

Люминесценция и колебательные спектры дифосфатов цинка и марганца

© Г.И. Гайдидей, О.В. Гоменюк, С.Г. Неделько, А.А. Слепцов, Н.М. Антрапцева*, В.В. Бойко*, Н.В. Ткачова*

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03680 Киев, Украина

* Национальный аграрный университет,
03041 Киев, Украина

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

Проведено краткое рассмотрение условий синтеза новых люминесцентных материалов — дифосфатов цинка и марганца $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Представлены результаты исследований их спектрально-люминесцентных и колебательных свойств: спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, спектры ИК поглощения и рамановского рассеяния. Показано, что красная полоса люминесценции с максимумом в области 700 nm обусловлена излучательными переходами в ионах Mn^{2+} , которые находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Определена область концентрационного тушения излучения ионов Mn^{2+} . Обсуждается также определенная корреляция между люминесцентными и колебательными свойствами исследованных соединений.

1. Введение

Индивидуальные дифосфаты цинка, $Zn_2P_2O_7$, или марганца, $Mn_2P_2O_7$, достаточно сильно отличающиеся по своим механическим и оптическим свойствам, известны как термостойкие пигменты, катализаторы, твердые электролиты, антикоррозионные жидкости и т.д. [1,2]. Дифосфаты, содержащие одновременно цинк и марганец, имеют в сравнении с индивидуальными дифосфатами иные физико-химические, а соответственно и эксплуатационные свойства, характер которых можно целенаправленно изменять, регулируя относительное содержание переходных элементов — цинка и марганца. Предварительные исследования выявили склонность систем, содержащих марганец, к оранжево-красной фотолюминесценции (ФЛ), поэтому наряду с выяснением условий синтеза непрерывного ряда указанных соединений с различным относительным содержанием цинка и марганца целью данной работы было установление природы этой люминесценции.

2. Синтез образцов и методика экспериментов

Условия синтеза концентрационной серии указанных дифосфатов определялись с использованием метода остаточных концентраций [3]. В качестве исходных реагентов использовались водные растворы сульфатов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и дифосфата $K_4P_2O_7$ марки „чда“. Как оптимальные были взяты следующие соотношения в составах реагентов: $P_2O_7^{4-} / (Zn^{2+} + Mn^{2+}) = 0.2$; $k = Zn/Mn$ изменяли в пределах 5.67–0.18.

Образовавшийся твердофазный осадок отделялся и промывался охлажденной водой до достижения негативной реакции на сульфат-ион и перекристаллизовывался из слабых растворов. Содержание фосфора определялось гравиметрическим хинолин-молибдатным методом с относительной ошибкой 0.2%; содержание

катионов Zn^{2+} и Mn^{2+} — комплекснометрическим методом, а анионный состав — с использованием бумажной хроматографии [4].

Для идентификации фазового состава полученного твердого осадка выполнялся анализ рентгеновских дифрактограмм (использовался дифрактометр ДРОН-4М), спектров ИК поглощения (спектрометр Nexus-470, диапазон частот 400–4000 cm^{-1}) и спектров рамановского рассеяния (спектрометр ДФС-52, диапазон частот 20–1700 cm^{-1}). Для исследования ФЛ и рамановского рассеяния использовались прессованные таблетки синтезированных соединений. Спектры ИК поглощения исследовались по стандартной методике прессования мелкодисперсного порошка в матрице KBr. Температура образцов составляла 4.2, 77 и 300 К при исследовании ФЛ и 300 К — при исследовании спектров ИК поглощения и рамановского рассеяния. Люминесценция возбуждалась излучением лазера ИЛГИ-501 (длина волны возбуждения $\lambda_{exc} = 337.1$ nm) и ксеноновой лампы ДКсЕл-1000. Для монохроматизации излучения лампы использовался монохроматор ДМР-4, для регистрации спектров ФЛ — спектрометры ДМР-4 и ДФС-12.

