

08,09

Анализ причин концентрационного тушения люминесценции в кристаллофосфорах $Zn_2SiO_4:Mn$

© Т.А. Онуфриева¹, Т.И. Красненко¹, Н.А. Зайцева^{1,2,¶}, И.В. Бакланова¹, М.В. Ротермель¹,
И.В. Иванова¹, И.Д. Попов¹, Р.Ф. Самигуллина¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский государственный горный университет,
Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: natalzay@yandex.ru

Анализ единой серии однофазных образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x \leq 0.2$), позволил определить оптимальную величину допанта $x = 0.13$ для максимальной интенсивности люминесценции. Установлено, что доминирующим механизмом концентрационного тушения люминесценции и диссипации энергии возбуждения является окисление части ионов-активаторов Mn^{2+} и вызванный этим процессом рост дефектности люминофора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00568мол_а.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47591.27F

Активированный марганцем α - $Zn_2SiO_4:Mn$ со структурой виллемита остается одним из наиболее востребованных люминофоров зеленого свечения для дисплеев и мониторов благодаря насыщенному цвету люминесценции, а также своей химической и термической стабильности. Структура виллемита образована тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$, связанными через общие атомы кислорода. Ионы — активаторы Mn^{2+} частично замещают ионы Zn^{2+} . Люминесценция твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ обусловлена электронным переходом ${}^4T_1-{}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} . Известно, что концентрационная зависимость интенсивности свечения проходит через максимум, однако ни соответствующая ему концентрация допанта, ни причина концентрационного тушения однозначно не установлены. Так, в обзоре [1] было указано, что интенсивность свечения люминофора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ максимальна при $x = 0.02-0.03$, в [2,3] — при $x = 0.04$, в [4] — при $x = 0.05$, в [5] — при $x = 0.06$, в [6,7] — при $x = 0.09$, в [8–10] — при $x = 0.100-0.125$. Наши исследования кристаллофосфора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с $x \leq 0.13$ показали рост интенсивности свечения во всем концентрационном интервале [11]. Такая неоднозначность в определении состава, соответствующего максимуму интенсивности свечения, может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, исследуемые образцы могут содержать некоторое количество промежуточных фаз ($ZnMn_2O_4$, $Zn_{1-x}Mn_xO$), образующихся в процессе синтеза и непрореагировавший SiO_2 [12]. В этом случае концентрации иона-активатора в структуре виллемита не будут соответствовать химической формуле образца и максимальному значению светимости люминофора. Кроме того, в ряде работ показано, что интенсивность люминесценции определяется способом синтеза. Так, образцы одинакового номинального состава, полученные

различными методами [13] или отожженные в разных атмосферах [14] демонстрируют разную интенсивность люминесценции. Таким образом, разночтения в определении концентрационной локализации максимума свечения люминофора могут быть обусловлены тремя причинами: неоднородностью образцов, особенностями синтеза и механизмами тушения люминесценции. В связи с этим мы полагаем необходимым провести синтез серии образцов в одинаковых условиях в более широкой области концентраций допанта ($x \leq 0.3$), установить их фазовое состояние методами РФА и ИК-спектроскопии для выявления структурированных и рентгеноаморфных примесей. Затем, определив оптимальную величину допанта, проанализировать возможные механизмы разгорания и тушения люминесценции.

Поскольку тривиальной причиной несовпадения литературных данных по значению концентрации активатора с максимальной интенсивностью свечения может быть неоднородность синтезируемых образцов, в которых часть ионов Mn^{2+} локализуется в примесных фазах, особое внимание мы уделили контролю фазового состава и отработке условий получения однофазных образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически (дифрактометр Shimadzu, CuK_{α} -излучение, интервал углов 2θ от 10° до 60° , шаг сканирования 0.02°), для регистрации рентгеноаморфной примеси оксида кремния — спектроскопически (ИК -Фурье-спектрометр Vertex 80 фирмы Bruker, диапазон $4000-400\text{ cm}^{-1}$, от порошкообразных образцов в таблетках с CsI). Энергодисперсионный анализ выполнен при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, энергодисперсионный анализатор JED-2300. Спектры UV-Vis были сняты в интервале $220-830\text{ nm}$ на спектрометре UV-3600 (Shimadzu, $\lambda = 310\text{ nm}$), стандарт- $BaSO_4$. Для получения

