

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Иванова Ирина Владимировна

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ И
 $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА**

1.4.4. – Физическая химия
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Красненко Татьяна Илларионовна

Екатеринбург – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. СТРУКТУРА, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВИЛЛЕМИТА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)..... | 10 |
| 1.1 Структура виллемита..... | 10 |
| 1.2 Оптические свойства Zn_2SiO_4 , допированного d,f -элементами | 11 |
| 1.3 Синтез и формирование цвета медьсодержащих силикатов | 12 |
| 1.4 Синтез, кристаллохимические и люминесцентные свойства $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ | 16 |
| 1.5 Постановка задач исследования..... | 23 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 25 |
| 2.1 Характеристика исходных реактивов, методик синтеза твердых растворов $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ | 25 |
| 2.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции..... | 28 |
| 2.3 ИК-Спектроскопия | 28 |
| 2.4 Микроскопические исследования..... | 28 |
| 2.5 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ | 29 |
| 2.6 Оптические свойства..... | 29 |
| 2.7 Методика разложения спектров фотолюминесценции | 29 |
| 2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия..... | 30 |
| ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 31 |
| 3.1 Синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 31 |
| 3.1.1 Твердофазный синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 32 |
| 3.1.2 Синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ методами «мягкой химии» | 36 |
| 3.2 Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $ZnO-SiO_2-CuO$ | 43 |

| | |
|---|----|
| 3.3 Кристаллохимические и оптические свойства $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 44 |
| 3.3.1. Термическое расширение $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 44 |
| 3.3.2 Оптические свойства твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | 46 |
| 3.4 Выводы по главе 3 | 48 |
| ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ И $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ | 50 |
| 4.1 Твердофазный синтез $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: последовательность фазообразования, локализация и зарядовое состояние ионов марганца в промежуточном и финальном продуктах реакции..... | 50 |
| 4.2 Кристаллохимические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ | 68 |
| 4.3 Люминесценция твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ | 78 |
| 4.4 Сопоставительный анализ интегральной светимости твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ | 83 |
| 4.5 Выводы по главе 4 | 90 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 91 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 94 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В современном материаловедении силикаты относят к числу действующих и перспективных материалов для различных практических приложений. Это обусловлено не только комплексом уникальных физико-химических свойств силикатов, таких как термостойкость, высокая химическая и радиационная устойчивость [1-3], но и приемлемыми экологическими показателями на стадиях производства, эксплуатации и утилизации. Особое внимание в настоящее время привлекает создание оптических материалов на основе силикатных матриц, в том числе на основе силиката цинка со структурой виллемита – Zn_2SiO_4 [4-16].

Одним из наиболее активно исследуемых является люминофор зеленого свечения $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ [17-32]. Он имеет конкурентные преимущества по сравнению с другими известными люминофорами зеленого свечения: более устойчив при эксплуатации, чем $CsPbBr_3$, не требует высокого давления при синтезе как $Ba_3Si_6O_{12}N_2: Eu^{2+}$, $\beta-SiAlON: Eu^{2+}$, безопасен и нетоксичен в отличие от сульфидов $Ga_2S_3: Eu^{2+}$, $CaGa_2S_4: Eu^{2+}$, $ZnS/CdSe$ [33-37]. Однако спектроскопические характеристики $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ нередко уступают известным зеленым люминофорам. Относительно низкая интенсивность люминесценции обусловлена ограничением прямого электронного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, который запрещен по спину и четности для Mn^{2+} в тетраэдрической координации [38, 39]. Полное или частичное снятие указанных запретов может быть достигнуто деформационными искажениями координационного полиэдра иона-активатора, вызванными увеличением концентрации ионов марганца в твердых растворах $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. В связи с этим в работе выполнено их систематическое разностороннее кристаллохимическое и спектроскопическое исследование, в котором установлена взаимосвязь между составом, кристаллической структурой и люминесцентными свойствами.

Возможность использования матрицы виллемита для других оптических материалов также была реализована при создании пигмента «кобальт спектральный», который является твердым раствором замещения $Zn_{2-2x}Co_{2x}SiO_4$ [40-47]. В настоящей работе рассмотрена возможность замещения ионов цинка на ион-хромофор медь, что

позволяет расширить цветовую гамму пигментов со структурой виллемита. Характерной особенностью исследуемых твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ является способность ионов марганца и меди изменять степень окисления ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$), приближая тем самым свой радиус к радиусу замещаемого иона цинка ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$, $r(Cu^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(Cu^+) = 0,75 \text{ \AA}$, [48]). Актуальным с точки зрения фундаментальных кристаллохимических представлений становится в настоящем исследовании выявление взаимосвязи кристаллической структуры, зарядового состояния ионов-допантов и функциональных свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.

Особое внимание в работе уделено синтезу твердых растворов, поскольку при химическом взаимодействии исходных простых оксидов последовательность фазообразования представляет собой сложный ранее не изученный термоактивированный процесс с участием соединений, содержащих разнозарядные ионы-допанты.

Об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы грантами РФФИ: «Структурно-химический механизм формирования физико-химических свойств люминесцентных материалов на основе виллемита» (№ 19-03-00189), «Оптимизация оптических свойств люминофора зеленого свечения на базе Zn_2SiO_4 модифицированием катионной подсистемы кристаллической структуры» (№ 18-38-00568).

Целью диссертационной работы является установление структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, со структурой виллемита.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

1. Исследовать последовательность фазообразования твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ в процессе термоактивации смеси оксидов Mn_2O_3 , ZnO , SiO_2 .
2. Определить концентрационные зависимости кристаллохимических параметров $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и зарядового состояния ионов марганца.

3. Получить концентрационные зависимости интенсивности люминесценции и соотнести их с кристаллохимическими особенностями твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$.

4. Исследовать процесс фазообразования твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при различных методах синтеза, отработать температурный режим получения однофазных образцов, определить кристаллохимические характеристики твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.

Научная новизна работы

1. Впервые установлено, что на начальном этапе термической активации исходной смеси оксидов Mn_2O_3 , ZnO и SiO_2 при твердофазном синтезе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ образуются промежуточные соединения $ZnMn^{3+}_2O_4$, $Mn^{2+}SiO_3$, Zn_2SiO_4 . Реакционная способность этих фаз существенно увеличивается лишь при достижении высоких температур.

2. Установлено, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ограничена составом с $x = 0,20$. Отклонение от закона Вегарда при x больше 0,13 связано с частичным окислением ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} , а смена механизма образования твердого раствора замещения на замещения - вычитания сопровождается образованием вакансий в цинковой подрешетке.

3. Обнаружено, что введение в катионную подрешетку $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ в качестве ионов-содопантов Mg^{2+} приводит к линейной концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и сохранению зарядового состояния марганца равным $2+$.

4. Впервые установлено, что максимум интенсивности люминесценции достигается при $x = 0,13$ для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $x = 0,06$ для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что в обоих случаях длина волны излучения основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ увеличивается с ростом концентрации марганца. Впервые показано, что частичное замещение ионов цинка магнием (4 мол.%) в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ увеличивает интенсивность зеленой люминесценции в интервале концентраций при $0 < x \leq 0,06$ за счет уменьшения потерь энергии на неосновной переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$.

5. Методами «мягкой» химии и твердофазного синтеза получен твердый раствор

$Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Впервые показано, что синтез $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ посредством золь-гель метода представляет путь, позволяющий получить твердый раствор замещения.

Теоретическая и практическая значимость

В ходе настоящего исследования установлены кристаллохимические закономерности формирования оптических свойств соединений со структурой виллемита при изовалентном замещении катионов цинка в Zn_2SiO_4 ионами марганца и меди. Проведена всесторонняя аттестация образцов, предложены конкретные составы материалов для люминофоров и пигментов пригодных для эксплуатации.

Исследования процесса твердофазного синтеза и люминесцентных свойств силиката цинка, допированного марганцем, позволили выявить составы твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с наиболее высокими значениями интенсивности люминесценции. Эта информация является предпосылкой для рассмотрения регламента синтеза люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$.

Исследование влияния содопирования ионами магния люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ показало принципиальную возможность управления его оптическими свойствами. Показано, что введение оптически неактивного иона магния позволило достичь того же значения интенсивности люминесценции, что и $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, при уменьшенной практически в два раза концентрации марганца. Этот результат также является физико-химическим обоснованием для получения люминофора зеленого свечения на основе виллемита с максимальной интенсивностью свечения при пониженных концентрациях оптически активных ионов.

Цветовые характеристики $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, выявленные в рамках настоящей работы, позволяют говорить о возможности применения данного силиката в керамической промышленности. В частности, этот материал расширяет палитру уже известных силикатных пигментов сине-голубой гаммы.

Методология и методы исследования

Синтез образцов проведен с использованием методов «мягкой» химии и твердофазного метода. Для решения ряда задач были задействованы такие методы исследования, как рентгенофазовый, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, растровая электронная микроскопия, ИК-Фурье

спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, УФ-спектроскопия, фотолуминесцентная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Получение твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ твердофазным методом и методами «мягкой» химии.
2. Влияние температуры конечной термообработки $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ на его цветовые характеристики.
3. Образование промежуточных соединений $ZnMn_2O_4$, $MnSiO_3$ при твердофазном синтезе твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, изменение зарядового состояния и локального окружения ионов марганца в процессе формирования;
4. Зависимость интенсивности люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в твердых растворах $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ с ростом концентрации марганца до $x = 0,13$ и $0,06$, соответственно.
5. Влияние неосновного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ на интенсивность зеленой люминесценции, обусловленной основным переходом ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в твердых растворах $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$.

Достоверность результатов определяется комплексным подходом к выбору методов исследования, совокупностью полученных экспериментальных данных, дополняющих друг друга, использованием современных аттестованных методов исследования и синтеза. Основные результаты исследования представлены на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач исследования, обобщение результатов были проведены совместно с научным руководителем. Подготовка научных докладов и публикаций выполнены в составе коллектива соавторов.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических

функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; 11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Апробация работы

Основные результаты исследования доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в их числе: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019); III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, Россия, 2019); Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» (Ижевск, Россия 2019), 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2020); XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Москва, Россия, 2020); X Всероссийской конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, Россия, 2021); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, Россия 2022).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых изданиях, 2 патента и 11 работ в трудах научных конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 111 страниц, включая 65 рисунков и 14 таблиц.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВИЛЛЕМИТА

(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Структура виллемита

Виллемит — геологическое название ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4), относящегося к силикатным минералам с островной структурой группы фенакита (Be_2SiO_4) [49-51]. Структура Zn_2SiO_4 принадлежит гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}$), с параметрами элементарной ячейки $a = b = 13,948 \text{ \AA}$, $c = 9,315 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [49, 50]. Общий вид кристаллической структуры Zn_2SiO_4 представлен на рисунке 1.1 [41].

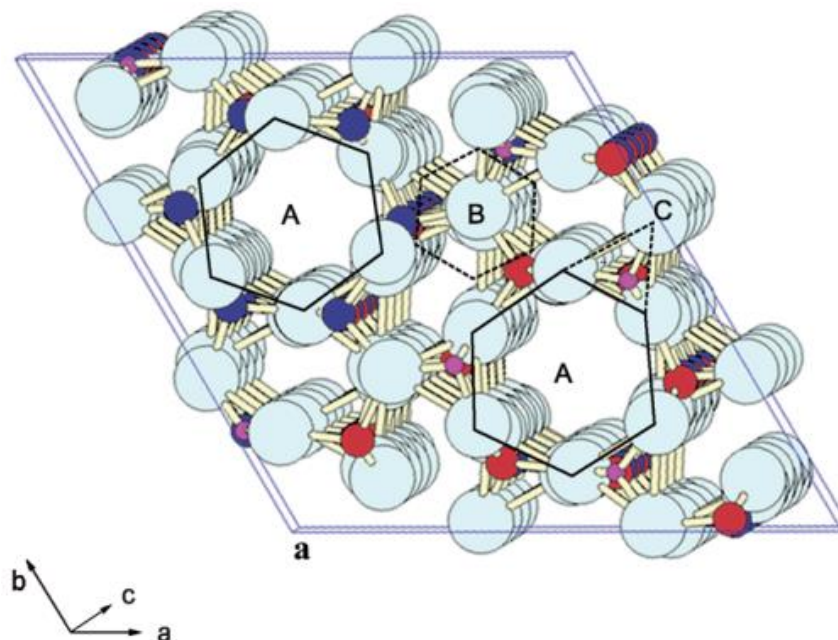


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура Zn_2SiO_4 [41]

В структуре виллемита существуют две кристаллографические позиции $Zn1$ и $Zn2$, в которых атомы цинка координированы четырьмя кислородами, образуя два неэквивалентных тетраэдра $[Zn1O_4]^{6-}$ и $[Zn2O_4]^{6-}$ ($V([Zn1O_4]^{6-}) < V([Zn2O_4]^{6-})$) [3]. Тетраэдр $[SiO_4]^{4-}$ соединен через атомы O с восемью тетраэдрами $[ZnO_4]^{6-}$ (рисунок 1.2a), а каждый тетраэдр $[ZnO_4]^{6-}$ с четырьмя тетраэдрами $[ZnO_4]^{6-}$ и четырьмя $[SiO_4]^{4-}$ (рисунок 1.2b) [3].

Структура виллемита эластична и остается стабильной при термических и химических деформациях за счет изменения длин связей и углов между ними [3, 51].

При таком типе строения открываются возможности для получения твердых растворов на основе матрицы виллемита путем замещения ионов Zn^{2+} катионами-допантами с различным ионным радиусом и зарядовым состоянием [52-81].

Таким образом, особенностями матрицы $\alpha-Zn_2SiO_4$ являются: наличие неэквивалентных катионных позиций $Zn1$ и $Zn2$, и возможности деформации структурных полиэдров при образовании твердых растворов.

