

02.12

© 1992

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ ЦИНКБОРАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

И. В. Березовская, В.П. Д о е н к о,
А. К х у д р о, Е.Н. М е л ь ч а к о в,
А.А. К р а в е ц

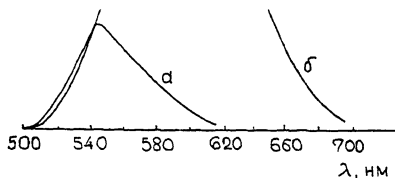
Кислородсодержащие матрицы с оксианионами типа BO_3^{3-} , SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} и др. являются наиболее эффективными материалами для газоразрядных индикаторных панелей (ГИП), работающих на принципах преобразования излучения инертного газа (в основном линии 8.4 эв ксенона) в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) в видимую люминесценцию [1].

Это обуславливает необходимость синтеза, исследование физико-химических свойств и спектральных характеристик люминофоров с комплексными оксианионами.

Метаборат цинка, активированный Tb^{3+} , обладает довольно эффективной люминесценцией при УФ-возбуждении [2]. Спектрально-люминесцентные характеристики боратов цинка, активированных другими ионами, в частности Mn^{2+} , при ВУФ-возбуждении не исследовались. Опубликованные в [3] кристаллографические данные для цинкборатов свидетельствуют о наличии двух различных типов полианиона в мета- $(\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6)$ и ортоборате $(\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2)$ цинка: в первом случае - каркас из бор-тетраэдров $[\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty^{3-}$; во втором - изолированные кольца из бор-треугольников $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$. Длина связи $\text{Zn}-\text{O}$ для $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ составляет 1.96-1.99 Å, тогда как для $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ длины связей варьируют в значительно больших пределах: 1.91-2.02; 1.93-2.0; 1.92-1.98 Å. Последнее обстоятельство свидетельствует о некоторой деформации полиэдра металла в структуре ортобората.

Цель настоящей работы - изучение спектрально-люминесцентных характеристик цинкборатов с различной структурой, активированных ионами Mn^{2+} , а также перспектив их практического использования.

В качестве исходных компонентов синтеза использовали ZnO , B_2O_3 и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Цинкборатные материалы были получены в результате твердофазного синтеза указанных выше компонентов при температуре 960° в течение 45-50 мин в токе инертного газа (Ar). Соотношение $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3$ в исходной шихте изменяли от 1:1 до 5:1, содержание активатора (Mn^{2+}) варьировали от 0.001 до 10 ат.%. Контроль продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа. В результате было установлено, что при соотношении $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3=2:1$ конечный продукт



Спектры люминесценции иона Mn^{2+} в $Zn_4O(BO_2)_6$ (а) и $Zn_3(BO_3)_2$ (б) при ВУФ-возбуждении.

однофазен и представляет собой метаборат цинка - $Zn_4O(BO_2)_6$. При увеличении соотношения исходных оксидов на дифрактограммах появляются линии, характерные для ортобората - $Zn_3(BO_3)_2$. Для составов с соотношением 4:1 и 5:1 отмечено присутствие оксида цинка. Система $ZnO: B_2O_3 = 5:1$ содержит только ортоборат.

Спектральные характеристики мета- и ортобората цинка, активированных марганцем при ВУФ-возбуждении, различны. Спектр люминесценции $Zn_4O(BO_2)_6 : Mn^{2+}$ (см. рисунок, а) представлен широкой полосой в области 490–620 нм с длиной волны максимума люминесценции (λ_{max}) ~ 540 нм. Для $Zn_3(BO_3)_2 : Mn^{2+}$ интенсивность люминесценции выше и λ_{max} составляет ~ 600 нм (см. рисунок, б). Согласно [3] координация цинка по кислороду в мета- и ортоборате равна 4, а для тетракоординированного иона Mn^{2+} характерна „зеленая“ люминесценция [4], что и наблюдается для $Zn_4O(BO_2)_6 : Mn^{2+}$. Люминесценция марганца в оранжево-красной области типична для иона с более высокой координацией. Вероятно, „оранжевое“ свечение $Zn_3(BO_3)_2 : Mn^{2+}$ обусловлено локальными деформациями полиэдра металла в результате отличия радиусов ионов: $R_{Zn^{2+}} = 0.78 \text{ \AA}$, $R_{Mn^{2+}} = 0.86 \text{ \AA}$ [5]. Это предположение подтверждает измеренные нами спектры ЭПР ортобората цинка.

Кривые затухания люминесценции синтезированных образцов $Zn_4O(BO_2)_6 : Mn^{2+}$ и $Zn_3(BO_3)_2 : Mn^{2+}$ при УФ-возбуждении ($\lambda_{8035} = 266 \text{ нм}$) имеют вид экспоненты; длительность послесвечения (τ) составляет 5.2 мс и 11.3 мс соответственно. Для ортобората цинка значение τ близко к приведенным в [6] данным для шестикоординированного иона Mn^{2+} . При катодовозбуждении вид спектров люминесценции не претерпевает изменений, однако кривая затухания люминесценции несколько меняется и значения τ возрастают до 6.1 мс ($Zn_4O(BO_2)_6 : Mn^{2+}$) и 13.0 мс ($Zn_3(BO_3)_2 : Mn^{2+}$), что можно связать с вкладом рекомбинационных процессов. На кривых термовысвечивания в предварительно возбужденных при 80 К рентгеновскими лучами образцах $Zn_4O(BO_2)_6 : Mn^{2+}$ и

Т а б л и ц а

Сравнительные характеристики материалов для ГИП

Марка люминофора	Состав	λ_{max} , нм	Яркость, отн. ед.	Координаты цветности		$\tau_{5\%}$, мс
				x	y	
ФГИ 520-1	$Zn_2SiO_4:Mn$	525	120	0.17	0.75	40
-	$Zn_4O(BO_2)_6:Mn$	540	48	0.22	0.70	23
ФГИ-528/593-1	$Zn_2SiO_4:Mn + YBO_3:Eu$	528; 593	97	0.46	0.51	18
-	$Zn_3(BO_3)_2:Mn$	600	93	0.55	0.44	33

$Zn_3(BO_3)_2:Mn^{2+}$ наблюдается ряд максимумов при 90, 200, 280 К и 130, 190, 200 К соответственно. Низкотемпературные интенсивные пики, характерные и для боратов других элементов (например, CaB_4O_7), вероятно, соответствуют захвату носителей боратной матрицей. Предполагается, что пики при 190–200 К появляются в результате последовательного захвата Mn^{2+} -центром свечения дырки и термолюминесценции происходящей при их рекомбинации с электронами, освобожденными из ловушек. Основные спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных цинкборатов и известных люминофоров, применяемых в качестве материалов для ГИП, приведены в таблице.

Представленные результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик цинкборатов, активированных ионами Mn^{2+} , при ВУФ-возбуждении и их интерпретация свидетельствуют о том, что эти материалы перспективны для использования в ГИП.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кронгауз В.Т., Манаширов О.Я., Михитарьян В.Б. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 80–82.
- [2] O t e r o M.J. // Opt. Pura J. Appl. 1979. V.12. N1. P. 23–24.
- [3] Леонок Н.И., Леонок Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: МГУ, 1983. 217 с.
- [4] Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., 1976. 266 с.
- [5] Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
- [6] A g u i l a r G.M., O s e n d i M.J. // J. Luminescence. 1982. V. 27. N 4. P. 365–375.

Поступило в Редакцию 12 августа 1991 г.
В окончательной редакции 12 февраля 1992 г.