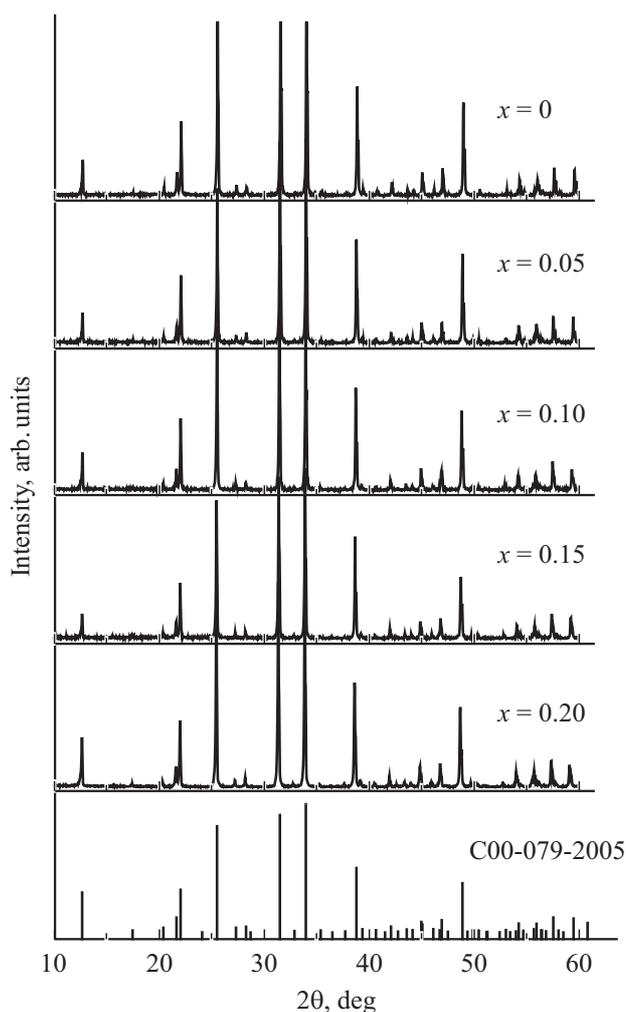


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и штрих-рентгенограмма $\alpha-Zn_2SiO_4$ (база порошковых стандартов PDF2, ICDDUSA, release 2009).

твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и определения его изоморфной емкости были приготовлены смеси из оксидов ZnO, SiO₂ и Mn₂O₃ (ч.д.а.) составов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, где $x = 0; 0.05; 0.10; 0.13; 0.15; 0.18, 0.20; 0.23; 0.25; 0.28; 0.30$. Эти смеси тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке с добавлением этанола, затем ступенчато отжигали в интервале температур 900–1330°C с шагом 30–100°C с промежуточными перетираниями, контролируя фазовый состав на каждом этапе отжига. Начало взаимодействия оксидов зафиксировано выше 900°C, после отжига при температурах 1200–1300°C были получены образцы, содержащие наряду с фазой виллемита примеси ZnMn₂O₄ и ZnO. При повышении температуры до 1330°C образовались однофазные силикаты $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с $0.10 < x \leq 0.20$. Подъем температуры отжига до 1400°C позволил получить однофазные Zn_2SiO_4 , $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ и $Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO_4$, а образцы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с $x > 0.2$ оплавившись и дальнейшем исследовании не участвовали. Для снятия

возможных термических напряжений структуры все синтезированные однофазные образцы прошли финальную термообработку при 1330°C в течение шести часов с последующим охлаждением 1°C/min. Дифрактограммы образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) приведены на рис. 1. Все рефлексы на полученных дифрактограммах соответствуют структуре виллемита.

Для контроля содержания марганца в синтезированных однофазных образцах выполнен их энергодисперсионный анализ (ЭДА). Анализ был проведен в десяти различных областях каждого из исследуемых образцов. Согласно усредненным данным ЭДА для крайних составов твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, соотношение катионов Zn : Mn в образце $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ равно 0.95 : 0.05, в образце $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ равно 0.78 : 0.22, что в пределах экспериментальной погрешности соответствует приведенным формулам.

Спектроскопически исследованы крайние и промежуточные составы твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$): Zn_2SiO_4 , $Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO_4$ и $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ (рис. 2). Поглощение при 867 cm⁻¹ отвечает симметричным валентным колебаниям ($\nu_1 SiO_4$), при 900, 932 и 977 cm⁻¹ — асимметричным валентным колебаниям ($\nu_3 SiO_4$), а при 460 cm⁻¹ — асимметричным деформационным колебаниям ($\nu_4 SiO_4$). Мода при