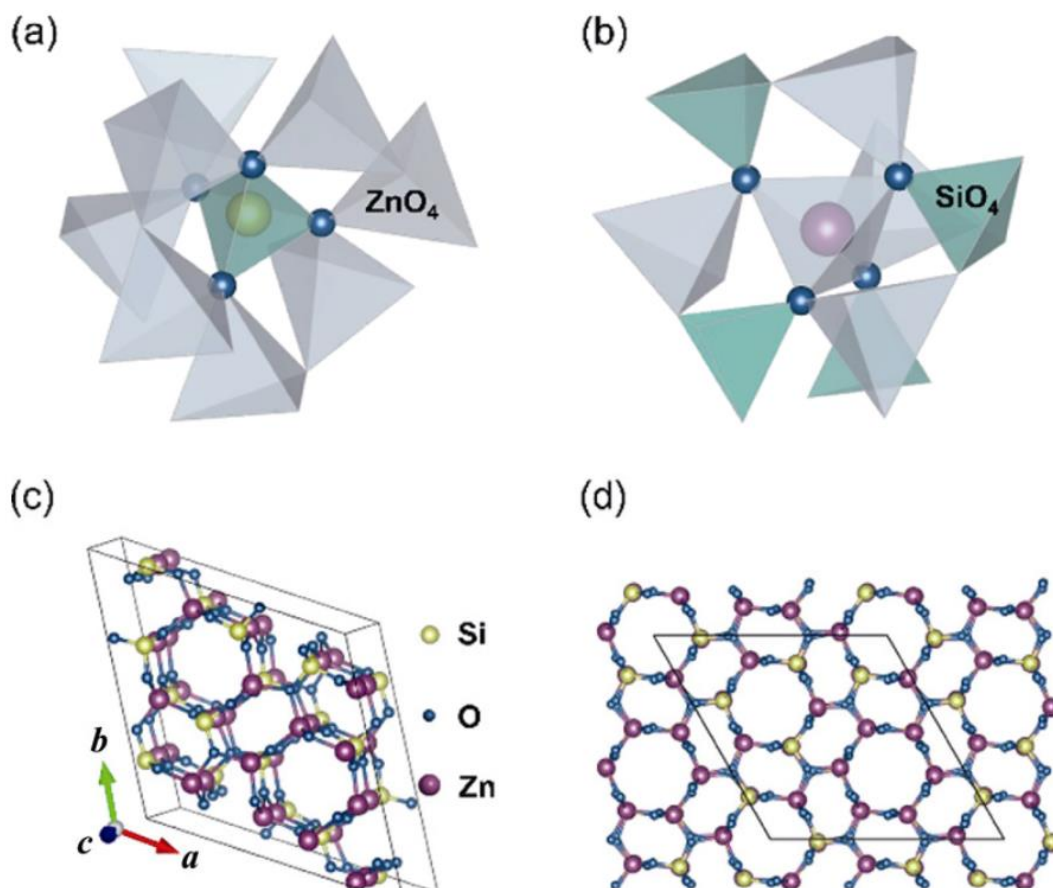


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура Zn_2SiO_4 : взаимное расположение тетраэдров $[ZnO_4]^{6-}$ (a) и $[SiO_4]^{4-}$ (b), трехмерное (c) и туннельное (d) представление структуры [3]

1.2 Оптические свойства Zn_2SiO_4 , допированного d,f -элементами

Ширина запрещенной зоны Zn_2SiO_4 составляет 5,5 эВ [3, 52], что делает его подходящей матрицей для создания люминофоров при допировании редкоземельными или переходными металлами [52-81] (таблица 1.1) и пигментов [23, 40-47] (рисунок 1.3).

Интерес современных исследований направлен на получение твердых растворов различными методами, изучение их структурных особенностей и функциональных свойств.

Таблица 1.1 – Люминесцентные свойства материалов на основе Zn_2SiO_4 , допированного d,f – элементами (M^{n+}) [52-81]

| Цвет эмиссии | M^{n+} | Длины волны эмиссии, нм |
|--------------|-----------|-------------------------|
| Синий | Ti^{4+} | 417-420 |
| | Eu^{2+} | 418-448 |
| | Ce^{3+} | 430 |
| | Hf^{4+} | 471 |
| Зеленый | Mn^{2+} | 518-531 |
| | Tb^{3+} | 542-560 |
| Красный | Eu^{3+} | 610-615 |
| | Fe^{3+} | 680-741 |

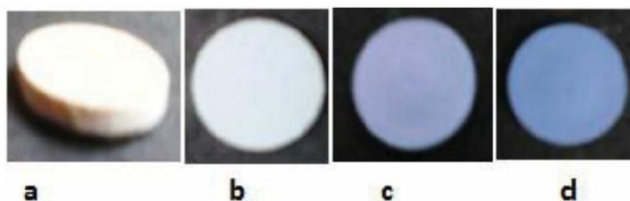


Рисунок 1.3 – Цвет образцов Zn_2SiO_4 (a) и $Zn_{1,95}M_{0,05}SiO_4$ ($M=Cu$ (b), Ni (c), Co (d)), полученных золь-гель методом [23]

1.3 Синтез и формирование цвета медьсодержащих силикатов

Интерес к твердому раствору $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ как к потенциальному материалу для синего пигмента обусловлен его принадлежностью к группе медьсодержащих силикатов, среди которых известные пигменты египетский синий $CaCuSi_4O_{10}$, хань синий $BaCuSi_4O_{10}$, хань фиолетовый $BaCuSi_2O_6$, (рисунок 1.4) [82-93].

Ряд недавних исследований [94-96] показывает, что цветовые характеристики соединений определяются электронным строением ионов меди. Известно, что для ионов Cu^{2+} представление о правильной тетраэдрической симметрии (T_d) локального окружения неприменимо [92, 95, 96]. Локальное понижение симметрии тетраэдра $[CuO_4]^{6-}$, вызванное искажением координационного полиэдра, снимает вырождение электронных d -орбиталей иона Cu^{2+} . Для тетраэдра $[CuO_4]^{6-}$ характерна симметрия

D_{2d} . «Сплюснутый» тетраэдр $[\text{CuO}_4]^{6-}$ (относительно оси C_2) задает систему энергетических уровней, представленную на рисунке 1.5.

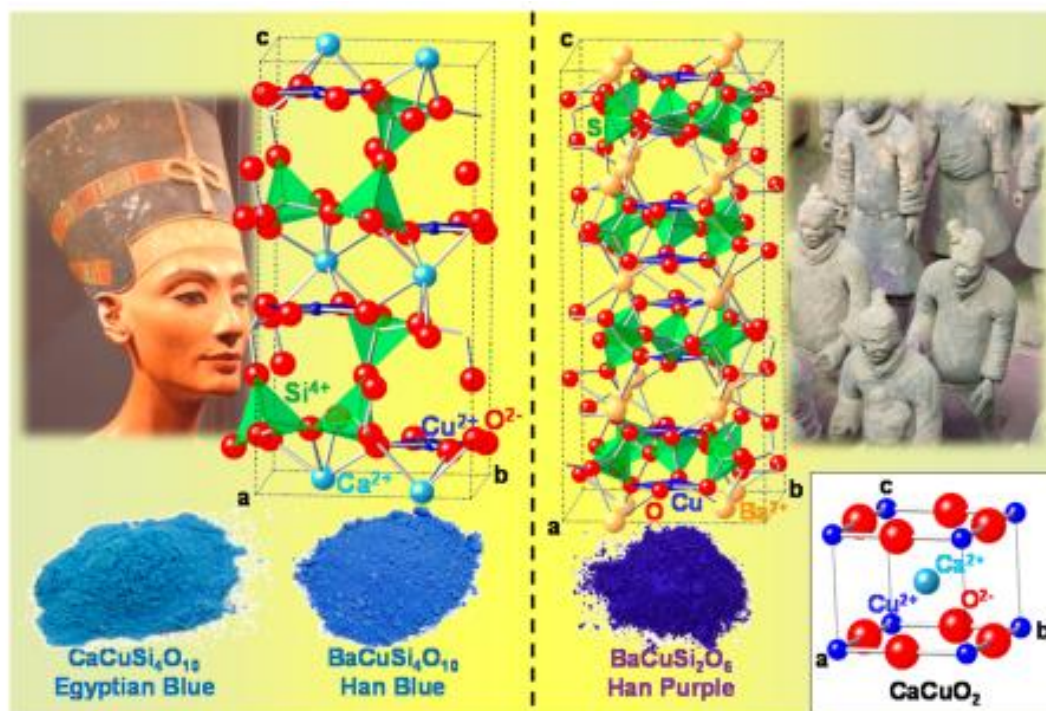


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура и цвет пигментов египетский синий ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), хань синий ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), хань фиолетовый ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) [92]

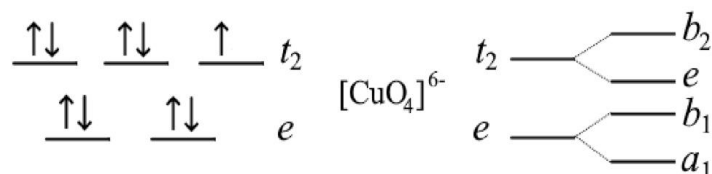


Рисунок 1.5 - Электронное строение правильной и искаженной тетраэдрической конфигурации полиэдра $[\text{CuO}_4]^{6-}$ [95]

Высокая степень искажения полиэдра $[\text{CuO}_4]^{6-}$ накладывает ограничения на идентификацию и отнесение полос поглощения к конкретному энергетическому уровню при анализе спектральных данных. На рисунке 1.6 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, полученные в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. На спектре регистрируются максимумы поглощения в диапазоне 525 – 635 нм, соответствующие электронным переходам ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ и ${}^2E_g \rightarrow {}^2A_{1g}$ в ионе Cu^{2+} . За счет поглощения красной области видимого спектра (500 – 700 нм), пигмент $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ обладает характерной синей окраской [96].

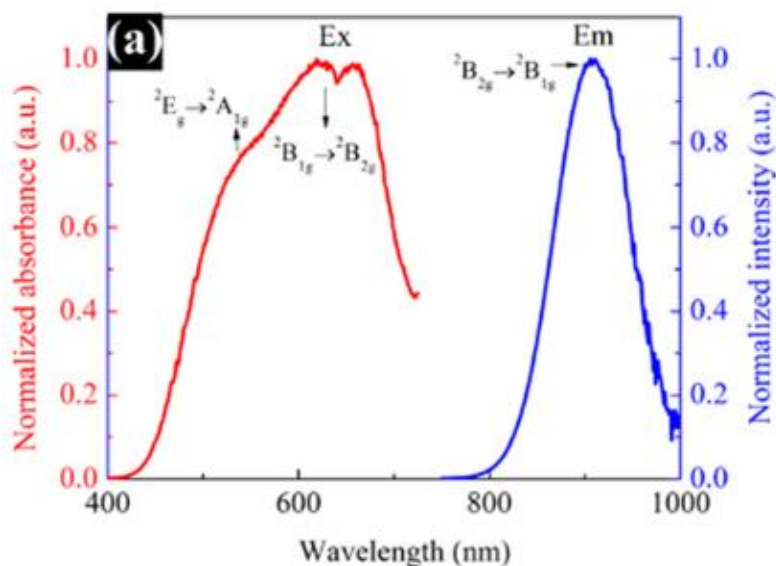


Рисунок 1.6 – Спектры поглощения и фотолюминесценции $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ [96]

Известно [91], что для образования $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ реакционную смесь, выдерживали в течении длительного времени в интервале температур 1000 – 1030°C в потоке воздуха. Нарушение условий синтеза приводили к образованию примеси оксида меди (I) и к изменению окраски соединения.

Создание силикатных пигментов синей гаммы продолжается и в настоящее время, в том числе на основе матрицы виллемита – Zn_2SiO_4 . Твердые растворы замещения $\text{Zn}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{SiO}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) так же, как и $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ имеют окраску синей гаммы [97] (рисунок 1.3). Твердый раствор $\text{Zn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{SiO}_4$ «кобальт спектральный», производится промышленно используемый для подглазурного покрытия фарфора и фаянса [5-7]. Протяженность твердых растворов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$ ограничена составами с $x = 0,25$ и $0,15$, соответственно [7]. В обеих сериях твердых растворов кристаллохимические параметры структуры изменились незначительно, а интенсивность синего цвета увеличивалась по мере возрастания концентрации допантов [5]. Для твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ неизвестны ни протяженность твердого раствора, ни концентрационные зависимости кристаллохимических и оптических свойств. Особого внимания требует обсуждение способа его получения, поскольку термическое поведение исходных соединений меди CuO и CuCl_2 имеет ряд особенностей: CuCl_2 летуч при высоких температурах, а CuO неустойчив. Очевидно, для получения $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ необходимо определить

оптимальные условия твердофазного синтеза. Для того, чтобы исключить образование примесной фазы Cu_2O при высоких температурах, необходимо понизить температуру синтеза. Это позволяют сделать методы "мягкой" химии: золь-гель метод и метод соосаждения. В работе [23] золь-гель синтезом получен состав $\text{Zn}_{1,95}\text{Cu}_{0,05}\text{SiO}_4$ (2,5 мол.%), где в качестве исходных реактивов взяты тетраэтоксисилан (ТЭОС) и соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 мл HCl - катализатор). Спиртовые растворы солей, взятых в стехиометрическом соотношении, добавляли к раствору ТЭОС, затем добавляли 0,2 мл HCl . Полученный раствор непрерывно перемешивали в течение 12 часов при $75-80^\circ\text{C}$ до образования геля. Затем гель сушили при 120°C в течение 12 часов для удаления влаги из образца, после чего полученный прекурсор, отожгли при 1000°C в течение 2 часов. На рисунке 1.7а приведена дифрактограмма исследуемого образца $\text{Zn}_{1,95}\text{Cu}_{0,05}\text{SiO}_4$ (2,5 мол.%). По данным рентгеновской дифракции образец однофазен. Анализ спектра поглощения образца $\text{Zn}_{1,95}\text{Cu}_{0,05}\text{SiO}_4$ (2,5 мол.%) показал наличие двух пиков поглощения при 426 и 778 нм, соответствующие электронным переходам ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ иона Cu^{2+} в тетраэдрической координации. Однако, наряду с основными максимумами поглощения дополнительно присутствовал пик в районе 400 нм, соответствующий иону Cu^+ (рисунок 1.7б) [23]. Этот факт означает, что в однофазном образце одновременно присутствуют ионы Cu^{2+} и Cu^+ .