3. Экспериментальные результаты

В соответствии с результатами рентгенофазного анализа весь концентрационный ряд полученных соединений представлен одной фазой, а параметры рассеяния позволяют идентифицировать ее как фазу со структурой индивидуальных дифосфатов цинка или марганца пентагидратов [5]. Данные анализа свидетельствуют, что синтезированные кристаллические структуры представляют собой непрерывный ряд твердых растворов замещения общей формулы $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, где x изменяется от 0 до 2 при статистическом распределении цинка и марганца в кристаллической решетке.

Дополнительные данные для характеристики особенностей кристаллической структуры соединений форму-

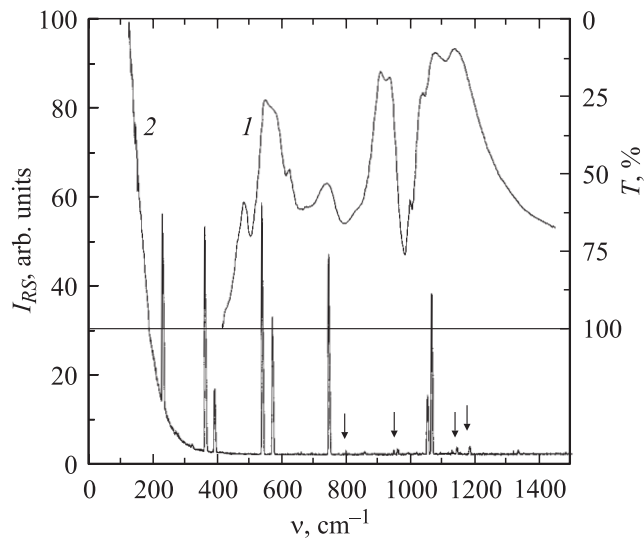


Рис. 1. Участок спектра ИК поглощения (1) и спектр рамановского рассеяния (2) соединения $\text{ZnMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре.

лы $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получены из анализа спектров ИК поглощения (рис. 1) и рамановского рассеяния. В спектрах ИК поглощения в диапазоне $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ наблюдаются широкие полосы поглощения воды (здесь они анализироваться не будут), а в диапазоне частот $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ независимо от значения x можно выделить 12 пиков различной интенсивности и степени разрешения (кривая 1 на рис. 1). Столько же линий, но с иным распределением по интенсивности, и некоторые — на иных частотах, наблюдается и в рамановских спектрах в этом диапазоне. Кроме того, в низкочастотном интервале $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ при определенных условиях регистрации также можно наблюдать до 7 линий рамановского рассеяния. Как видно, в интервале частот $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ основные по интенсивности линии рамановского рассеяния соответствуют по положению линиям ИК поглощения (кривая 2 на рис. 1).

Что касается люминесцентных свойств, то в спектре ФЛ индивидуального дифосфата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $T = 300\text{ K}$ наблюдается широкая полоса синие-оранжевого излучения с максимумом огибающей в области 500 nm . С добавлением марганца интенсивность этой ФЛ падает, а форма полосы изменяется за счет увеличения относительной интенсивности ее длинноволновой стороны. Очевидно, для составов $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эта полоса ФЛ состоит из 2–3 компонентов. Одновременно с ростом содержания марганца появляется полоса красной ФЛ с максимумом в области 700 nm (рис. 2, *a*). Зависимости интенсивности красной полосы в максимуме I_{red} и отношения интенсивностей синие-зеленой и красной полос в их максимумах $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ от содержания марганца x приведены на рис. 2, *b*.

