5+} ($3d^2$) в известных кристаллах), но и наличием неэквивалентных катионных позиций замещения в решетке (матрице) кристаллов LNG: Mn.

В рамках энергетической модели изоморфизма можно оценить энергию смещения матрица–активатор: $Q = a(\Delta r/R^*)^2 + b(\Delta s)^2$, где a и b — постоянные для данной матрицы величины, Δr — разность ионных радиусов замещающих друг друга катионов, R^* — средняя длина связей в кислородном полиэдре (Ge–O, Li–O и Na–O), Δs — разность степеней ионности s_1 и s_2 связей катион–ион кислорода [12]. Величина Δr находилась по „физическим“ ионным радиусам с учетом координационного числа (КЧ) [13]. Степени ионности определялись, согласно [12], как $s_1 = (\chi_{k,1} - \chi_0)/(\chi_{k,1} + \chi_0)$ и $s_2 = (\chi_{k,2} - \chi_0)/(\chi_{k,2} + \chi_0)$, где $\chi_{k,1}$, χ_0 и $\chi_{k,2}$ — электроотрицательности видообразующих атомов (Ge, Li, Na), атомов O и Mn соответственно. Были использованы две шкалы значений электроотрицательностей [14,15]. По значениям $\chi_{k,1}$, χ_0 , $\chi_{k,2}$ из [14] и [15] получены $\Delta s_1 = \Delta s$ и $\Delta s_2 = \Delta s$ соответственно (см. таблицу). Данные таблицы позволяют оценить энергию Q в предположении, что отношение $a/b \leq 10^2$. Необходимо также принять во внимание так называемую „энергию

предпочтения“ ионов марганца к октаэдрическому окружению [16]. Кроме того, известно, что $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ в слабоискаженных кислородных полиэдрах неустойчив и обычно либо окисляется до состояния Mn^{4+} , в котором максимальна энергия стабилизации кристаллическим полем, либо восстанавливается до Mn^{2+} , когда его электронная конфигурация $3d^5$ наиболее устойчива. Нестабильная конфигурация $3d^4$ все же возможна в искаженных октаэдрах для ионов Mn^{3+} с вырожденным основным E -состоянием [17,18].

Таким образом, наиболее вероятным является изовалентное замещение ионами Mn^{4+} ионов Ge^{4+} в кислородных октаэдрах. Кроме того, возможны замещения типа $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$. Несмотря на гетеровалентный характер, замещения могут быть согласованы с концепциями изоморфизма, например, при замещении типа $\text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Li}^+$. Такие замещения имеют место в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO), близких по структуре к LNG [19].

Действительно, дублетную полосу спектров красной ФЛ можно сопоставить с электронными переходами в ионах $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$, замещающих ионы Ge^{4+} в октаэдрах. На это указывают характерное для данной ситуации спектральное положение пиков ν_1 , ν_2 дублета, расщепление дублета $\nu_1 - \nu_2 \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ и его температурное поведение: резкое изменение соотношения интенсивностей ν_1 и ν_2 пиков с понижением температуры до T_2 , уменьшение их полуширины и коротковолновое смещение (рис. 1, b, c). Дублет (R -линии) обусловлен спин-запрещенными переходами ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, где орбитальный синглет ${}^4A_2({}^4F)$ — основной терм электронной конфигурации $3d^3$ (рис. 3, c, d).

Желто-зеленая ФЛ кристаллов LNG, по всей видимости, обусловлена электронными переходами в ионах $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, замещающих ионы Li^+ или Na^+ с КЧ, равным 6. С Mn^{2+} связывают желто-зеленое, оранжевое и красное свечение в кристаллах, содержащих Mn^{2+} [17,18].

Однако широкие спектры ВФЛ свидетельствуют о более сложном формировании спектров ФЛ. Разложение спектров ВФЛ красной и желто-зеленой люминесценции по методу [20] дает набор индивидуальных гауссовских