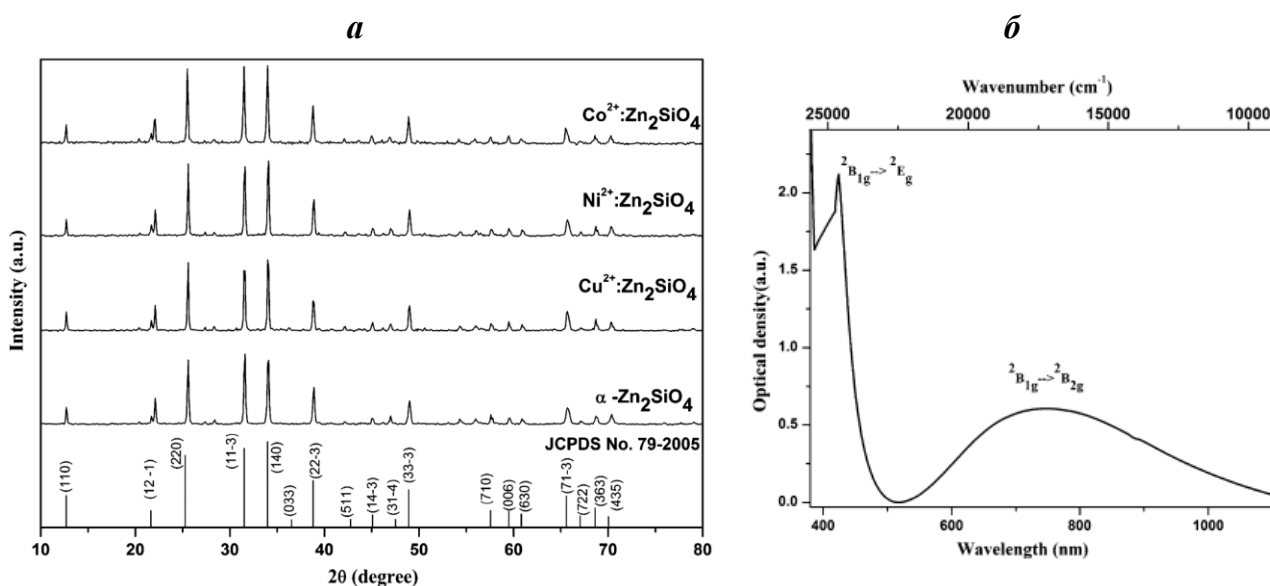


Рисунок 1.7 – Дифрактограммы (а) Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{M}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) и спектр поглощения (б) образца $\text{Zn}_{1,95}\text{Cu}_{0,05}\text{SiO}_4$ (2,5 мол.%) [23]

Таким образом, согласно литературным данным, можно сделать следующие обобщения:

1. твердый раствор $Zn_{2-x}Cu_{2x}SiO_4$ имеет синюю окраску;
2. однофазные образцы могут быть получены золь-гель методом при 1000°C ;
3. установлено, что в структуре однофазного образца $Zn_{1,95}Cu_{0,05}SiO_4$ присутствуют ионы меди в степенях окисления +2 и +1.

Перспектива исследований состоит в следующем:

1. исследовать процесс фазообразования твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при твердофазном синтезе и синтезе методами «мягкой химии»; отработать режим получения однофазных образцов;
2. установить изоморфную емкость твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ и концентрационную зависимость параметров его элементарной ячейки;
3. установить зарядовое состояние меди в однофазных образцах твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при различных температурах финального отжига;
4. оценить концентрационную зависимость цвета образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.

1.4 Синтез, кристаллохимические и люминесцентные свойства $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$

После обнаружения зеленого свечения у минерала виллемита, вызванного примесью марганца, $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ стали синтезировать для производства телевизоров, люминесцентных ламп, осциллографов [98]. В настоящее время этот кристаллофосфор, представляющий собой твердый раствор замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, востребован при создании дисплеев и плазменных панелей.

Основные направления исследований твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ сосредоточены на установлении особенностей синтеза, на определении изоморфной емкости и характера твердого раствора, установлении закономерностей формирования люминесцентных свойств [25-32, 99-106].

Известно, что твердофазный синтез обладает рядом преимуществ: он отличается простотой технологических операций, возможностью получения большого количества конечного продукта. Этот метод позволяет получить хорошо

окристаллизованные порошки с микронными размерами зерен, оптимальными для создания эффективных люминофоров [14, 107, 108]. Однако, механизм и последовательность фазообразования этого широко используемого метода синтеза не исследованы, хотя известно, что в процессе термоактивации реакционных смесей образуются различные промежуточные соединения марганца [26]. Данные о протяженности твердого раствора в литературе разноречивы. Теоретический расчет показал [103], что термодинамическая устойчивость твердого раствора должна возрастать до $x \leq 0,5$. Экспериментальные попытки установить область гомогенности $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ предпринимались в работах [28, 109-112], где были описаны твердые растворы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, ограниченные составами $Zn_{1,5}Mn_{0,5}SiO_4$ ($x = 0,25$) [110, 111], $Zn_{1,25}Mn_{0,75}SiO_4$ ($x = 0,375$) [28] и $ZnMnSiO_4$ ($x = 0,5$) [112]. Таким образом, область гомогенности твердого раствора требует уточнения.

Также дискутируется концентрация марганца в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, соответствующая максимальной интенсивности свечения. В обзоре [107] отмечено, что интенсивность свечения люминофора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ максимальна при $x \approx 0,02-0,03$. В ряде экспериментальных работ показано, что рост интенсивности свечения происходит при увеличении доли марганца до $x = 0,04$ [113, 114], $x = 0,05$ [111], $x = 0,06$ [112], $x = 0,09$ [105, 107], $x = 0,100-0,125$ [115, 116].

Люминесценция Mn^{2+} характеризуется зеленым свечением электронного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, максимум которого находится в диапазоне длин волн при 510-550 нм [52]. Свободный ион Mn^{2+} в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^5$, следовательно, на внешней электронной d оболочке находятся пять неспаренных электронов, величина суммарного спина $S = 5/2$, а орбитального момента $L = 0$. В тетраэдрическом поле орбитальное вырождение термина 4G снимается полностью из-за низкой симметрии кристаллического окружения [52, 95].

Ионы Mn^{2+} имеют выраженную структуру спектра возбуждения: в низкоэнергетической области присутствуют полосы, соответствующие переходам ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$ при 421 нм, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ при 435 нм и ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ при 480 нм. В высокоэнергетической области расположены две полосы при 355 и 380 нм, относящиеся к переходам ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ и ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4D)$ (рисунок 1.8)

[52, 117]. Наиболее значимыми являются частично разрешенные по спину и по четности электронные переходы ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ и ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow A_1({}^6S)$ [117, 118].

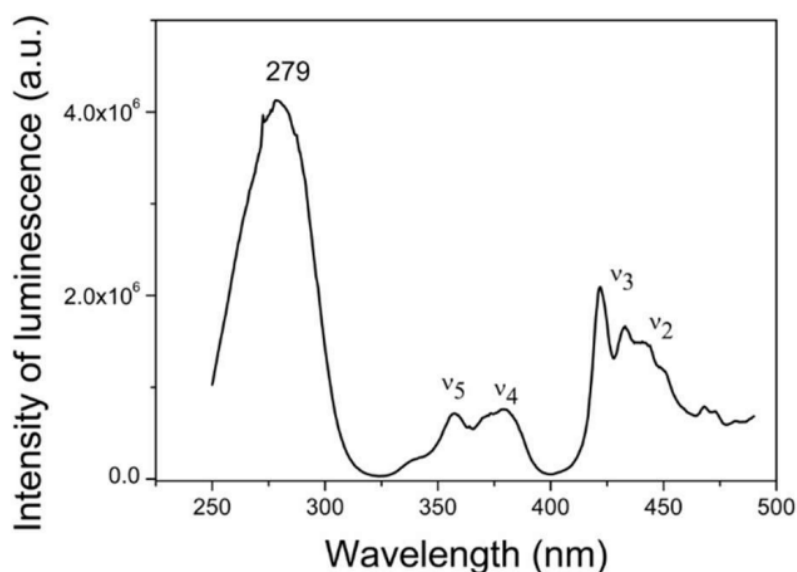


Рисунок 1.8 – Спектры поглощения Zn₂SiO₄: Mn²⁺ [118]

В работах [52, 118] показано, что на положение максимума люминесценции влияет сила кристаллического поля лигандов. С увеличением силы кристаллического поля полосы возбуждения и люминесценции смещаются в длинноволновую область. Поэтому в люминофорах, где присутствует ион Mn²⁺ в тетраэдрическом окружении, возможно изменение цвета излучения в широком интервале длин волн. В таблице 1.2 представлены диапазоны длины волны излучения [MnO₄]⁶⁻ в различных матрицах [52].

Таблица 1.2 – Диапазон длины волны излучения Mn²⁺ в различных матрицах [52]

| Матрица | Длина волны эмиссии, нм |
|------------------------------------|-------------------------|
| CdSiO ₃ | 550-720 |
| KMgBO ₃ | 600-700 |
| MgAl ₂ O ₄ | 500-560 |
| Na ₂ MgGeO ₄ | 500-550 |
| Zn ₂ SiO ₄ | 513-530 |

Замечено, что в некоторых матрицах ионы марганца присутствуют в степенях окисления +2 и +3 [106, 119-122]. Ион Mn³⁺ имеет электронную структуру [Ar]3d⁴ и

характеризуется наличием в видимой области спектра (при 400 – 580 нм) широкой полосы поглощения ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$, формирующей окраску соединения [38]. Так как ион Mn^{3+} не люминесцирует, то его присутствие отрицательно влияет на интенсивность люминесценции.

В работе [123] были исследованы люминесцентные свойства $Zn_{1,995}Mn_{0,005}SiO_4$. На рисунке 1.9 представлены спектры люминесценции образца $Zn_{1,995}Mn_{0,005}SiO_4$ при температурах 27, -196 и -269°C. Максимум модельного спектра при комнатной температуре соответствовал длине волны 523 нм. При -269°C на эмиссионном спектре присутствовали два острых пика (*A* и *B*) при 2,455 эВ (504,6 нм) и 2,404 эВ (515,3 нм), соответственно. Полосы *A* и *B* были отнесены к переходу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в ионах Mn^{2+} , занимающих две неэквивалентные позиции *Zn1* и *Zn2* в структуре виллемита.

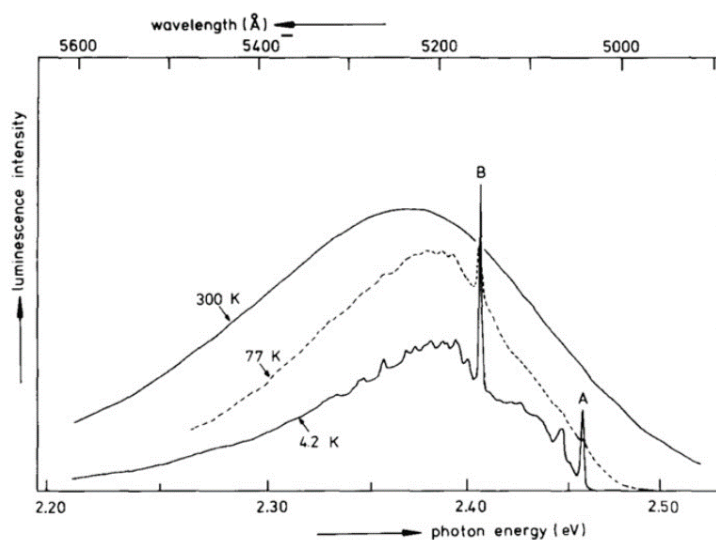


Рисунок 1.9 – Спектры люминесценции образца $Zn_{1,995}Mn_{0,005}SiO_4$ при температурах 27, -196 и -269°C [123]

Авторы смоделировали спектры излучения образца $Zn_{1,995}Mn_{0,005}SiO_4$ при температурах 27, -196 и -269°C (рисунок 1.10) и распределении марганца по позициям *Zn1* и *Zn2* в соотношении 1 : 2. Максимум модельного спектра при комнатной температуре соответствовал длине волны 516 нм. На модельном спектре люминесценции при -269°C присутствовали два пика излучения при 2,490 и 2,525 эВ, соответствующие *Mn/Zn1* и *Mn/Zn2* (рисунок 1.10). Экспериментальные и теоретические значения энергии эмиссии двух центров свечения *Mn/Zn1* и *Mn/Zn2*

близки в пределах систематической погрешности 0,1 эВ. Диаграмма энергетических состояний $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$ в структуре виллемита при комнатной температуре, рассчитанная на основе полученных данных представлена на рисунке 1.11.

Исходя из схемы электронного расщепления, представленного на рисунке 1.11 в спектре поглощения люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ должен присутствовать набор двойных линий расщепления Mn^{2+} , обусловленный различной степенью искажения тетраэдров $[Mn1O_4]^{6-}$ и $[Mn2O_4]^{6-}$. Наличие двух центров свечения дополнительно усложняет процесс интерпретации экспериментальных данных.

