

УДК 621.3.032:546.16

О.В. Шамшурін, Н.П. Єфрюшина, С.Л. Тамазликер

## Параметри кристалічного поля іона $Mn^{2+}$ у твердих розчинах на основі $Zn_2SiO_4$ і $Zn_2GeO_4$

*Фізико-хімічний інститут ім О.В.Богатського НАН України,  
65080, м. Одеса, Любодорфська дорога 86, т. (0482) 66-20-97, E-mail [physchem@paco.net](mailto:physchem@paco.net)*

Ідентифіковані смуги у спектрах збудження іону  $Mn^{2+}$  у твердих розчинах на основі  $Zn_2SiO_4$  і  $Zn_2GeO_4$ . Розраховані параметри кристалічного поля у наближенні слабого поля. Іони  $Mn^{2+}$  у зразках утворюють центри люмінесценції з тетраедричною симетрією. Отримані дані узгоджуються з експериментальними спектрами люмінесценції та збудження. Обговорюються можливі причини збільшення параметра  $D_q$  у  $Zn_2GeO_4: Mn^{2+}$  відносно  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ .

**Ключові слова:** вілеміт, люмінесценція, германат, спектри збудження, кристалічне поле.

*Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002*

Вивчення оптичних властивостей центрів, утворених іонами  $Mn^{2+}$  при УФ і катодному збудженні, викликає безсумнівний інтерес, оскільки ряд кристалофосфорів з цим активатором використовується на практиці. Так, люмінофори на основі вілеміту ( $Zn_2SiO_4$ ) застосовуються в різних екранах, як із тривалим, так і з середнім часом післясвітіння, як зелений компонент (К-35, КЛЗД-10 і іноземні аналоги P1G1, P39) [1-3]. Інтерес до вілемітових структур не падає в зв'язку з розширенням областей їхнього застосування, де до властивостей люмінофорів пред'являються нові вимоги. Такою областю, наприклад, є дослідження плоских екранів PDP (plasma display panel), що бурхливо розвиваються [4]. Дані про  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$  у літературі практично відсутні.

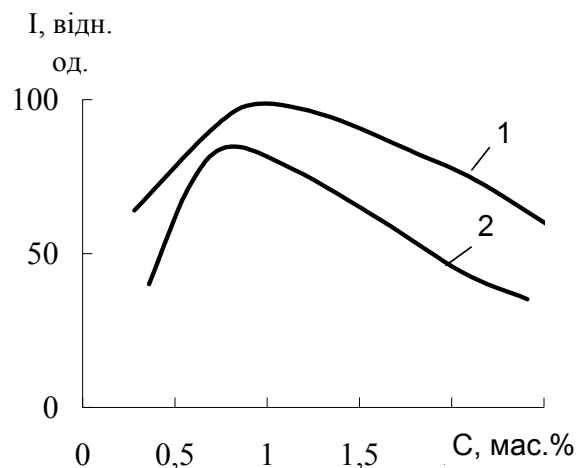
Спектрально-люмінесцентні властивості: колір світіння, спектри поглинання і збудження іонів  $Mn^{2+}$  (конфігурація  $3d^5$ ) у різних сполуках змінюються під впливом іонів найближчого оточення. Основний стан іона –  $S^6$ , терми –  $G^4$ ,  $P^4$ ,  $D^4$ , і  $F^4$ , що у кристалі розщеплюються під дією поля лігандів, утворює збуджені стани. Світіння люмінофора здійснюється на переході  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . При збудженні варто враховувати, що оптичні переходи для іона  $Mn^{2+}$  відповідають переходам із секстету на кваттет, що заборонено правилами відбору. У кристалі заборона частково знімається, але відповідні смуги в спектрі поглинання мають малу інтенсивність. Однак у випадку ефективної люмінесценції зразка, вдається одержати добре розділені спектри збудження, що використовуються в розрахунках параметрів теорії кристалічного поля (ТКП). Звичайно для побудови діаграм енергетичних рівнів застосовують

наближення слабого чи сильного поля, що дають порівнянні результати. Характер розщеплення термів d-конфігурації в полях різної симетрії, яким відповідають представлення, що не приводяться, і матриці енергій, приведені в [2,4].

Ціль дійсної роботи – розрахунок параметрів кристалічного поля  $B$ ,  $C$  і  $D_q$  для центрів  $Mn^{2+}$  у твердих розчинах на основі  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_2GeO_4$  і інтерпретація отриманих результатів

Зразки отримані методом твердофазного синтезу шляхом змішування стехіометричних кількостей вихідних сполук  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  (марки "осч" і "чда" з концентрацією хромофорних домішок менш  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. %), просочення їхнім розчином  $Mn(CH_3COO)_2$  і сушіння. Потім шихту перетгирали і прогрівали при температурі  $1050-1200$  °C на повітрі чи у відновному середовищі ( закритий вугільний тигель з вуглецем) протягом 1,5-2 г. Це дозволяло одержати однофазні зразки з рівномірним розподілом активатора. Фазовий склад люмінофорів контролювали методом рентгенофазового аналізу. Спектри випромінювання і збудження знімали на спектрометрі СДЛ-1 із двома монохроматорами при УФ збудженні від Хе-лампи потужністю 1 кВт. Розрахунки параметрів ТКП виконували у наближенні слабого поля [4]. Більш детально методики аналізу і розрахунків приведені в [5].