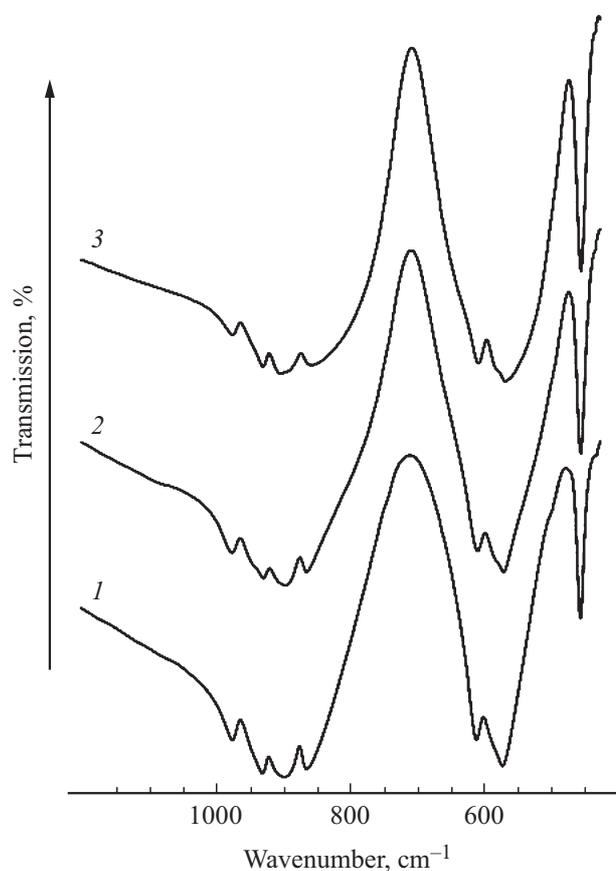


Рис. 2. ИК-спектры Zn_2SiO_4 (1), $Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO_4$ (2), $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ (3).

576 cm^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям ($\nu_1\text{ZnO}_4$), а при 614 cm^{-1} — асимметричным валентным колебаниям ($\nu_3\text{ZnO}_4$). Полосы поглощения, соответствующие колебаниям в оксиде SiO_2 [15,16] в спектрах отсутствуют. Таким образом, синтезируя серию образцов из одинаковых исходных оксидов и одинаковым способом, мы получили допированный марганцем ортосиликат цинка, граница изоморфной емкости которого определяется составом $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$. Наиболее существенным результатом данной части исследования является устранение препаративных причин неоднозначности концентрационной локализации максимума свечения люминофора $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$.

Исследование люминесценции проводили с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (ксеноновая лампа 75 kW), длина возбуждающей волны $\lambda_{\text{ex}} = 260\text{ nm}$. На всех спектрах люминесценции однофазных образцов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ (рис. 3) наблюдается интенсивный пик зеленого излучения при 528 nm , который принадлежит переходу ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ иона Mn^{2+} . Из представленной на рис. 4 зависимости числа излученных квантов от концентрации марганца следует, что наиболее ярко выраженной люминесценцией обладает образец состава $\text{Zn}_{1.74}\text{Mn}_{0.26}\text{SiO}_4$.

Анализ литературных данных показал, что деградация люминесценции при $x > 0.13$ в однофазных $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ может быть вызвана двумя основными причинами: кооперацией в кластеры близко расположенных Mn^{2+} [17,18] и изменением их зарядового состояния [19]. Очевидно, что процесс кластеризации ионов марганца носит вероятностный характер и должен происходить при любых концентрациях допанта. Действительно, в работе [17] наличие обменных пар $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ было зафиксировано при $x \leq 0.125$, а в [18] — уже при $x \leq 0.03$. В случае доминирования процесса кластеризации над ростом несвязанных в пары ионов — активаторов должен преобладать процесс деградации люминесценции, интенсифицируясь с ростом величины x в $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$. Однако, при концентрации допанта $x \leq 0.125$ тушения люминесценции ни нами, ни авторами [17] не обнаружено. Следовательно, в этой области концентраций характер интенсивности люминесценции определяется ростом числа ионов-активаторов Mn^{2+} . Логично предположить, что при более высоких концентрациях допанта причиной деградации люминесценции является доминирование процесса образования обменных пар $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$.

Для того, чтобы установить тенденцию в изменении количества кластеров $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ при возрастании количества ионов марганца, мы провели вольтамперметрическое исследование двух образцов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x = 0.1$ и $x = 0.2$), принадлежащих восходящей и нисходящей ветвям концентрационной зависимости интенсивности люминесценции ($x < 0.13$ и $x > 0.13$). Результаты сравнительного анализа степени кластеризации ионов марганца в разных областях твердого раствора