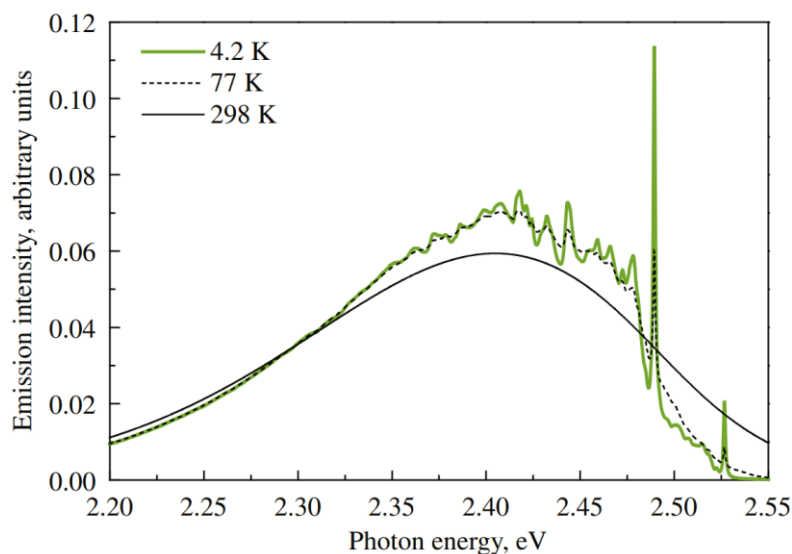


Рисунок 1.10 – Рассчитанные спектры люминесценции образца $Zn_{1,995}Mn_{0,005}SiO_4$ при температурах 27, -196 и -269°C [123]

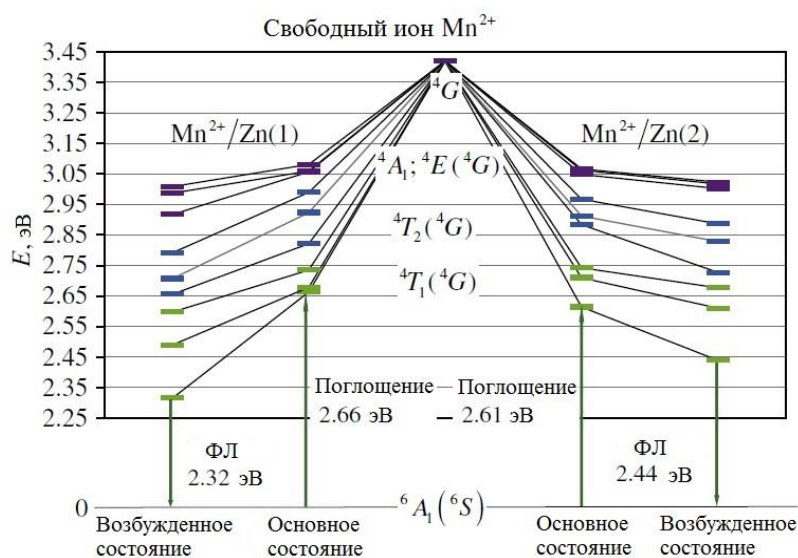


Рисунок 1.11 – Диаграмма электронных переходов в люминофоре $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ [123]

Энергии электронных переходов могут быть определены по положению максимумов на спектре поглощения и рассчитаны с учетом диаграммы Танабе-Сугано [38, 118].

Известно, что уменьшение интенсивности люминесценции в однофазных люминофорах может быть обусловлено потерей части ионов-активаторов, которая может происходить как за счет их кластеризации, так и за счет перехода в другое зарядовое состояние [95, 122, 124]. В ряде работ [106, 122, 124] упомянуто о возможности окисления иона-активатора Mn^{2+} . Использование инертной атмосферы, или вспомогательного вещества-восстановителя для сохранения марганца двухвалентным при твердофазном синтезе люминофора описано в работах [105, 125-127]. Авторы [112] провели исследование, сравнивая люминесценцию одних и тех же составов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (4 и 6 мол.%), синтезированных на воздухе и в инертной атмосфере в присутствии восстановителя. На рисунке 1.12 представлены спектры люминесценции образцов $x = 0,04$ и $0,06$ при длине волны возбуждения 200 нм. Авторами установлено, что интенсивность люминесценции образцов, полученных на воздухе, для одного и того же состава меньше люминесценции образцов, синтезированных в восстановительной атмосфере. При этом ни в одной из упомянутых работ наличие окисленных ионов Mn^{3+} установлено не было.

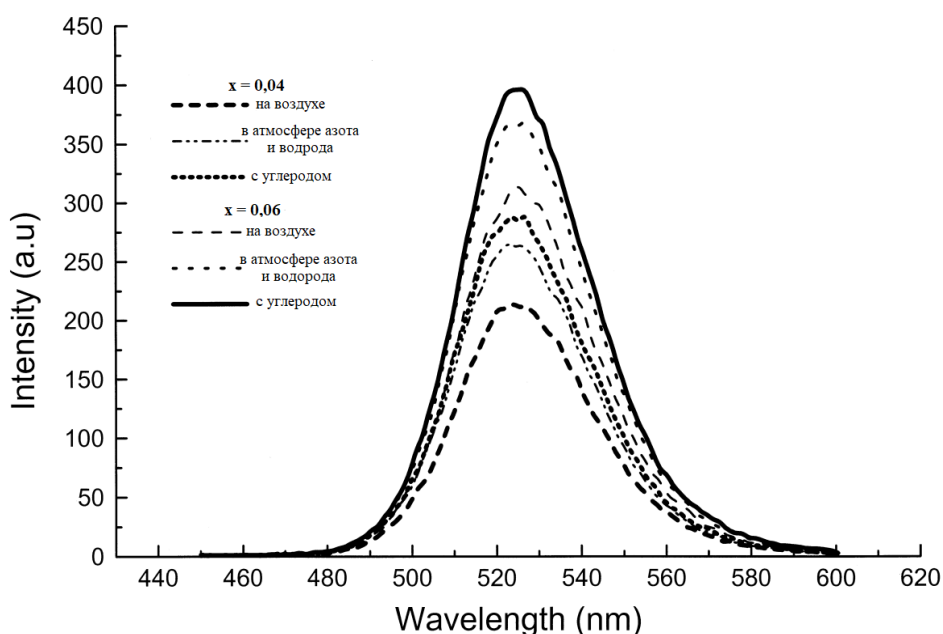


Рисунок 1.12 – Спектры люминесценции образцов $x = 0,04$ и $0,06$ при длине волны возбуждения 200 нм [112]

Ряд систематических исследований [128-134] показывает результативность введения в состав матрицы оптически неактивного содопанта, предсказанную в работе [135]. На рисунке 1.13 представлены спектры эмиссии люминофоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{X}^{2+}$ ($\text{X}=\text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) после отжига при 1000°C на воздухе в течение 1 часа при возбуждении излучением с длиной волны 254 нм. Введение оптически неактивных ионов-содопантов $\text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ способствовало увеличению интенсивности люминесценции основного перехода ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$, однако причины такого эффекта на сегодняшний день не установлены [128].

Выявление закономерностей формирования кристаллохимических и оптических свойств наиболее информативно при содопировании ионами магния, которые оптически неактивны и близки по ионному радиусу ионам цинка ($r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$ [48]).

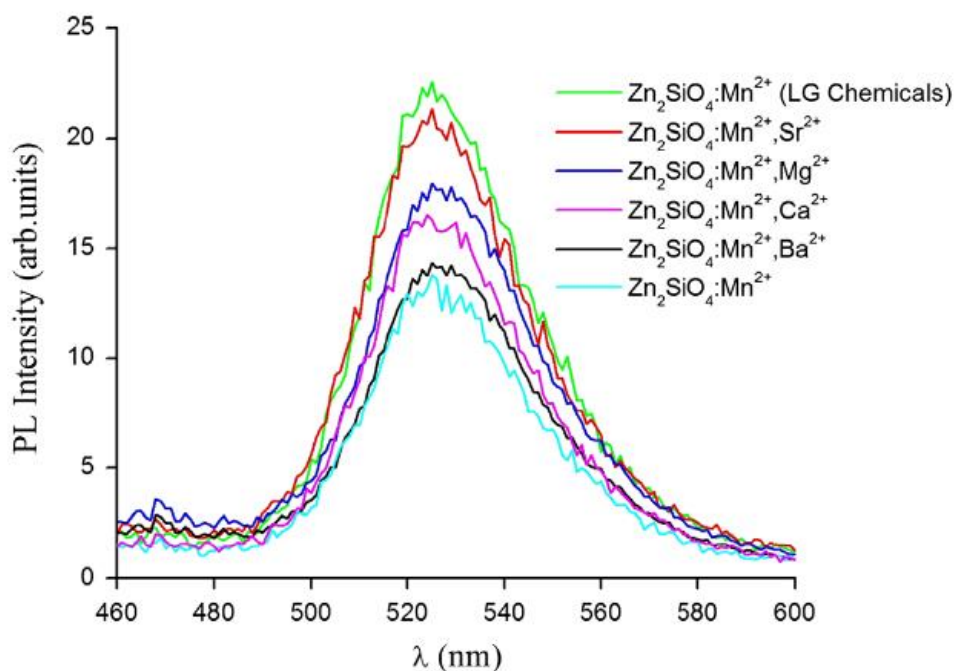


Рисунок 1.13 – Спектры эмиссии люминофоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{X}^{2+}$ ($\text{X}=\text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) после отжига при 1000°C на воздухе в течение 1 часа при $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ нм}$ [135]

Влияние содопанта-магния на люминесцентные свойства $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ рассматривалось как на отдельных образцах, так и на твердых растворах [128, 131-133]. Авторы исследовали серию образцов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ для выявления состава с максимальной интенсивностью люминесценции. Максимум люминесценции

соответствовал составу $Zn_{1,92}Mn_{0,08}SiO_4$. Затем были синтезированы твердый раствор $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ с содержанием магния 4 мол.%. Сопоставительный анализ интенсивности люминесценции $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ показал, что при $x = 0,04$ марганца интенсивность содопированного образца превышала таковую по сравнению с монодопированным силикатом цинка [132, 133].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что:

1. в литературе отсутствует кристаллохимическая информация о процедуре твердофазного синтеза, последовательности фазообразования и протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$;
2. существует возможность окисления части ионов марганца в твердом растворе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$;
3. сведения о составе твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, соответствующего максимальной интенсивности люминесценции, разноречивы;
4. корреляция между кристаллохимическими и люминесцентными свойствами $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ не установлена;
5. введение 4 мол.% оптически неактивных ионов Mg^{2+} в позиции цинка в кристаллофосфоре $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ увеличивает интенсивность зеленого свечения.

Перспектива исследований состоит в следующем:

1. исследовать процесс фазообразования при твердофазном синтезе и установить протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$;
2. установить корреляцию концентрационных зависимостей кристаллохимических параметров и интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$;
3. определить зарядовое состояние марганца в однофазных образцах твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$;
4. выявить роль содопанта Mg и предложить механизм усиления люминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$.

1.5 Постановка задач исследования

Проведенный анализ литературных данных показал, что благодаря особенностям структуры виллемита при допировании ионами-хромофорами и

активаторами люминесценции могут быть получены протяженные твердые растворы. В силу этого была определена область задач настоящей работы как всестороннее систематическое исследование твердых растворов $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$, где $M = Cu, Mn$. Характерной особенностью исследуемых твердых растворов является способность ионов марганца и меди изменять степень окисления ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$), не выполнявшееся ранее.

Основное внимание в работе необходимо сфокусировать на выявлении кристаллохимической обусловленности оптических свойств $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$, ($M=Cu, Mn$). Не менее важной задачей является исследование процессов, происходящих при синтезе этих твердых растворов, поскольку последовательность их фазообразования представляет собой сложный еще не изученный термоактивированный процесс с участием соединений, содержащих разнозарядные ионы марганца или меди.

На основе анализа научной литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является установление структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, со структурой виллемита.

Поставленная цель может быть достигнута решением следующих задач:

1. исследовать последовательность фазообразования твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ в процессе термоактивации смеси оксидов Mn_2O_3, ZnO, SiO_2 ;
2. определить концентрационные зависимости кристаллохимических параметров $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и зарядового состояния ионов марганца;
3. получить концентрационные зависимости интенсивности люминесценции и соотнести их с кристаллохимическими особенностями твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$;
4. исследовать процесс фазообразования твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при различных методах синтеза, отработать температурный режим получения однофазных образцов, определить кристаллохимические характеристики твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исходных реактивов, методик синтеза твердых растворов

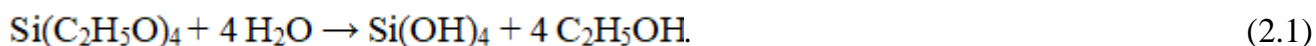


Золь-гель синтез $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x=0; 0,05; 0,075; 0,10$). В качестве исходных веществ для синтеза золь-гель методом использовали $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (ТЭОС). Характеристики исходных веществ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных веществ

| Название вещества | Формула | Квалификация |
|--------------------------|--|--------------|
| Дигидрат ацетата цинка | $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | х. ч. |
| Гидрат ацетата меди (II) | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | х. ч. |
| Тетраэтоксисилан | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ | ч. д. а. |

На первом этапе дигидрат ацетата цинка, гидрат ацетата меди (II) переводили в раствор с использованием этилового спирта. На втором этапе был проведен гидролиз стехиометрического количества $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ в течение 30 минут при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 1 : 1$ по реакции (2.1):



На третьем этапе в течение 2 часов при постоянном перемешивании и температуре 65°C проходил процесс гелеобразования. Наличие в системе растворов солей металлов в этиловом спирте приводило к замедлению реакции поликонденсации, и, следовательно, к более равномерному распределению катионов в образующемся геле. Полученный гель был отожжен ступенчато при $200, 450, 600, 700, 800$ и 1000°C в течение 30 минут на каждой стадии. Схема золь-гель синтеза $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$, приведена рисунке 2.1.