Понижение температуры образцов до 4.2 K демонстрирует преобладание длинноволновых компонентов

в спектре синие-оранжевой ФЛ и уменьшение относительной интенсивности полосы красной ФЛ (рис. 3). Эти изменения, очевидно, связаны с особенностями взаимного расположения полосы синие-оранжевой ФЛ и основных по интенсивности полос в спектре возбуждения красной ФЛ (рис. 3). Действительно, легко видеть, что две из трех наиболее интенсивных полос в этом спектре, а именно полосы, лежащие в интервалах $480\text{--}580$ и $580\text{--}630\text{ nm}$, перекрываются с полосой синие-

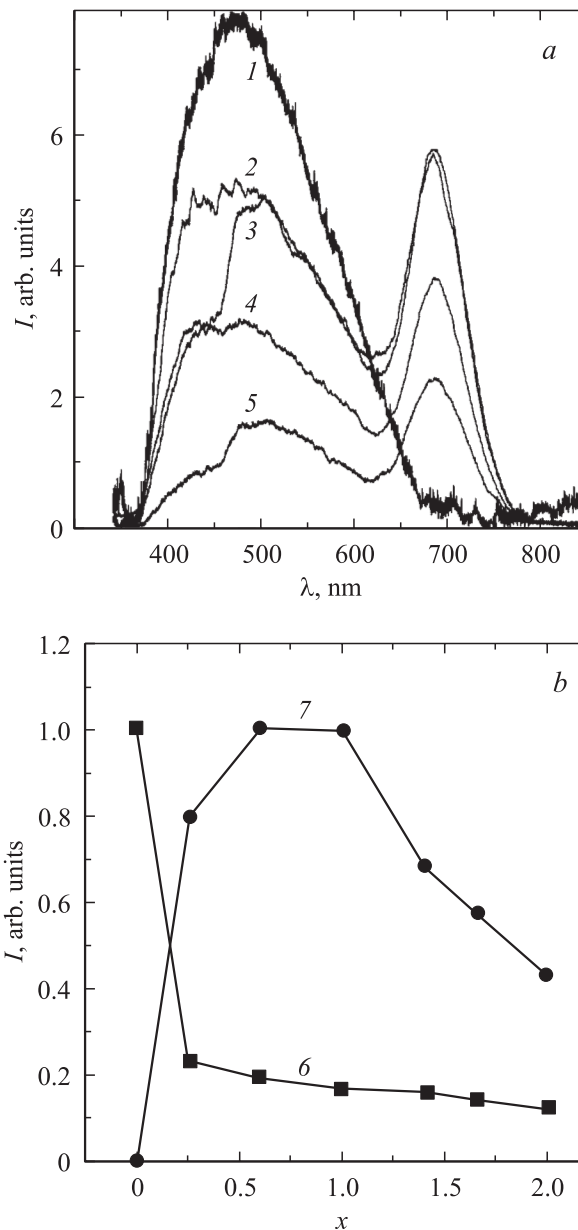


Рис. 2. *a* — спектры люминесценции $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в зависимости от состава: $x = 0$ (1), 0,7 (2), 1,0 (3), 1,3 (4) и 2 (5); возбуждение при $\lambda_{\text{exc}} = 337.1\text{ nm}$. *b* — зависимости отношения интенсивностей синие-зеленой и красной полос ФЛ в их максимумах $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ (6) и интенсивности красной полосы ФЛ в ее максимуме I_{red} (7) от содержания марганца x для соединений $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре.