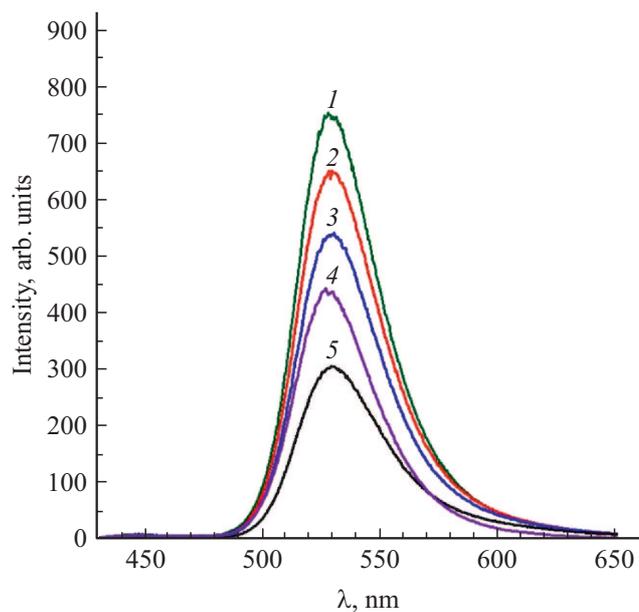


Рис. 3. Спектры эмиссии $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, $x = 0.13$ (1), 0.15 (2), 0.18 (3), 0.05 (4), 0.20 (5).

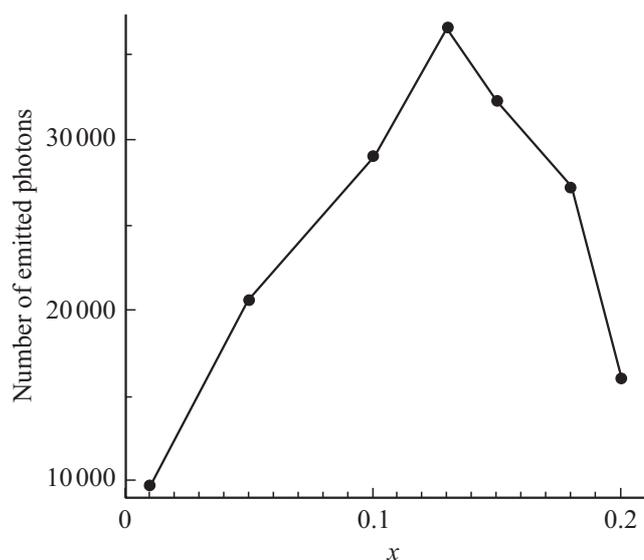


Рис. 4. Интегральная интенсивность люминесценции $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$.

показали [20], что доля ассоциированных атомов марганца в этих образцах одинакова невелика и находится за пределами чувствительности метода [21]. В этом же эксперименте нами однозначно установлено, что в первом из этих образцов все ионы марганца двухвалентны, а во втором зафиксировано присутствие ионов Mn^{3+} , причем концентрации Mn^{2+} и Mn^{3+} в $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ сопоставимы. Окисление части ионов-активаторов как причина тушения люминесценции $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ предполагалась в [14,17,22], но экспериментально Mn^{3+} был обнаружен впервые.

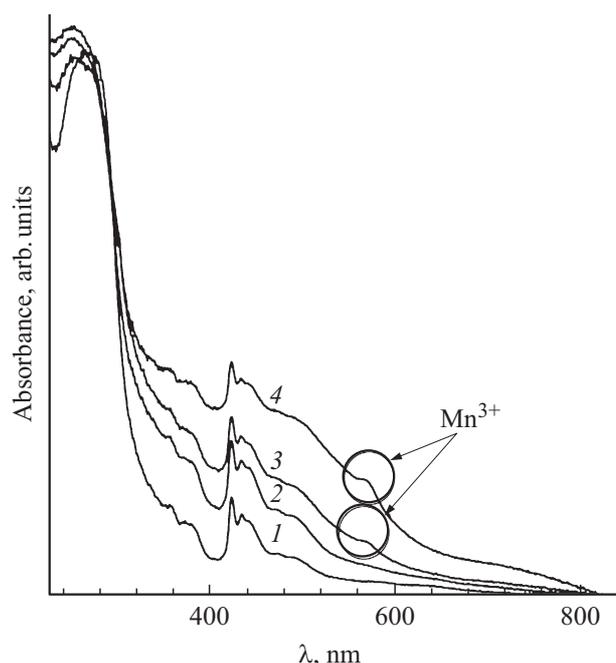


Рис. 5. Спектры UV-Vis $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: $x = 0.11$ (1), 0.13 (2), 0.15 (3), 0.18 (4).