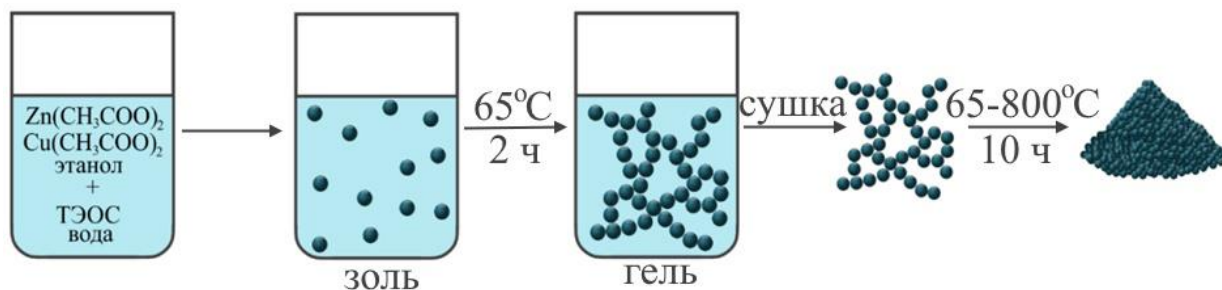


Рисунок 2.1 – Схема золь-гель синтеза $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$

Метод соосаждения для получения образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$. Для синтеза образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ методом соосаждения в качестве исходных реактивов использовали $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), $Cu(HCOO)_2$ (ч.) и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (ч.). Водные растворы ацетата цинка и формиата меди, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении (*раствор 1*) по каплям, добавляли в водный раствор метасиликата натрия (*раствор 2*). Затем, приливая по каплям 1 М раствор NaOH, доводили pH до 10. Перемешивание вели при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение часа. Образовавшийся творожистый осадок отделяли вакуумным фильтрованием и несколько раз промывали на фильтре дистиллированной водой. Затем высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученный образец отжигали при 600, 700, 800°C в течение 30 минут и при 800°C в течение 10 часов. Схема синтеза методом соосаждения приведена на рисунке 2.2.

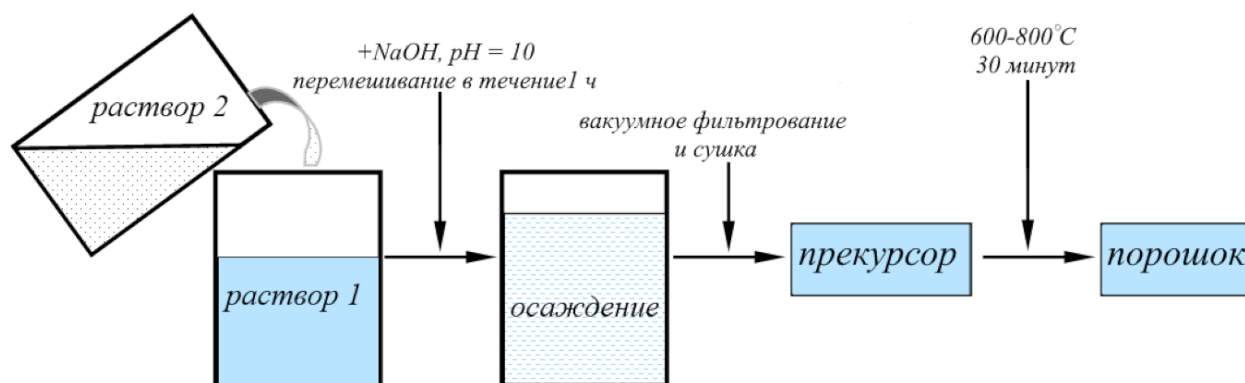
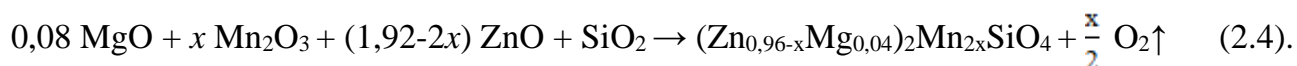


Рисунок 2.2 – Схема синтеза методом соосаждения образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$

Твердофазный синтез $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ($x=0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,09$), $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x=0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,13; 0,15; 0,18; 0,20; 0,23; 0,25; 0,28; 0,30$), $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ($x=0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,13; 0,15; 0,20$). В качестве исходных веществ для твердофазного метода синтеза использовали ZnO, SiO₂, MgO, CuO и Mn₂O₃. Характеристики исходных веществ приведены в таблице 2.2. Все навески были взяты в стехиометрических количествах по реакциям (2.2-2.4):





Твердофазный синтез проводили из стехиометрической смеси исходных оксидов, которую гомогенизировали перетирианием в агатовой ступке в среде этанола и отжигали ступенчато. Отжиг исходных смесей оксидов по реакциям (2.2-2.4) проведен по схеме, представленной в таблицах 2.3, 2.4 (режим синтеза твердых растворов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ детально исследован и описан в разделах диссертации 3.1 и 4.1).

Таблица 2.2 – Характеристики исходных веществ, использованных для твердофазного синтеза

| Название вещества | Формула | Квалификация |
|----------------------|--------------------------------|--------------|
| оксид цинка | ZnO | ч. д. а. |
| оксид кремния | SiO ₂ | ч. д. а. |
| оксид магния | MgO | ч. д. а. |
| оксид меди (II) | CuO | ч. д. а. |
| оксид марганца (III) | Mn ₂ O ₃ | ч. д. а. |

Таблица 2.3 – Температура и время отжига исходной шихты для получения твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$

| № | Температура отжига, °C | Время, ч |
|---|------------------------|----------|
| 1 | 900 | 10 |
| 2 | 925 | 10 |
| 3 | 975 | 10 |
| 4 | 1000 | 10 |

Таблица 2.4 – Температура и время отжига исходной шихты для получения твердых растворов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$

| № | Температура отжига, °C | Время, ч |
|---|------------------------|----------|
| 1 | 800 | 10 |
| 2 | 900 | 10 |
| 3 | 1000 | 10 |
| 4 | 1100 | 10 |
| 5 | 1250 | 10 |

2.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции

Съемка дифрактограмм проведена при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ с использованием Cu-K α излучения, в том числе с помощью высокотемпературной приставки УВД-2000. Для аттестации фазового состава синтезированных соединений и расчета параметров их кристаллических решеток проведен рентгенофазовый анализ (РФА).

Уточнение кристаллических структур образцов твердых растворов $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ проведено методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) [136] порошковых рентгеновских дифракционных данных с использованием программы Fullprof Suite и PowderCell 2.4 [137, 138]. В качестве стартовой модели использованы ранее опубликованные данные для α - Zn_2SiO_4 [49]. Идентификация фазового состава полученных соединений проведена с помощью программы STOE WinXPOW и базы данных PDF2 (Powder Diffraction Files, Release 2016, International Center for Diffraction Data, США). Графическое отображение уточненной структуры выполнено в программном пакете VESTA 2.0.

2.3 ИК-Спектроскопия

Инфракрасные спектры поглощения получены на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80 (в качестве стандарта CsI) с использованием приставки MVP-Pro (Harrick) с кристаллом алмаза в диапазоне 400-4000 cm^{-1} . Анализ колебательных спектров выполнен с использованием литературных и справочных данных.

2.4 Микроскопические исследования

Морфология поверхности, карты распределения элементов и результаты энергодисперсионного анализа образцов получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6390. Контроль работы микроскопа, а также изменение рабочих параметров осуществились с использованием программного пакета SEM control program 8.29.

2.5 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГ и ДТА) образцов выполнен на термоанализаторе Setsys Evolution (Setaram). Съёмка проведена в платиновых тиглях в режиме нагрева от 40°C до 1520°C в атмосфере воздуха со скоростями 5°C/мин и 10°C/мин.

2.6 Оптические свойства

Спектры поглощения были сняты на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (Япония), оснащённом приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащён галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Для регистрации применяются два вида детекторов: для измерений в УФ и видимой области используется высокочувствительный фотоэлектронный умножитель ФЭУ типа R928, для измерений в ближней ИК области – охлаждаемое PbS фотосопротивление. Съёмку проведена стандартным методом, в качестве эталона использовали BaSO₄ (99,8 %).

Спектры люминесценции в диапазоне 400–700 нм и времена затухания были получены с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации стоковой люминесценции использовалась импульсная ксеноновая лампа (мощность 75 кВт, длительность импульса составляла 2 мкс, частота импульсов 80 Гц). Все измерения проводились в одинаковых условиях, при комнатной температуре с поправкой на чувствительность спектрометра.

2.7 Методика разложения спектров фотолюминесценции

Спектр люминесценции Zn₂SiO₄:Mn²⁺ содержит линию гауссовой формы (рисунок 2.3а). Для корректной обработки спектроскопических данных проведена деконволюция пика. Для этого ось абсцисс (λ) преобразована в энергию фотона $E=hc/\lambda$, а ось ординат $I(\lambda)$ – в $I(E)dE$ [139]. Далее, используя математический метод подгона с использованием функции Гаусса [22, 123], проведено разложение спектра люминесценции на две гауссианы, соответствующие максимальной энергии фотонов излучательного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ оптически активных ионов Mn²⁺ в

неэквивалентных позициях $Zn2$ и $Zn1$ при $\sim 2,3$ и $2,4$ эВ, соответственно. На рисунке 2.3б представлен спектр люминесценции образца в результате разложения на две гауссианы, где сплошной линией показана интегральная огибающая и гауссовы составляющие 1 и 2, соответствующие люминесценции центров $Mn^{2+}/Zn1$ и $Mn^{2+}/Zn2$.

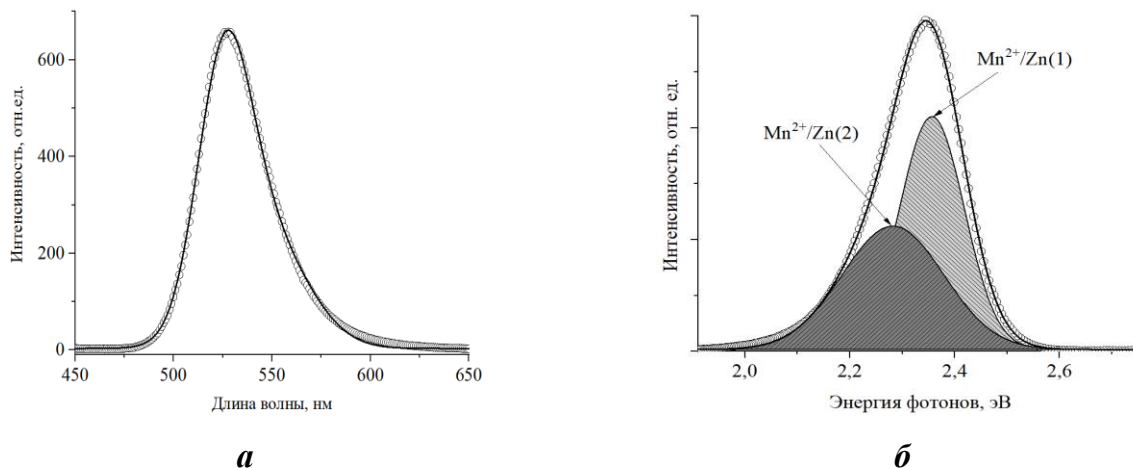


Рисунок 2.3 – Спектр люминесценции $Zn_{1.95}Mn_{0.05}SiO_4$,
где ось y – $I(\lambda)$ (а), $I(E)dE$ (б)

2.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием системы VG Escalab МК II с источником Mg K α - излучения ($h\nu = 1253,6$ эВ). Прибор был откалиброван по энергии связи (E_B) Au 4f $_{7/2}$, равной 84,0 эВ. В качестве реперной линии использовалась линия C1s естественных поверхностных углеводородных загрязнений образцов, к которым не применялось ионное травление, приведенная к энергии связи $E_B = 285$ эВ. Формирование финальной фазы гетеролита после термообработки при 880°C было подтверждено из данных спектров РФЭС для области основных уровней марганца и цинка.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

3.1 Синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

Для получения допированных силикатов цинка в настоящее время используют различные подходы: гидротермальный синтез [140], традиционную керамическую технологию, основанную на твердофазных высокотемпературных взаимодействиях стехиометрических смесей исходных оксидов, нитратов или карбонатов [141, 142], а также золь-гель метод [23, 97]. Синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ золь-гель методом выполняют с использованием хлорида меди (II) в качестве одного из исходных веществ. Однако в этом случае часть ионов меди может быть потеряна вследствие летучести $CuCl_2$ при высоких температурах финального отжига [143]. Кроме того, ионы хлора могут войти в состав соединения, что изменит его физико-химические свойства. В работах [77, 144] описано получение $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ по керамической технологии из соответствующих оксидов, но итоговые образцы, как отмечают авторы, были неоднородными. Это может быть связано с неверно выбранным температурным режимом синтеза, основанным на эмпирическом правиле Таммана, согласно которому температура активного взаимодействия реагентов составляет более 60 % от температуры плавления продукта реакции. Тогда твердофазный синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ необходимо проводить при 1200-1400°C, поскольку Zn_2SiO_4 плавится при 1512°C [145]. Однако этот температурный интервал не подходит для синтеза твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ из-за термической неустойчивости CuO , который при нагревании переходит в Cu_2O . Данные о температуре его разложения разноречивы: в работах [146-148] указано, что оксид меди(II) разлагается при температурах выше 800°C, в работе [149] приведена температура разложения 1026°C. Поскольку выбор температурного режима синтеза однофазных образцов зависит от устойчивости исходных соединений, было исследовано термическое поведение CuO на воздухе.

Основной материал главы изложен в работах:

1. Synthesis of the $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$ pigment via the sol-gel and coprecipitation methods / M. V. Rotermel, R. F. Samigullina, I. V. Ivanova, E. V. Vladimirova, I. V. Baklanova,

T. I. Krasnenko // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V. 100. – P. 404–413.

2. Синтез, кристаллохимические и термические свойства твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита Н. А. Зайцева, И. В. Иванова, Р. Ф. Самигуллина, М. В. Ротермель, Т. И. Красненко // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 3–8.

3. Sol-gel synthesis and crystal chemical properties of the pigment $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$ / R. F. Samigullina, M. V. Rotermel, I. V. Ivanova, T. I. Krasnenko // Chimica Techno Acta. – 2018. – V. 5. – P. 86–91.