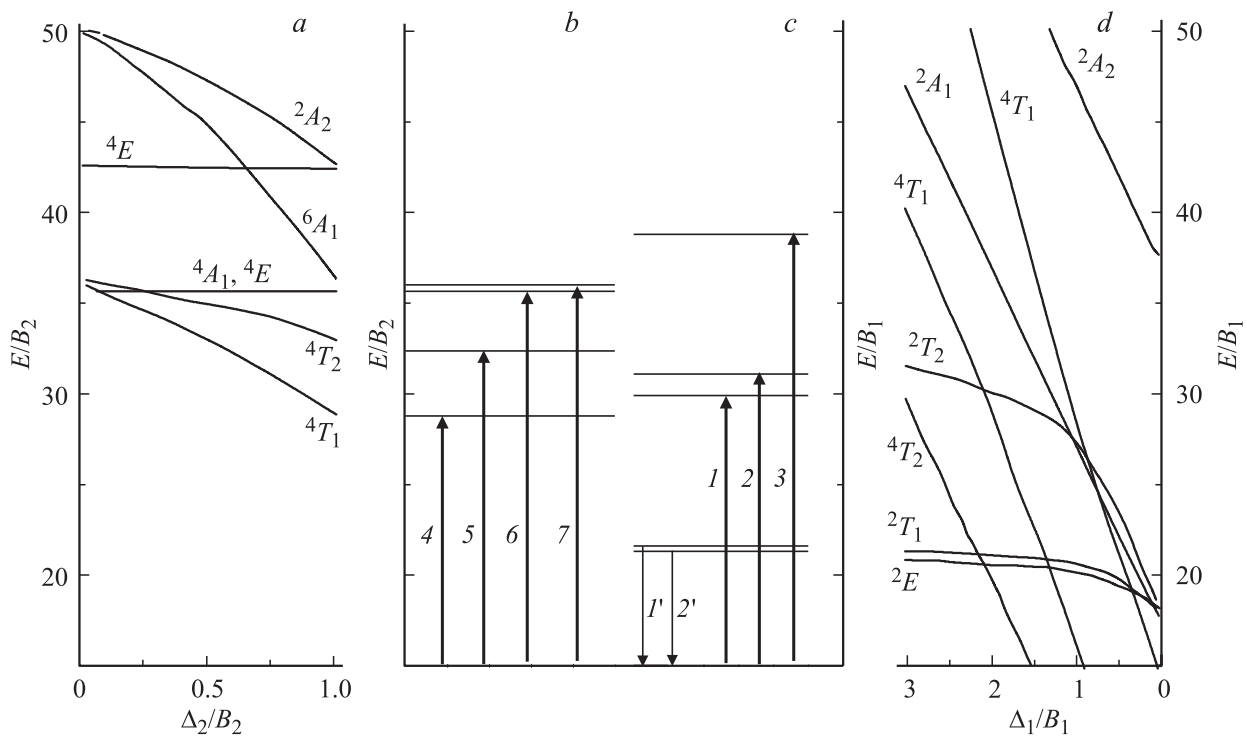


Рис. 3. Сопоставление схем электронных переходов в ионах марганца в кристаллах $\text{LNG} : \text{Mn}$, полученных из анализа экспериментальных данных, с теоретическими диаграммами Танабе–Сугано (октаэдрические кристаллические поля [21]). *a, d* — диаграммы Танабе–Сугано для конфигураций $3d^5$ и $3d^3$ соответственно; *b, c* — схемы электронных переходов в ионах Mn^{2+} и Mn^{4+} соответственно при возбуждении фотолюминесценции ($1-7$) и красной люминесценции ($1', 2'$).

компонент. Их можно разделить на две группы: одна — из трех ($\nu \approx 20\,500, 21\,500, 26\,800\text{ см}^{-1}$), другая — из четырех ($\nu \approx 20\,050, 22\,100, 25\,000$ и $25\,500\text{ см}^{-1}$) компонент. Эти группы компонент были сопоставлены с электронными переходами в ионах Mn^{4+} и Mn^{2+} в кристаллических полях октаэдрической симметрии с помощью диаграмм Танабе–Сугано (рис. 3). Диаграммы представлены в координатах $E/B_{1,2}$ и $\Delta_{1,2}/B_{1,2}$, где E — энергия электронного перехода, $B_{1,2}$ и $\Delta_{1,2}$ — параметры теории кристаллического поля для электронных переходов в ионах Mn^{4+} и Mn^{2+} соответственно [21].