$Zn_2SiO_4$  і  $Zn_2GeO_4$  мають структурний тип вілеміту [6]. Цинк при цьому займає дві нееквівалентні позиції з тетраедричним оточенням. Іонні радіуси, згідно даним [7]: у  $Zn^{2+}$  -0,78 Е,  $Mn^{2+}$  - 0,86 Е ( для координаційного числа 4). Вони близькі, тому дані кристалофосфори являють собою тверді розчини заміщення, у яких активатор оточений



**Рис. 1.** Залежність інтенсивності люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  від їхньої концентрації для зразків: 1-  $Zn_2SiO_4$ ; 2-  $Zn_2GeO_4$ .

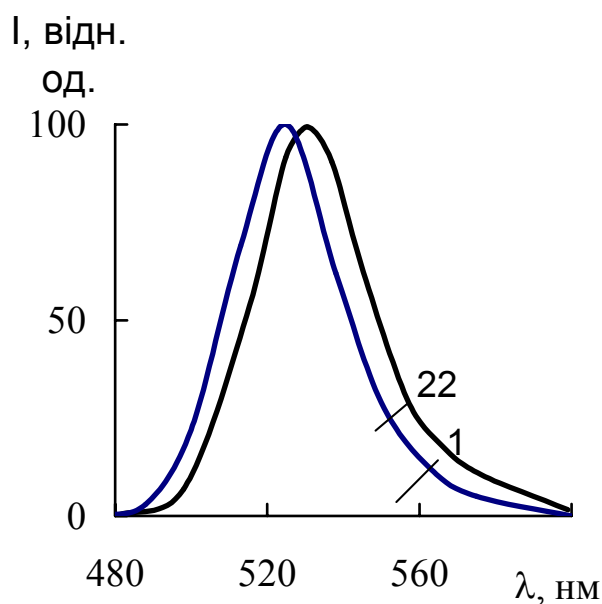
кисневими тетраедрами з небагато відрізняються відстанями центральний іон-ліганд.

Оптимальні концентрації Mn залежать від області застосування даних матеріалів (типу збудження): для збудження в ближньому УФ (рис. 1) це 0,8-1 мас. % (у зразків без коактиваторів). У PDP структур збудження переважно відбувається в діапазоні вакуумного УФ (від збуджених атомів і димерів Хе). Кількість активатора в останньому випадку для вілеміту збільшують до 1,5-2,5 мас. %. Максимум смуги люмінесценції при цьому злегка зрушується у бік більших довжин хвиль від 518 до 523 нм. Як видно з рис. 1 (крива 1), для германатних фосфорів в аналогічних умовах оптимальні концентрації активатора трохи нижчі (0,6-0,8 мас. %). Це відповідає тому, що близько 1,2-1,4 % атомів цинку заміщується на манган. Незважаючи на однаковий

тип найближчих сусідів (іонів  $O^{2-}$ ), у германатних зразках спостерігається ще більше зрушення в спектрі, максимум тут розташований поблизу 531-533 нм. Інтенсивність люмінесценції  $Zn_2GeO_4:Mn$  складала 85-90% відносно  $Zn_2SiO_4:Mn$  (крива 2).

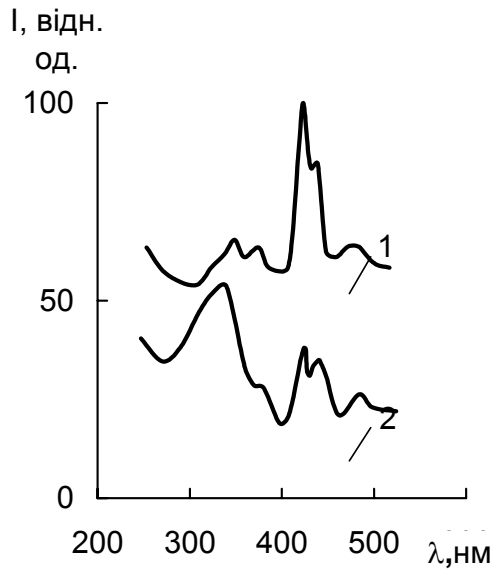
На рис. 2 показані спектри люмінесценції зразків з підвищеним вмістом активатора, придатні для використання в PDP-структурах. Положення максимуму смуги люмінесценції зв'язано із сильною залежністю енергії збудженого рівня від сили кристалічного поля. Цим же обумовлена її велика ширина (через статистичне варіювання  $D_q$  у кристалі).

Спектри збудження досліджених зразків приведені на рис.3. Як видно з рисунка, в області малих довжин хвиль германат має відносно більш ефективне збудження, ніж силікат, в іншій частині



**Рис. 2.** Спектри люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  у кристаллофосфорах на основі: 1 –  $Zn_2SiO_4$ ; 2 –  $Zn_2GeO_4$ .