3.1.1 Твердофазный синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

Поскольку литературные данные по термической устойчивости оксида меди (II) разнятся, были проведены ДТА и ТГ-исследования исходного CuO при нагревании (рисунок 3.1), что позволило в дальнейшем оценить оптимальную температуру синтеза твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.

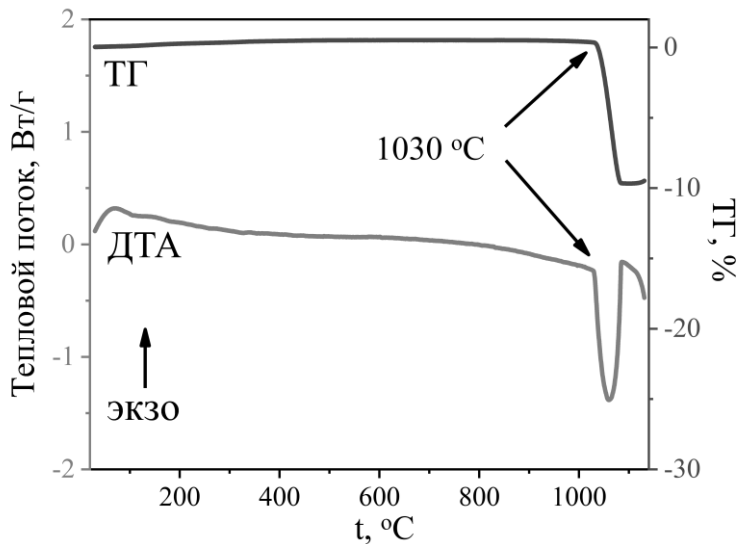


Рисунок 3.1 – Кривые ТГ и ДТА оксида CuO

Согласно полученным данным, при 1030-1060°C наблюдается убыль массы CuO равная 10,06 %, что сопровождается эндотермическим эффектом 21,57 кДж/моль. Можно предположить, что при данной температуре происходит процесс разложения оксида меди (II) по реакции (3.1):



что подтверждается совпадением теоретически рассчитанной убыли массы ($\Delta m = 10,0568 \%$) с экспериментально зафиксированной.

Таким образом, данные термического анализа показывают, что температура отжига стехиометрической смеси исходных оксидов для получения твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ не должна превышать 1030°C , в противном случае в процессе синтеза возможно изменение зарядового состояния меди с +2 на +1. Также стоит отметить, что при более высоких температурах Cu_2O и ZnO образуют эвтектическую смесь, которая плавится при 1082°C [150] (Рисунок 3.2).

Для определения протяженности твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ твердофазным методом были синтезированы составы, с содержанием меди $x = 0$; 0,050; 0,075; 0,090. На рисунке 3.3 представлены дифрактограммы синтезированных образцов твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$. Область существования ограничена составом с $x = 0,075$. Для образца с содержанием допанта $x = 0,090$ фиксируются не только дифракционные максимумы, относящиеся к структуре $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [49, 50], но и рефлексы, соответствующие оксиду меди (II). Дифрактограммы образцов $x = 0$; 0,05; 0,075 соответствуют характерной дифракционной картине, наблюдаемой для α -фазы Zn_2SiO_4 . В таблице 3.1 приведены параметры элементарной ячейки твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ при комнатной температуре, которые остаются практически неизменными с увеличением концентрации меди.

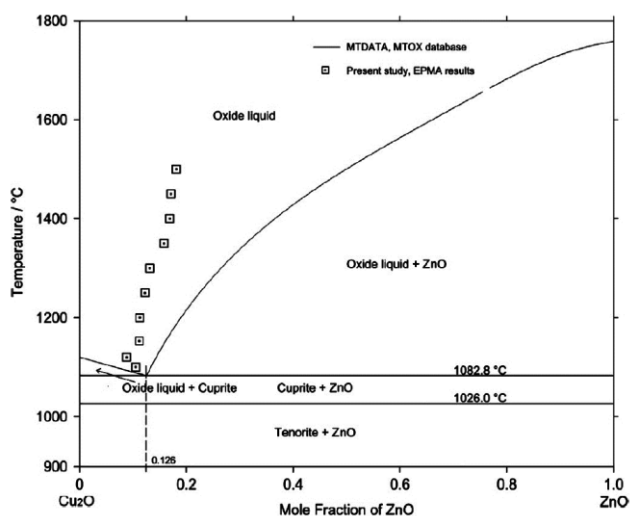


Рисунок 3.2 – Квазибинарное сечение системы Cu–O–ZnO на воздухе, $P(\text{O}_2) = 0,21$ атм [150]

Полученные результаты нашли свое подтверждение в работах, вышедших позднее [141, 142]. Авторами [141] было показано, что составы, полученные твердофазным методом образцы $Zn_{1,8-x}Cu_xSiO_{3,8}$ при температуре отжига 1010°C , где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$, однофазны при $x = 0,1$ (5 мол.%). При $x \geq 0,2$ на дифрактограммах наряду с основной фазой Zn_2SiO_4 присутствовали рефлексы примесных фаз CuO и SiO_2 (рисунок 3.4).

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

| $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ | $x = 0$ | $x = 0,025$ | $x = 0,05$ | $x = 0,075$ |
|-------------------------|----------|-------------|------------|-------------|
| $a, \text{Å}$ | 13,92(8) | 13,92(2) | 13,92(7) | 13,92(8) |
| $c, \text{Å}$ | 9,30(2) | 9,31(3) | 9,30(5) | 9,30(3) |
| $V, \text{Å}^3$ | 1562,(9) | 1563,(3) | 1562,(9) | 1563,(0) |

В работе [142] исследованы составы $x = 0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20$ твердого раствора $Zn_{2-x}Cu_xSiO_4$. Смеси оксидов ZnO , CuO и SiO_2 отжигали при $1050\text{--}1350^\circ\text{C}$. Дифрактограммы исследуемых образцов представлены на рисунке 3.5. Во всех полученных образцах присутствовала фаза Zn_2SiO_4 , однако при $x = 0,16$ (8 мол.%) и $0,20$ (10 мол.%) наряду с основной фазой виллемита присутствовала примесная фаза Cu_2O (рисунок 3.5). Эти данные о протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ согласуются с результатами, представленными в настоящем исследовании, где протяженность твердого раствора не превышает 7,5 мол.% меди.

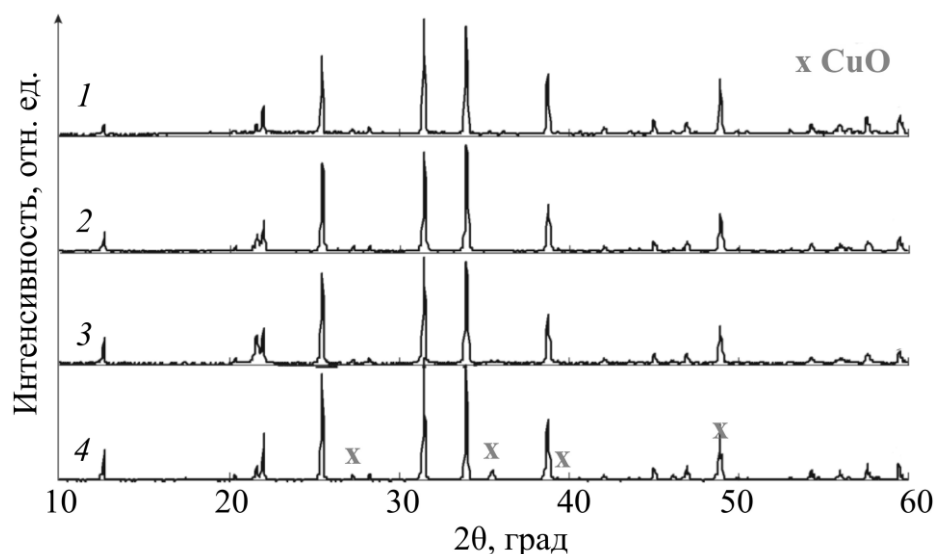


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы синтезированных образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$: $x = 0$ (1); 0,050 (2); 0,075 (3); 0,090 (4)

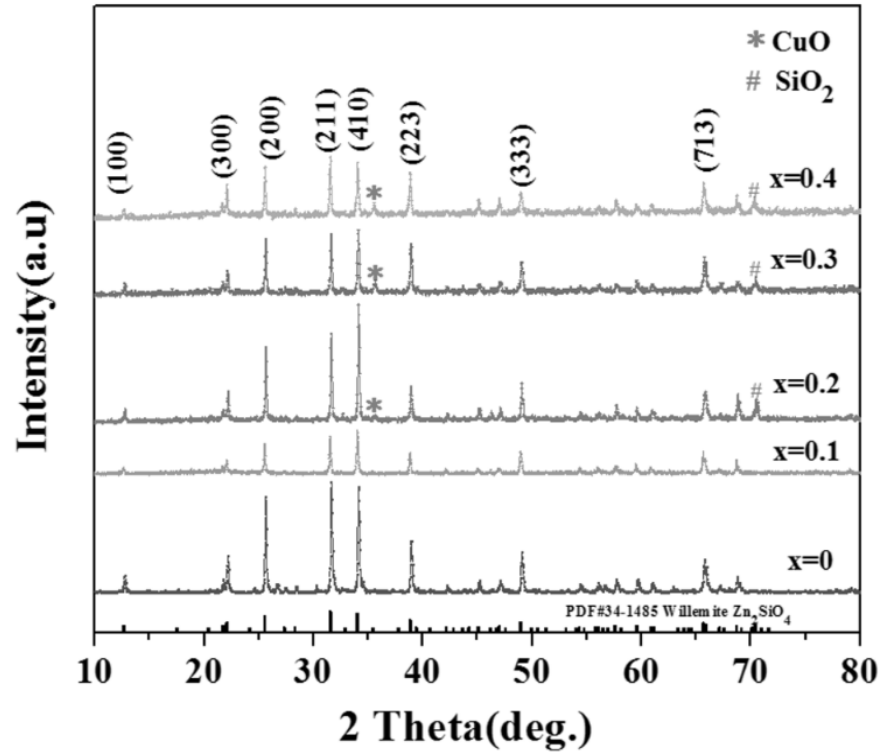


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы $Zn_{1,8-x}Cu_xSiO_{3,8}$, полученные твердофазным методом при температуре отжига 1010°C [141]

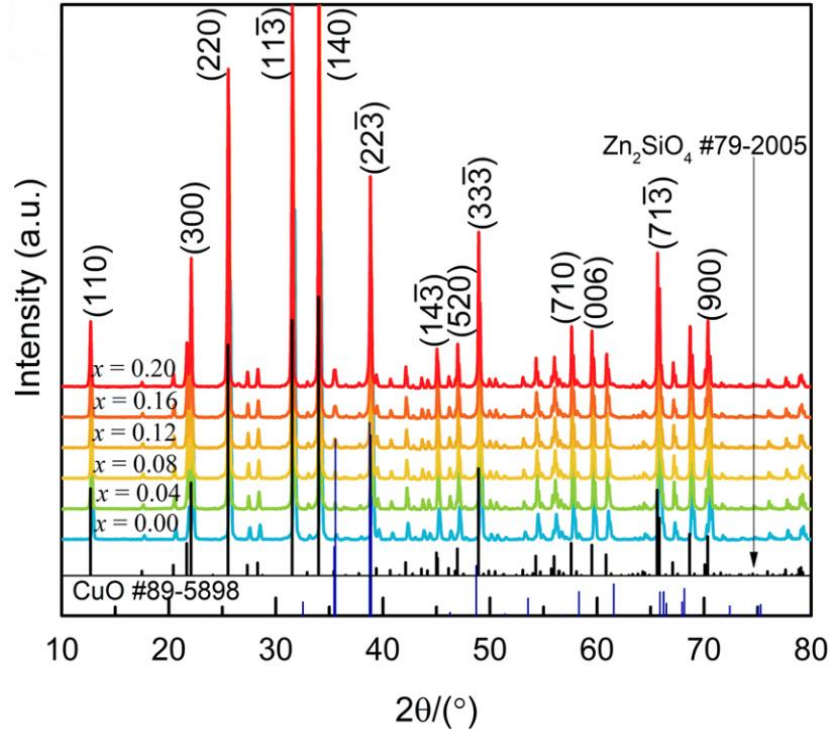


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов твердого раствора $Zn_{2-x}Cu_xSiO_4$, полученных твердофазным методом [142]

На рисунке 3.6 представлена микрофотография образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного твердофазным методом при $1000^\circ C$. Порошок состоит из агломератов округлой формы, размер которых составляет 7-12 мкм.

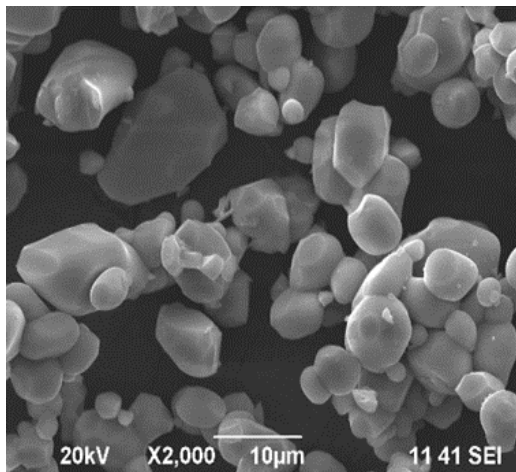


Рисунок 3.6 – Микрофотографии $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного твердофазным методом

3.1.2 Синтез твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ методами «мягкой химии»

Известно, что понизить температуру и уменьшить время синтеза позволяют методы "мягкой" химии [23, 81, 101, 102, 151]. В настоящем исследовании для проверки возможности пролонгации протяженности твердого раствора были использованы методы синтеза золь-гель и соосаждения.