В парафазе кристаллов $\text{LNG} : \text{Mn}$ (при T_1) спектры ВФЛ содержат еще одну гауссовскую компоненту ($\nu \approx 23\,400\text{ см}^{-1}$). С понижением температуры до T_2 и переходом кристаллов $\text{LNG} : \text{Mn}$ в сегнетофазу она расщепляется на две компоненты ($\nu \approx 22\,900$ и $23\,800\text{ см}^{-1}$). Эти компоненты не могут быть отнесены к электронным переходам в ионах Mn^{4+} и Mn^{2+} . Учитывая спектральное положение, полагаем, что они обусловлены переходами в ионах $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$, которые замещают Li^+ или Na^+ . При T_1 в спектрах ВФЛ имеем одну компоненту, обусловленную электронными переходами ${}^5E({}^5D) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$. В сегнетофазе (при T_2) она расщепляется за счет понижения симметрии октаэдров. Две близкие по спектральному положению компоненты дают, например, электронные переходы в ионах Mn^{3+} между основным состоянием ${}^5A_1(E)$ и возбужденны-

ми 5B_2 и 5B_1 -состояниями, возникающими при расщеплении термина 5T_2 в октаэдрах при понижении симметрии до C_{2v} . Такие переходы разрешены по симметрии и наблюдались во многих кристаллах [17,18].

В спектрах ВФЛ для красной люминесценции при T_1 и T_2 основной вклад вносит первая группа гауссовских компонент. Наилучшее согласование спектрального положения трех компонент с известными $d-d$ -переходами в ионах $\text{Mn}^{4+}(3d^3) \rightarrow {}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ (U -полоса), ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^2G)$ (B -полоса), ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (Y -полоса) — получаем для $B_1 = 690\text{ см}^{-1}$ и силы кристаллического поля $\Delta_1 = 2140\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *c, d*). Малое значение B_1 указывает на значительную степень ковалентности связей $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$, что соответствует оценке их степени ионности: $s_2 \approx -0.31$ или -0.65 (по данным [14] и [15]). Значение Δ_1 согласуется с известной закономерностью $\Delta \sim R^{-5}$, где R — длина связи $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ в разных кристаллах [18]. V -полоса (переход ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$), попадающая в ультрафиолетовую область спектра, не наблюдается.

Вторая группа менее интенсивных компонент $\nu \approx 25\,500, 25\,000, 22\,100$ и $20\,050\text{ см}^{-1}$ соответствует $d-d$ -переходам в ионах $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$, замещающих ионы Li^+ (или Na^+) в искаженных кислородных октаэдрах, с основного термина ${}^6A_1({}^6S)$ на термы ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$, ${}^4A_1({}^4G)$ и ${}^4E({}^4G)$. Эти переходы коррелируют с диаграммой Танабе–Сугано при

типичных для данной ситуации (КЧ равно 6) значениях параметров кристаллического поля $B_2 = 720 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta_2 = 736 \text{ cm}^{-1}$ [17,18] (рис. 3, *a, b*).

Спектры возбуждения желто-зеленой люминесценции при $T_1 = 300 \text{ K}$ (в параэлектрической фазе $\text{LNG} : \text{Mn}$) сформированы в основном компонентами второй группы (с $\nu \approx 20\,050, 22\,100, 25\,000$ и $25\,500 \text{ cm}^{-1}$), которые были выделены как слабые в спектрах ВФЛ красной люминесценции. Они обусловлены переходами в ионах Mn^{2+} с КЧ, равным 6 (рис. 3, *a, b*). Кроме того, имеется первая группа компонент (малоинтенсивных в данном случае), обусловленных переходами в Mn^{4+} , а также полоса, связанная с Mn^{3+} .

С понижением температуры до 77 K (в сегнетофазе кристаллов $\text{LNG} : \text{Mn}$) конфигурация спектра ВФЛ желто-зеленой люминесценции изменяется в связи с появлением новых ($\nu = 22\,900, 23\,800 \text{ cm}^{-1}$) и изменением интенсивности описанных выше компонент (рис. 1, 2).

Таким образом, возбуждение в пределах широких спектров ВФЛ вносит вклад и в красную, и в желто-зеленую люминесценцию.

Оценка силы электрон-фононного взаимодействия S по полуширине $\Delta\nu_{1/2}$ компонент спектров ВФЛ $(\Delta\nu_{1/2})^2 = 2S(\omega_{\text{эф}})^2$, где $\omega_{\text{эф}} = \Delta\nu = 190 \text{ cm}^{-1}$ — эффективная частота оптических фононов, участвующих в формировании колебательной структуры спектров ФЛ, дает величину $S = 9-14$. Это указывает на значительное электрон-фононное взаимодействие в кристаллах $\text{LNG} : \text{Mn}$.