Присутствие ионов Mn^{3+} в силикатах с высоким содержанием марганца было также подтверждено нами при исследовании экспериментальных спектров поглощения образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0.1 < x < 0.2$) в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (рис. 5). На спектрах твердых растворов с $x > 0.13$ фиксируется полоса вблизи 570 nm, связанная с присутствием в образцах Mn^{3+} [23], на спектрах образцов с $x \leq 0.13$ эта полоса отсутствует.

Таким образом, несколькими независимыми методами показано, что переход части ионов-допантов в оптически неактивное состояние повлек за собой и концентрационное тушение люминесценции.

Изменение зарядового состояния ионов марганца при $x > 0.13$ влечет за собой не только потерю активных центров Mn^{2+} , но и появление новых дефектов-вакансий в цинковой подрешетке, что установлено нами путем сравнения рентгеновской и пикнометрической плотностей [20,24]. Совокупное увеличение концентрации указанных дефектов и приводит к деградации фотолюминесценции.

Таким образом, на основе комплексного анализа оптических, кристаллохимических, вольтамперометрических свойств люминофора $\alpha-Zn_2SiO_4:Mn$ при исследовании единой серии однофазных образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ нами установлена концентрационная локализация максимума зеленого свечения ($x = 0.13$) и впервые показано, что доминирующими причинами тушения люминесценции при $x > 0.13$ является переход части ионов Mn^{2+} за счет процесса окисления в оптически неактивное состояние и рост числа вакансий в цинковой подрешетке.

Список литературы

- [1] M. Takesue, H. Hayashi, Jr.R.L. Smith. Prog. Cryst. Growth CH. **55**, 98 (2009).
- [2] A. Morell, N. ElKhiati. J. Electrochem. Soc. **140**, 2019 (1993).
- [3] M. Cich, K. Kim, H. Choi, S.T. Hwang. Appl. Phys. Lett. **73**, 2116 (1998).
- [4] J. Park, K. Park, S. Lee, J. Kim, G. Kim, J. Yoo. J. Lumin. **134**, 71 (2013).
- [5] K.S. Sohn, B.Y. Cho, H.D. Park, Y.G. Choi, K.H. Kim. J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 1043 (2000).
- [6] Y. Inoue, T. Toyoda, J. Morimoto. J. Mater. Sci. **43**, 378 (2008).
- [7] K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim. Chem. Phys. Lett. **636**, 141 (2015).
- [8] P.V. Ramakrishna, D.B.R.K. Murthy, D.L. Sastry, K. Samatha. Spectrochim. Acta A **129**, 274 (2014).
- [9] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao. J. Chem. Phys. **121**, 10250 (2004).
- [10] C. Babu, B.V. Rao, M. Ravi, S. Babu. J. Mol. Struct. **1127**, 6 (2017).
- [11] T.A. Onufrieva, T.I. Krasnenko, N.A. Zaitseva, R.F. Samigullina, A.N. Enyashin, I.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik. Mater. Res. Bull. **97**, 182 (2018).
- [12] К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортов, Е.А. Бунтов. Неорган. материалы **51**, 193 (2015).
- [13] Т.И. Красненко, Р.Ф. Самигуллина, М.В. Ротермель, И.В. Николаенко, Н.А. Зайцева, А.В. Ищенко, Т.А. Онуфриева. ЖНХ **62**, 263 (2017).
- [14] K.S. Sohn, B.Y. Cho, H.D. Park. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2779 (1999).
- [15] Q. Lu, P. Wang, J. Li. Mater. Res. Bull. **46**, 791(2011).
- [16] Y. Wu, Y. Wang, D. He, M. Fu, Z. Chen, Y. Li. J. Lumin. **130**, 1768 (2010).
- [17] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell. J. Electrochem. Soc. **141**, 524 (1994).
- [18] D.J. Robbins, E.E. Mendez, E.A. Giess, I.F. Chang. J. Electrochem. Soc. **131**, 141 (1984).
- [19] S.H. Linwood, W.A. Weyl. J. Opt. Soc. Am. **32**, 443 (1942).
- [20] Т.А. Онуфриева, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, Н.А. Зайцева, Т.И. Красненко. ЖФХ **92**, 1172 (2018).
- [21] Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. Инверсионные электроаналитические методы. Химия, М. (1988). 239 с.
- [22] T. Sakamoto, S. Kamei, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato. J. Ceram. Proc. Res. **14**, 64 (2013).
- [23] L. Zhao, X. Li, J. Zhao. Appl. Surf. Sci. **268**, 274 (2013).
- [24] N.A. Zaitseva, T.A. Onufrieva, J.A. Barykina, T.I. Krasnenko, E.V. Zabolotskaya, R.F. Samigullina. Mater. Chem. Phys. **209**, 107 (2018).

Редактор К.В. Емцев