Для изучения механизма процесса фазообразования при этих методах синтеза были проведены ТГ и ДТА-исследования прекурсоров номинального состава $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученных методами золь-гель и соосаждения (рисунок 3.7). На рисунке 3.7а приведены кривые ДТА и ТГ прекурсора $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного золь-гель методом. Потеря массы 2,5 % и 10 % в интервале температур 25 – $150^\circ C$ связана с испарением этилового спирта, уксусной кислоты и с частичным удалением воды. Экзотермические эффекты на кривых ДТА в области 250 – $410^\circ C$ обусловлены протекающими процессами сгорания образующихся органических составляющих и кристаллизацией ZnO [152, 153]. При этом на кривых ТГ фиксируются потери массы (~19 %) образцов. Следует отметить, что в случае $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ при дальнейшем нагревании изменения массы не происходит. При $776^\circ C$ на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект, предположительно обусловленный процессом кристаллизации $\alpha-Zn_2SiO_4$ [2].

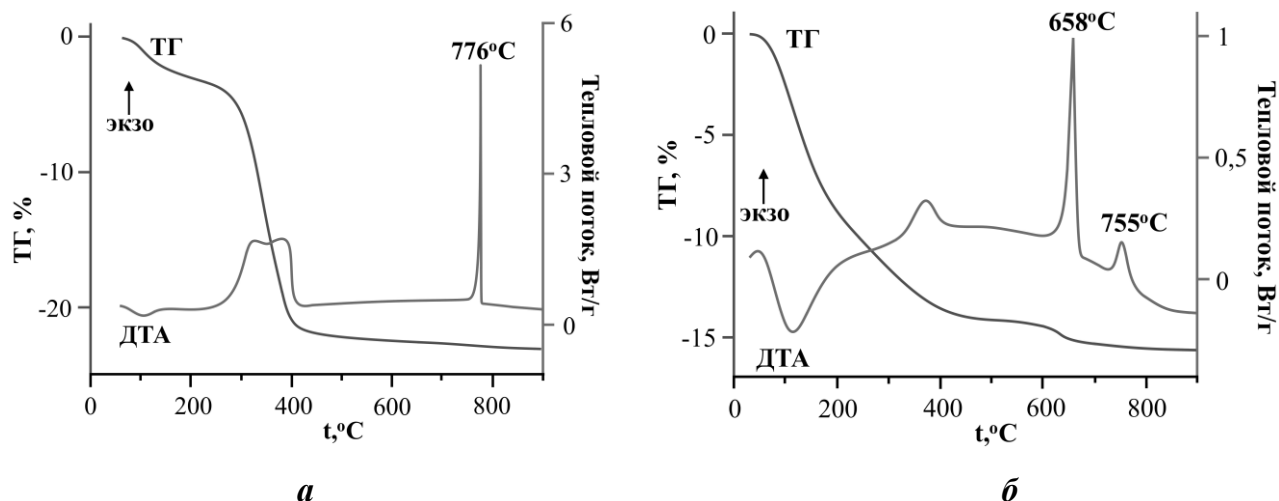


Рисунок 3.7 – Кривые ДТА и ТГ прекурсоров $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученных методами золь-гель (а) и соосаждения (б)

Процесс формирования полиэдрических составляющих кристаллической структуры при термической обработке аморфного прекурсора – геля прослежен путем анализа инфракрасных спектров на примере образца номинального состава $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$. На рисунке 3.8 представлены ИК-спектры образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ после различных температур отжига и времени выдержки. Отнесение полос в ИК-спектрах данного силиката представлено в таблице 3.2.

При 65 и 200°C наблюдаются полосы поглощения Si-O-Si при 1014-1051 cm^{-1} (деформационные колебания), Si-O при 680-684 cm^{-1} (деформационные колебания) и для карбоксильной группы COO- при 1550-1557 cm^{-1} и 1418 cm^{-1} (асимметричные и симметричные колебания) [97, 154-159]. Совместное присутствие мод деформационных колебаний Si-O-Si и Si-OH (924-941 cm^{-1}) свидетельствуют о полимеризации частиц Si-OH, приводящей к формированию трехмерной полимерной сетки $\equiv Si-O-Si \equiv$ [158, 159]. Постепенное исчезновение мод Si-OH и COO- с ростом температуры свидетельствует об удалении органических компонентов золь-гель синтеза. Колебания групп Si-O-Si при 1049-1051 cm^{-1} и Si-O при 685 cm^{-1} исчезают при температурах выше 700°C, что связано с разрушением полимерной сетки $\equiv Si-O-Si \equiv$. При 800°C частота при 457 cm^{-1} относится к асимметричным деформационным колебаниям тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ [159]. Частоты колебаний при 895, 930, 976 cm^{-1} и 860 cm^{-1} соответствуют ассиметричным и симметричным валентным колебаниям

тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [156-158]. Частоты колебаний при 612 см^{-1} и 571 см^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ [156-158]. Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о завершении процесса формирования полиэдрических составляющих структуры виллемита – тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ при 800°C , в которых координационные числа кремния и цинка равны 4, а кристаллизация в момент финальной потери массы образца ведет к формированию $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$.

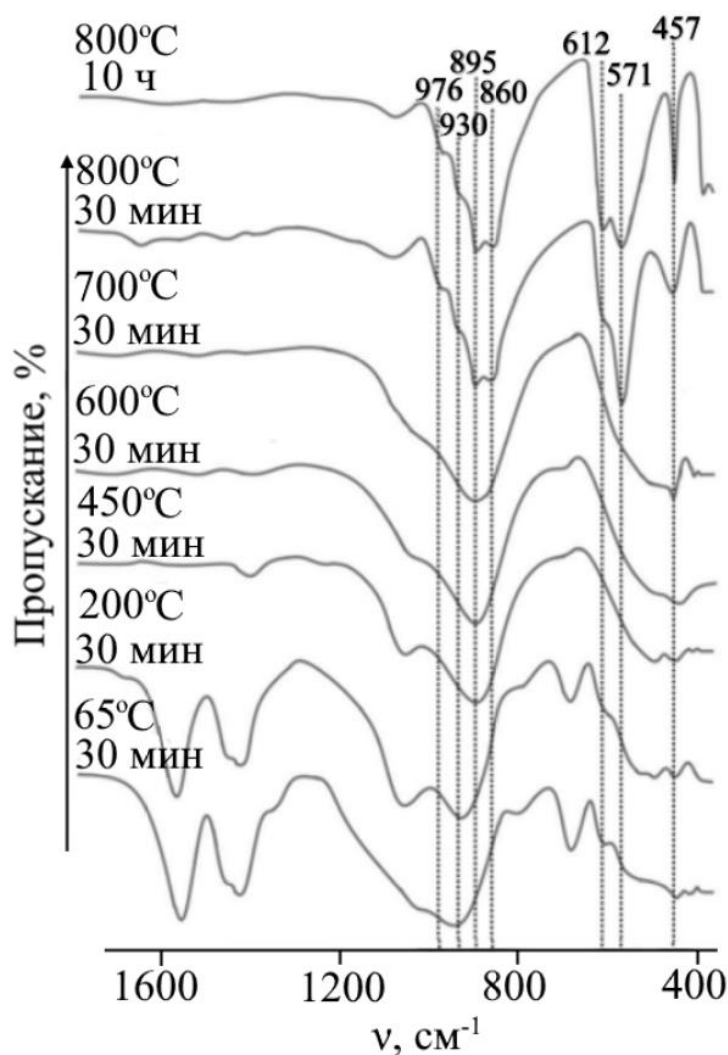


Рисунок 3.8 – ИК-спектры образца $\text{Zn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{SiO}_4$, полученного золь-гель методом и отожженного при различных температурах с различным временем выдержки

Для фазовой идентификации последовательности процессов, протекающих при золь-гель синтезе $\text{Zn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{SiO}_4$ (рисунок 3.7а), были сняты дифрактограммы образцов, отожженных при различных температурах (рисунок 3.9а). Дифрактограммы образца

после отжига при 600°C и 700°C представляют собой гало, на фоне которого фиксируются дифракционные максимумы оксида цинка. Полученные результаты коррелируют с данными ДТА, согласно которым кристаллизация ZnO происходит в области

250-410°C. Непродолжительный отжиг при 800°C способствует формированию фазы α -Zn₂SiO₄ со структурой виллемита. На ряду с основной фазой обнаружены примеси оксидов меди (II) и цинка. Вторичная термическая обработка при 800°C в течение 10 часов привела к получению однофазного образца Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO₄.

Таблица 3.2 – Отнесение полос в ИК-спектрах Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO₄, полученного золь-гель методом

| Частоты колебаний (см ⁻¹) | | | | | | | Структурный фрагмент |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------------------|
| 65°C 30 мин | 200°C 30 мин | 450°C 30 мин | 600°C 30 мин | 700°C 30 мин | 800°C 30 мин | 800°C 10 ч | |
| 448 | 449 | 452 | 440 | | | | Si-O-Si |
| | | | | 457 | 457 | 457 | SiO ₄ |
| | | | | | 571 | 571 | ν_s ZnO ₄ |
| | | | | | 612 | 612 | ν_{as} ZnO ₄ |
| 680 | 684 | 685 | 685 | | | | Si-O |
| 800 | 800 | | | | | | Si-O-Si |
| | | | | | 860 | 860 | ν_s SiO ₄ |
| | | 895 | 895 | 895 | 895 | 895 | ν_{as} SiO ₄ |
| | | | | | 930 | 930 | |
| | | | | | 976 | 976 | |
| 941 | 924 | | | | | | Si-OH |
| 1014 | 1051 | 1049 | 1051 | | | | Si-O-Si |
| | | | | | 1095 | 1095 | Si-O |
| 1418 | 1418 | | | | | | ν_s COO |
| 1550 | 1557 | | | | | | ν_{as} COO |

Для определения предела изоморфной емкости структуры виллемита при использовании золь-гель метода были получены образцы номинального состава Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO₄ ($x = 0,075; 0,100$) (рисунок 3.10).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец при $x = 0,075$ однофазен (рисунок 3.10а), однако, на дифрактограмме при $x = 0,100$ наряду с фазой виллемита присутствуют рефлексы примесных фаз CuO и SiO₂ (рисунок 3.10б). Таким образом,

установлено, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ аналогична установленной при твердофазном синтезе и составляет 7,5 мол.% меди (рисунок 3.3).

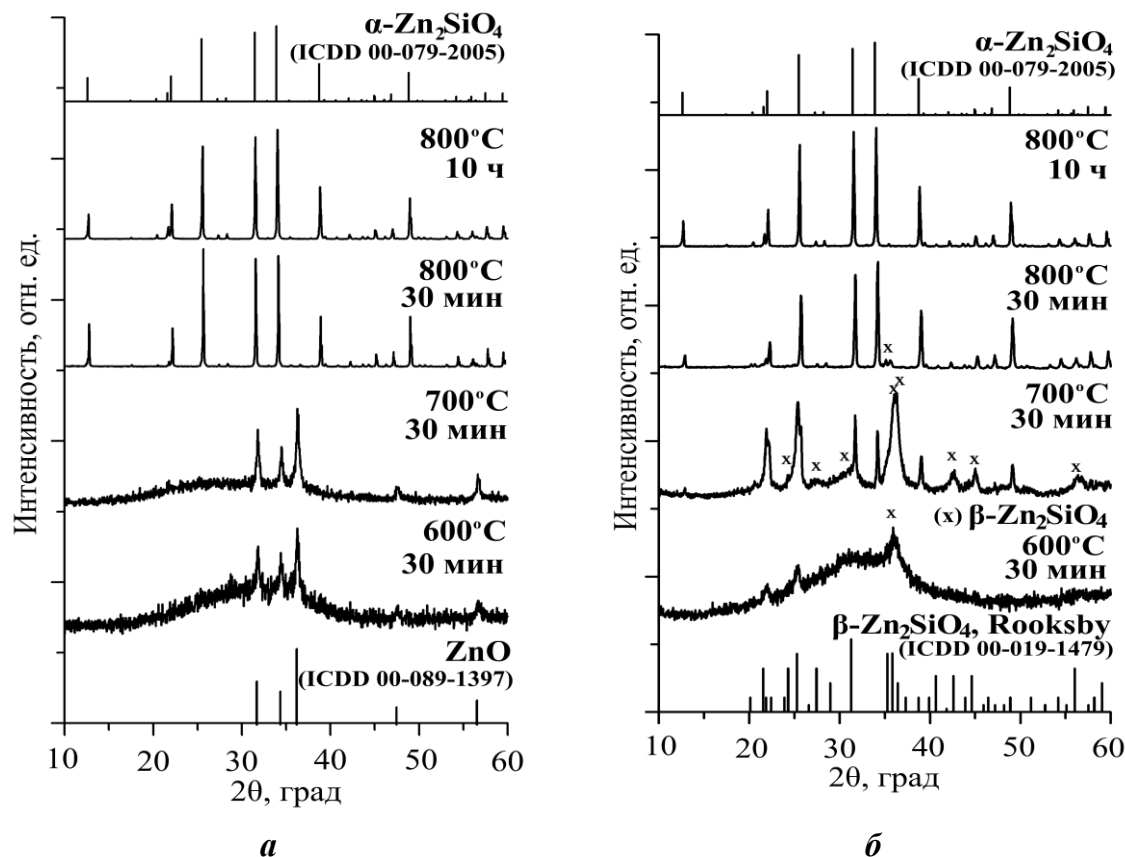


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного методами золь-гель (*a*) и сосаждения (*б*) при различных температурах отжига