Согласно [11], ионы Cr^{3+} с изоэлектронной ионам Mn^{4+} конфигурацией $3d^3$ в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 0.28$) также замещают ионы Ge^{4+} в кислородных октаэдрах, однако такое замещение требует зарядовой компенсации. В [22,23] для кристаллов LGO рассмотрена модель, согласно которой заряд компенсируют междоузельные ионы Li^+ с образованием парных центров $\text{Li}^+ - \text{Cr}^{3+}$ с дипольными моментами. Модель получила экспериментальное подтверждение в [24]. Для ионов Mn^{4+} зарядовая компенсация не нужна, деформации структуры и электрические возмущения в связи с близкими радиусами ионов Mn^{4+} и Ge_4^+ незначительны. По всей видимости, этим можно объяснить тот факт, что легирование марганцем в отличие от легирования хромом практически не влияет на температуру ФП кристаллов LNG [11].

5. Выводы

1. Установлено, что в кристаллах LNG, активированных марганцем, наблюдается интенсивная красная фотолюминесценция в области интеркомбинационных электронных переходов ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ в ионах Mn^{4+} .

2. Основная часть ионов марганца в зарядовом состоянии Mn^{4+} замещает в кристаллах LNG ионы Ge^{4+} в кислородных октаэдрах.

3. Небольшое количество ионов марганца входит в кристаллы LNG в зарядовом состоянии Mn^{2+} и Mn^{3+} ,

замещая ионы Li^+ или Na^+ . Электронные переходы в этих ионах сопровождаются слабым желто-зеленым свечением и вносят вклад в красную люминесценцию.

4. Электронные переходы в ионах Mn^{2+} чувствительны к структурным изменениям окружения замещаемых ионов Li^+ или Na^+ , что может быть использовано при изучении природы перехода в сегнетоэлектрическую фазу кристаллов LNG.

Список литературы

- [1] M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2981 (1983).
- [2] Y. Iwata, N. Koyano, M. Machida, M. Wada, A. Sawada. J. Korean Phys. Soc. **32**, S195 (1998).
- [3] M.P. Trubitsyn, M.D. Volnyanskii, I.A. Busoul. Solid State Commun. **94**, 725 (1995).
- [4] M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 14 (1993).
- [5] R. Cach, I. Cebula, M.D. Volnyanskii. Mater. Sci. Eng. B **90**, 72 (2002).
- [6] K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, T. Yamaguchi. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1994 (1998).
- [7] А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. ФТТ **41**, 1070 (1999).
- [8] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. ФТТ **32**, 3160 (1990).
- [9] Д.М. Волнянский, А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский. ФТТ **48**, 691 (2006).
- [10] A. Jasik, S.M. Kaczmarek, K. Matyjasek, J. Barczynski, M. Berkowski. Phase Trans. **86**, 230 (2013).
- [11] A. Jasik, M. Berkowski, S.M. Kaczmarek, A. Suchoski, A. Kaminska, G. Leniec, P. Nowakowski, V. Domukhovski. Cent. Eur. J. Phys. **10**, 2, 506 (2012).
- [12] В.С. Урусов. Энергетическая кристаллохимия. Наука, М. (1975). 385 с.
- [13] Б.К. Ванштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Иденбом. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. Наука, М. (1979). 341 с.
- [14] Г.А. Кораблев, В.И. Кодолов, Г.Е. Зайков. Химическая физика и мезоскопия **11**, 82 (2009).
- [15] Г.Г. Филиппов, А.И. Горбунов. Рос. хим. журн. **39**, 39 (1995).
- [16] Л.Я. Резницкий. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **20**, 1867 (1984).
- [17] А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. Природа окраски самоцветов. Недра, М. (1984). 196 с.
- [18] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Недра, М. (1976). 263 с.
- [19] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **36**, 1472 (1991).
- [20] Д.Н. Глебовский, А.А. Крашенинников, М.Е. Бедрин, П.И. Заликман. ЖПС **35**, 513 (1981).
- [21] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 652 с.
- [22] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феofilov. ФТТ **36**, 3429 (1994).
- [23] А.А. Kaplyanski, S.A. Basun, S.P. Feofilov. Ferroelectrics **169**, 245 (1995).
- [24] M.D. Volnyanskii, M.P. Trubitsyn, A. Yahia, N. Obaidat. Cond. Matter Phys. **10**, 75 (2007).