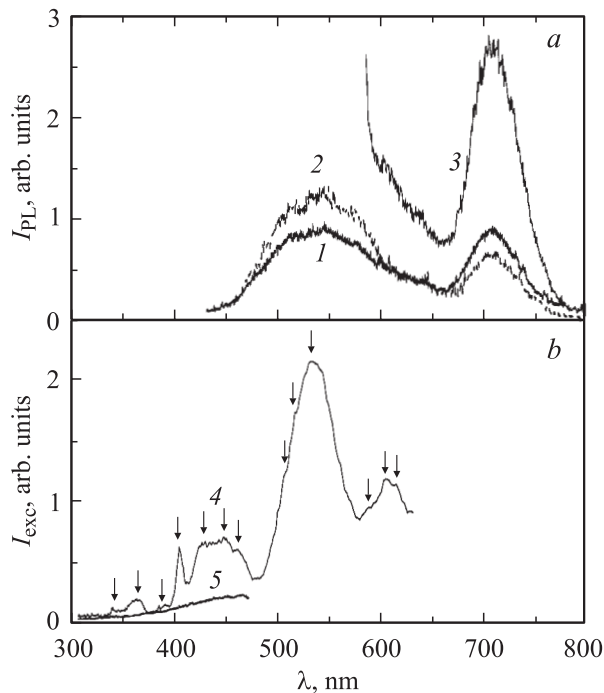


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и спектры возбуждения люминесценции (b) $\text{ZnMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 77 (1) и 4.2 К (2–5); возбуждение при $\lambda_{\text{exc}} = 355$ (1, 2) и 545 нм (3); регистрация при $\lambda_{\text{reg}} = 710$ (4) и 500 нм (5).

оранжевой ФЛ. В пределах этих полос можно указать, как минимум, по три пика структуры с положениями 506, 517, 535 и 590, 604, 618 нм, соответственно. Кроме того, красная ФЛ возбуждается на наиболее коротковолновом участке в пиках при 320, 338, 361 и 386 нм, а также в среднем диапазоне на длинах волн 390–480 нм, где наблюдается резкий пик при 403 нм и три слабо выраженных пика на длинах волн 428, 446 и 462 нм (кривая 4 на рис. 3). В отличие от описанных выше, спектры возбуждения сине-оранжевой ФЛ не выявили никаких особенностей (кривая 5 на рис. 3).

4. Обсуждение результатов

Точных данных о структуре и пространственной геометрии синтезированных соединений мы, естественно, пока не имеем. Поэтому для анализа полученных данных полезно обратиться к структуре подобного соединения — кристалла $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]. В его структуре каждый атом марганца координируется шестью атомами кислорода О, один из которых принадлежит молекуле воды. Октаэдры соединены общими ребрами и образуют бесконечные цепочки. Анионная подрешетка образована ионами $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, которые рассматриваются как два тетраэдра PO_4 , связанные одним общим атомом кислорода, причем связь Р–О–О сильно отличается от прямой линии. Среднее расстояние Р–О для конечных

Р–О связей равно 1.520 Å, тогда как для мостиковых кислородов среднее расстояние Р–О составляет 1.613 Å.

Наши спектральные данные (спектры ИК поглощения и рамановского рассеяния показывают), что структура соединений $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подобна описанной выше, а это обстоятельство дает возможность объяснить люминесцентные свойства изученных соединений, в частности их красной ФЛ. Действительно, из совокупности колебательных частот легко выделить высокочастотные, принадлежащие связанной кристаллической воде и водородной связи: полосы ИК поглощения на частотах 1640 и 1657 cm^{-1} , 2125 и 2380 cm^{-1} , 3200 и 3365 cm^{-1} .

Низкочастотные линии в спектре рамановского рассеяния (диапазон ниже 300 cm^{-1}) соответствуют межузельным колебаниям решетки. Частоты ИК поглощения и линии рамановского рассеяния в диапазоне 400–1500 cm^{-1} , как показывает сравнение с известными данными, отвечают проявлению внутримолекулярных колебаний аниона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [7,8]. Для понимания данных по люминесценции существенным является вопрос о связи между двумя тетраэдрами PO_4 группы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: изогнута она или нет. В первом случае группа $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ характеризуется симметрией D_{3d} , в других вариантах в зависимости от конкретной кристаллической структуры C_{2v} и ниже. С учетом вырождения в первом варианте в колебательных спектрах можно наблюдать до 12 линий, причем должно действовать правило альтернативного запрета — группа центросимметрична. Полученные данные не подтверждают действия этого правила в нашем случае, а суммарное количество четко наблюдаемых линий в двух типах спектров ИК поглощения и рамановского рассеяния в области внутримолекулярных колебаний группы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ достигает 18. Поэтому мы делаем вывод, что симметрия молекулярных анионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ низкая или же вообще отсутствует. Отметим, что это может быть связано не только с тем, что угол связи Р–О–Р не прямой, но и с тем, что какой-то (какие-то) атомы кислорода в этих группах одновременно принадлежат и молекулам воды.