дослідженого діапазону, аж по краю смуги люмінесценції, їхні спектри відповідають переходам фундаментальною смугою переносу заряду, максимум  $\lambda$  235-250 нм. Порядок прох інших смуг ( переходи з осн збуджені рівні) відповідають інших сполук, активованих випадку накладення піків, визначення їхнього полож параметрів ТКП, ми викс мінімізації суми квадратів експериментальних частот Відхилення в значеннях розраховані по цих метод відповідних кристалофосфо похибок експерименту. Осн значення параметрів ТКП пр Як видно з таблиці 1, у всіх задовільна згода між експери



Величини параметрів  $B$  відрізняються для ізоструктурних  $Zn_2SiO_4$  і  $Zn_2GeO_4$ . Величина  $D_q$  для обох кристалофосфорів не перевищує 60% від  $D_q$  для вільного іона ( $960\text{ см}^{-1}$ ). Це підтверджує, що активатор знаходиться в положенні з тетраедричним оточенням. Велике значення параметра кристалічного поля іона  $Mn^{2+}$  в твердих розчинах на основі  $Zn_2SiO_4$  і  $Zn_2GeO_4$  (слабке  $O_4$  поле). Отримано

№ зразка	$\lambda$ , нм	Параметри кристалічного поля, см <sup>-1</sup>
1	3520±40	660±15
2	430±35	635
3	480±35	660±15

теоретичні спектри, що задовільно узгоджуються з експериментом. Показано, що іон  $Mn^{2+}$  у кристалі відчуває вплив як іонів найближчого оточення ( $O^{2-}$ ), так і більш віддалених іонів ( $Ge^{4+}$  і  $Si^{4+}$ ), що позначається на збілі параметра  $D_q$  у ряді  $Zn_2SiO_4$ - $Zn_2GeO_4$ , зрушенні смуги люмінесценції у бік більших довжин хвиль і зміні у положенні смуг збудження. Короткохвильове збудження германату більш ефективно, що дозволяє рекомендувати його

### Висновок

У роботі ідентифіковані смуги в спектрах

Таблиця 1.

Експериментальні і розрахункові значення довжин хвиль і частот смуг збудження твердих розчинів на основі  $Zn_2SiO_4$  і  $Zn_2GeO_4$ , активованих іонами  $Mn^{2+}$ .

№	Зразок	Довжини хвиль і частоти смуг збудження, нм і см <sup>-1</sup>					
		<sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> G)	<sup>4</sup> T <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> G)	E ( <sup>4</sup> G)	<sup>4</sup> T <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> D)	E ( <sup>4</sup> D)	<sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P)
1	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Експ.	475	435	424	380	358	---
		21050	22990	23580	26320	27930	
2	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Теор.	473	437	426	375	362	332
		21140	22910	23470	26670	27610	30140
3	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> Експ.	478	443	428	372	350	----
		20920	22570	23360	26880	28570	
4	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> Теор	483	442	429	369	357	331
		20690	22600	23300	27070	27990	30220

для використання в PDP-структурах.

люмінесцентних матеріалів, доктор хімічних наук,  
професор;

**Шамшурін О.В.** – науковий співробітник, кандидат  
хімічних наук;

**Тамазликер С.Л.** – інженер.

**Єфрюшина Н.П.** – зав. відділу фізико-хімії

- [1] Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, О.Н. Казанкин. *Неорганические люминофоры*. Химия, Л., 192 с. (1975).
- [2] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. Наука, М., 267 с. (1976).
- [3] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Наука, М., 446 с. (1987).
- [4] E. van der Kolk. Chap.7 in the *VUV phosphors for lamp and display application*. DUP Science. Delft Univ. Press (2001).
- [5] А.В. Шамшурин, Е.А. Жихарева, С.Л. Стоянова, Н.П. Ефрюшина. Изменение люминесцентных свойств твердых растворов  $Zn_2GeO_4 : Mn^{2+}$  при введении добавок In, Sn, Се.// *Неорган. Материалы*, **30**(12), сс. 1563-1566 (1994).
- [6] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия*. Наука, М., 400 с., (1971).
- [7] М.П. Шаскольская. *Кристаллография*. Высшая школа, М., 375 с. (1984).

A.V. Shamshurin, N.P. Efrjushina, S.L. Tamazlikar

## Crystal-Field Parameters of $Mn^{2+}$ Ion in Solid Solutions Based on $Zn_2SiO_4$ i $Zn_2GeO_4$

*Bogatsky Physical-Chemical Institute NAS Ukraine,  
65080, Lusdorfska str. No 86, Odessa, Ukraine. Tel (0482) 66-20-97. E-mail [physchem@paco.net](mailto:physchem@paco.net)*

The bands in the excitation spectra of  $Mn^{2+}$  ion have been identified in the solid solutions based on  $Zn_2SiO_4$  and  $Zn_2GeO_4$ . The weak-field approximation has allowed to obtain the values of crystal-field parameters.  $Mn^{2+}$  ions produce the luminescence centers with tetrahedral symmetry in these samples. The calculated data agree well with the experimental luminescence and excitation spectra. The possible reasons of increasing the  $D_q$  parameter from  $Zn_2GeO_4: Mn^{2+}$  to  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  are discussed.