Вывод относительно формы группы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ позволяет сделать заключение о серьезных деформациях кислородных октаэдров, в окружении которых находятся ионы цинка и марганца, что проявляется в спектроскопических характеристиках люминесценции. Действительно, проявление красной полосы ФЛ при наличии марганца в решетке фосфатов $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x \neq 0$) следует связывать с излучательными переходами в ионах Mn^{2+} , находящихся в кислородном окружении, близком к октаэдрическому [9,10]. Спектры возбуждения красной ФЛ также являются типичными для ионов Mn^{2+} в таком кристаллическом поле, и могут быть поэтому ассоциированы с переходами на уровни 4F_2 (диапазон 320–390 нм), ${}^4A + {}^4E + {}^4F_2$ (390–480 нм), 4F_1 (480–580 нм). Однако тот факт, что полосы демонстрируют, как мы видели, по три и больше компонентов структуры, свидетельствует о снятии вырождения и

подтверждает вывод о значительной деформации кислородных октаэдров.

Свидетельством определенных нарушений в структуре полученных образцов, видимо, можно рассматривать и появление ФЛ, связанной с ионами марганца, в синей полосе излучения. Известно, что в этой спектральной области можно наблюдать люминесценцию ионов Mn^{2+} , находящихся в кислородном окружении близком к тетраэдрическому [11,12]. Видимо, в достаточно „рыхлой“ структуре дифосфатов $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ могут существовать ионы марганца, имеющие меньше шести ионов кислорода в своем ближайшем окружении, когда их координация уже ближе к тетраэдрической.

5. Выводы

Синтезированы дифосфаты общей формулы $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, где $x = 0-2$. Установлены их спектрально-люминесцентные и колебательные характеристики.

Показано, что красная полоса люминесценции вызвана излучательными переходами в ионах марганца Mn^{2+} . Определена область концентрационного тушения излучения ионов Mn^{2+} ; оптимальные по эффективности излучения ионов марганца Mn^{2+} составы соответствуют значениям x не больше 0.5.

Способность образовывать непрерывный ряд твердых растворов для системы $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ является важной в плане применения их как люминофоров. Однако для этого нужно решить вопросы наличия кристаллизационной воды, которая, по всей видимости, является сильным гасителем люминесценции данных соединений.

Список литературы

- [1] Т. Каназава. Неорганические фосфатные материалы. Пер. с англ. Наук. думка, Киев (1998).
- [2] Y. Takita, H. Yamashita, K. Morstaka. Chem. Lett. **10**, 1733 (1989).
- [3] Э.Н. Береснев. Метод остаточных концентраций. Наука, М. (1992).
- [4] T. Rossel, H. Kiesslich. Z. Analyt. Chem. **225**, 3, 391 (1967).
- [5] Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Center for Diffraction Data. Swarthmore, USA (1986) к. 07.0087.
- [6] S. Schneider, R. Collin. Acta Cryst. B **21**, 13 (1968).
- [7] А.Н. Лазарев, В.С. Аксельрод. Оптика и спектроскопия **9**, 3, 326 (1960).
- [8] А.Н. Лазарев, Т.Ф. Тенишева. Неорган. материалы **5**, 1, 82 (1969).
- [9] D.T. Palumbo, J.J. Brown. J. Electrochem. Soc. **118**, 7, 1159 (1971).
- [10] K. Petermann, G. Huber. J. Lumin. **31-32**, 71 (1994).
- [11] M. Kaplanova, M. Trojan, D. Brandova, J. Navratil. J. Lumin. **29**, 199 (1984).
- [12] M.A. Scott, T.P.J. Han, H.G. Gallagher, B. Henderson. J. Lumin. **72-74**, 260 (1997).