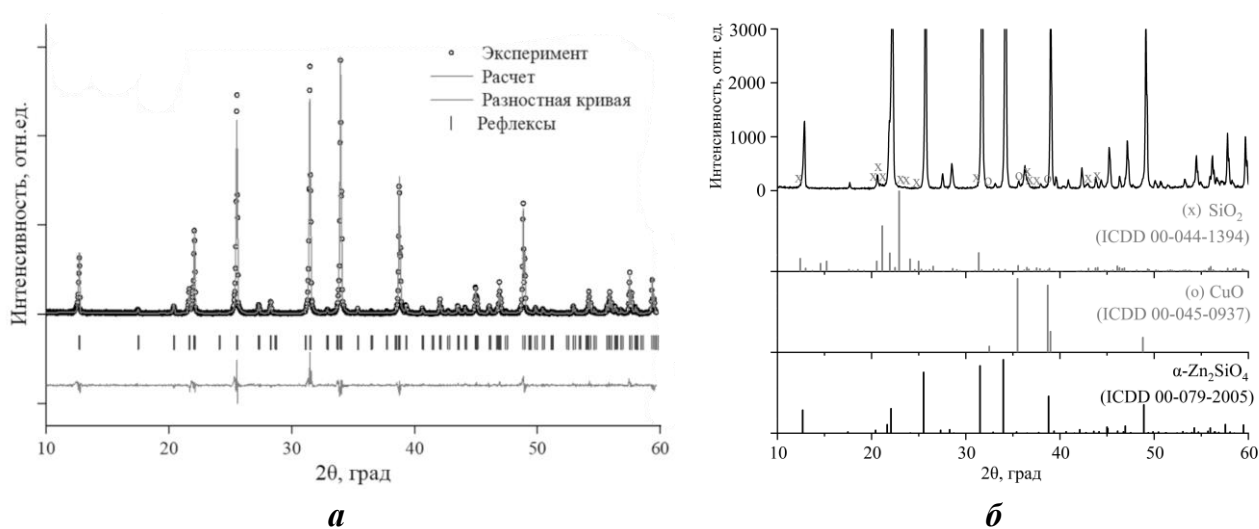


Рисунок 3.10 – Спектры рентгеновской дифракции образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ (*a*) и $Zn_{1,80}Cu_{0,20}SiO_4$ (*б*), синтезированных золь-гель методом

На рисунке 3.7б приведены данные ДТА и ТГ для прекурсора $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного методом соосаждения. Потеря массы порядка 14% обусловлена удалением адсорбционной воды (100 – 120°C) и органических продуктов взаимодействия (250 – 450°C), что сопровождается эндо- и экзоэффектом соответственно. При подъёме температуры выше 600°C наблюдается убыль массы образца на 1,6 %, связанная с потерей молекулярной воды [31]. При температурах 658°C и 755°C на кривой ДТА зафиксированы два четко выраженных экзотермических эффекта. Для идентификации процессов, соответствующих указанным эффектам, были сняты дифрактограммы прекурсора $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, отожженного при 600, 700°C и 800°C в течение 30 минут (рисунок 3.9б). На дифрактограмме образца, полученного методом соосаждения, после термообработки при 600°C присутствуют широкие максимумы, относящиеся к β - и α - модификациям структуры ортосиликата цинка. Дифрактограмма образца, отожженного при 700°C, содержит узкие рефлексы структуры виллемита и более широкие рефлексы метастабильной β -модификации. Последующий нагрев приводит к структурному переходу β -фазы в стабильную α -модификацию [2]. После отжига при 800°C в течение 10 часов на дифрактограмме присутствуют только максимумы, соответствующие фазе со структурой α - Zn_2SiO_4 .

На основе данных ДТА и РФА возможна следующая интерпретация последовательности фазовых превращений прекурсора, полученного методом соосаждения. Она аналогична прослеженному процессу фазообразования Zn_2SiO_4 при дегидратации гемиморфита $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ [2]. Согласно правилу ступеней Оствальда [160], в процессе дегидратации прекурсора номинального состава $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, метастабильная при комнатной температуре фаза β - Zn_2SiO_4 должна кристаллизоваться первой или совместно со стабильной α - Zn_2SiO_4 . В этом случае экзотермический эффект на кривой ДТА при 658°C соответствует совместной кристаллизации двух структурных модификаций ортосиликата цинка: метастабильной при комнатной температуре β - Zn_2SiO_4 и стабильной при данной температуре α - Zn_2SiO_4 (рисунок 3.7б). Второй экзотермический эффект при 755°C на кривой нагревания сопровождает фазовое превращение метастабильной фазы со структурой β - Zn_2SiO_4 в стабильную при данной температуре α - Zn_2SiO_4 .

Таким образом, при использовании методов "мягкой" химии формирование однофазного $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ со структурой виллемита завершается при $800^\circ C$.

На рисунке 3.11 приведены микрофотографии порошков $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ полученных методами золь-гель и соосаждения, карты распределения элементов и результаты энергодисперсионного анализа, которые подтверждают присутствие обозначенных в химической формуле элементов, а карты распределения свидетельствуют об их равномерной локации в порошках.

Согласно микрофотографиям, порошки, синтезированные двумя обозначенными методами и обожженные при $800^\circ C$, состоят из агломератов размером от нескольких сотен нанометров до 10 мкм (рисунок 3.11), однако их внутренняя структура морфологически различна.

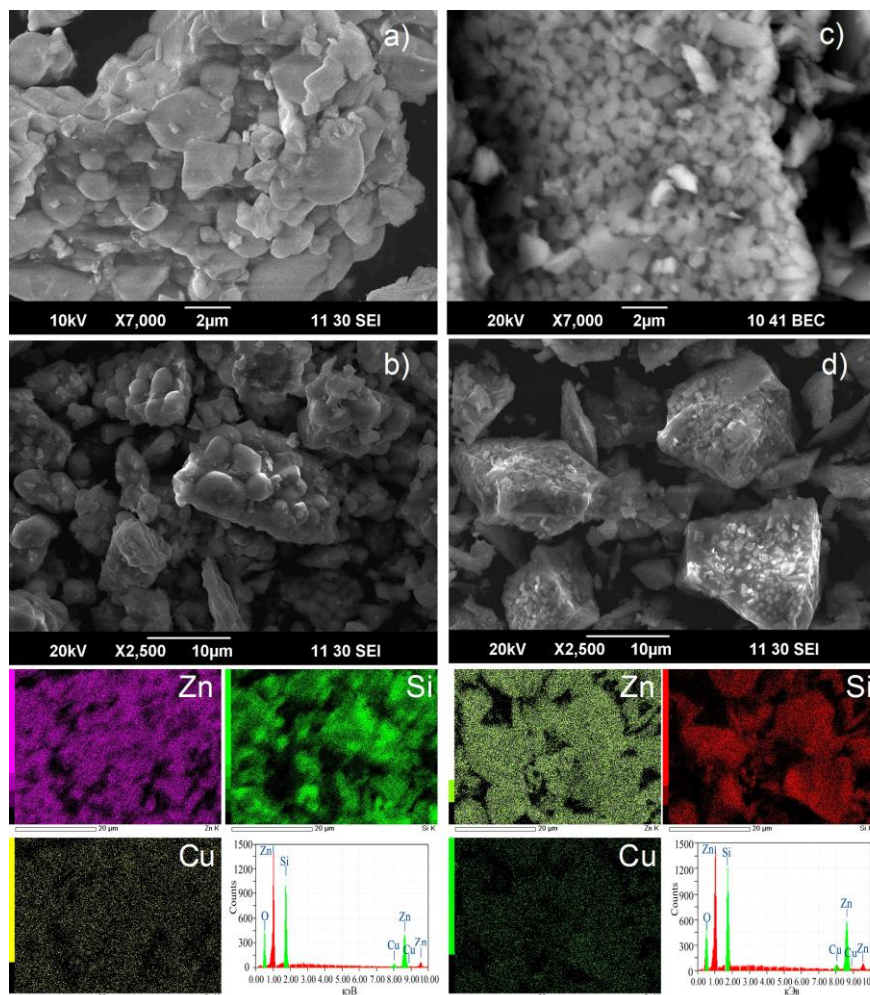


Рисунок 3.11 – Микрофотографии, карты распределения элементов и энергодисперсионный анализ образцов $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученных методами золь-гель (*a, b*) и соосаждения (*c, d*)

Для образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного золь-гель методом и отожженного при $800^\circ C$, форма частиц округлая, их размер не превышает 3 мкм (рисунок 3.11a). Отсутствие метастабильной фазы $\beta-Zn_2SiO_4$ в процессе фазообразования $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного золь-гель методом, вероятно связано со структурной обусловленностью преимущественного формирования тетраэдрической координации в процессе полимеризации геля при недостатке воды [161]. Агломераты образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного методом соосаждения, состоят из множества монодисперсных трехмерных округлых слегка вытянутых частиц размером 100–200 нм (рисунок 3.11c). Незначительное время высокотемпературной обработки при $800^\circ C$ препятствует укрупнению частиц и их объединению.

3.2 Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $ZnO-SiO_2-CuO$

Полученные данные о наличии твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ в совокупности с литературной информацией о фазовых соотношениях в бинарных системах $ZnO-SiO_2$, $CuO-SiO_2$ и $CuO-ZnO$ позволяют провести триангуляцию трехкомпонентной системе $ZnO-SiO_2-CuO$ в субсолидусной области ($\leq 1020^\circ C$). На рисунке 3.12a представлена триангуляция диаграммы фазовых равновесий системы $ZnO-SiO_2-CuO$. Относительно фазовых равновесий в бинарных системах известно следующее: в системе $ZnO-SiO_2$ образуется соединение Zn_2SiO_4 [145], в бинарных системах $CuO-SiO_2$ и $CuO-ZnO$ [150] соединения отсутствуют, на основе оксида цинка образуется твердый раствор $Zn_{1-x}Cu_xO$ с максимальным содержанием меди 10 мол.%. Альтернативным является выбор коннод внутри треугольника. Осуществить триангуляцию тройной диаграммы можно, путем исследования фазового состава одной из отожженных смесей: $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4 + Zn_{0,9}Cu_{0,1}O$ либо $Zn_2SiO_4 + CuO$.

Однозначно установить фазовый состав продуктов методом РФА не представляется возможным, поскольку дифракционные максимумы оксидов меди и цинка близки, а дифрактограммы Zn_2SiO_4 и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ идентичны. Аттестация продуктов отжига возможна методом ДТА, так как наличие оксида меди (II) однозначно регистрируется, как было показано выше, эндоэффектом на кривых нагревания при $1030^\circ C$ (рисунок 3.1).

Для анализа полученного продукта выбран состав $6\text{Zn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}\text{SiO}_4 + \text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$. На рисунке 3.12б представлены кривые нагревания ТГ и ДТА смеси $6\text{Zn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}\text{SiO}_4 + \text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$. На кривых нагревания этой смеси, отожженной при 900°C в течение 30 ч, зарегистрирован эндоэффект, сопровождающий потерю массы образца, что соответствует процессу разложения оксида меди (II) (рисунок 3.1).

Эти факты указывают на присутствие в смеси CuO и, следовательно, на наличие равновесия между CuO и Zn_2SiO_4 . Таким образом, полученные данные позволили осуществить триангуляцию диаграммы системы $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{CuO}$, которая линиями двухфазных равновесий разбивается на пять вторичных треугольников (рисунок 3.12а).

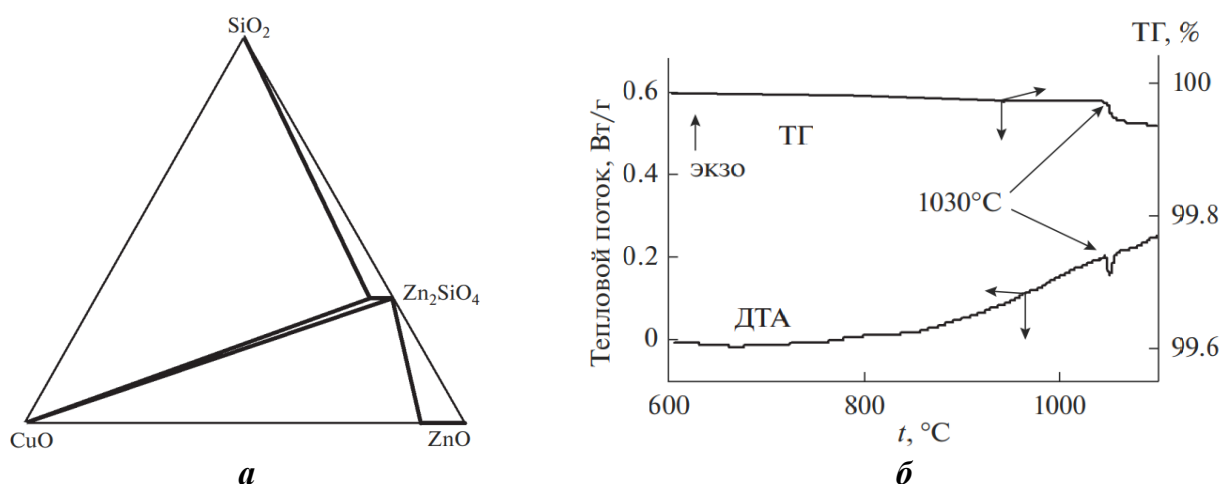


Рисунок 3.12 – Триангуляция диаграммы фазовых равновесий системы $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{CuO}$ (а) и кривые нагревания ТГ и ДТА смеси $6\text{Zn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}\text{SiO}_4 + \text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$ (б)

3.3 Кристаллохимические и оптические свойства $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$

3.3.1. Термическое расширение $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$

На рисунке 3.13 представлены температурные зависимости параметров элементарных ячеек Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}\text{SiO}_4$ *in situ* в интервале температур от 25°C до 800°C . При нагревании кристаллическая решетка ортосиликата цинка монотонно расширяется, наибольшие трансформации происходят вдоль оси c ($\alpha_c = 3,47 \cdot 10^{-6}$ 1/град). Кристаллическая решетка твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ является немного более подвижной по сравнению с решеткой недопированного

ортосиликата цинка, что подтверждается значениями линейных и объемных коэффициентов термического расширения (таблица 3.3).

Перспективность использования полученных составов силикатов в качестве пигментов будет определяться механической сохранностью покрытия при вариациях температуры, т.е. совпадением α_V пигмента и материала-подложки. На основании анализа α_V ряда сталей, традиционно используемых в производстве труб, корпусов техники, средств передвижений и несущих конструкций, а также α_V электротехнической и теплоизолирующей керамики, строительных материалов [162] установлено, что исследуемый твёрдый раствор $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ пригоден для использования в качестве термостойких пигментов и покрытий керамики и сталей (таблица 3.4).

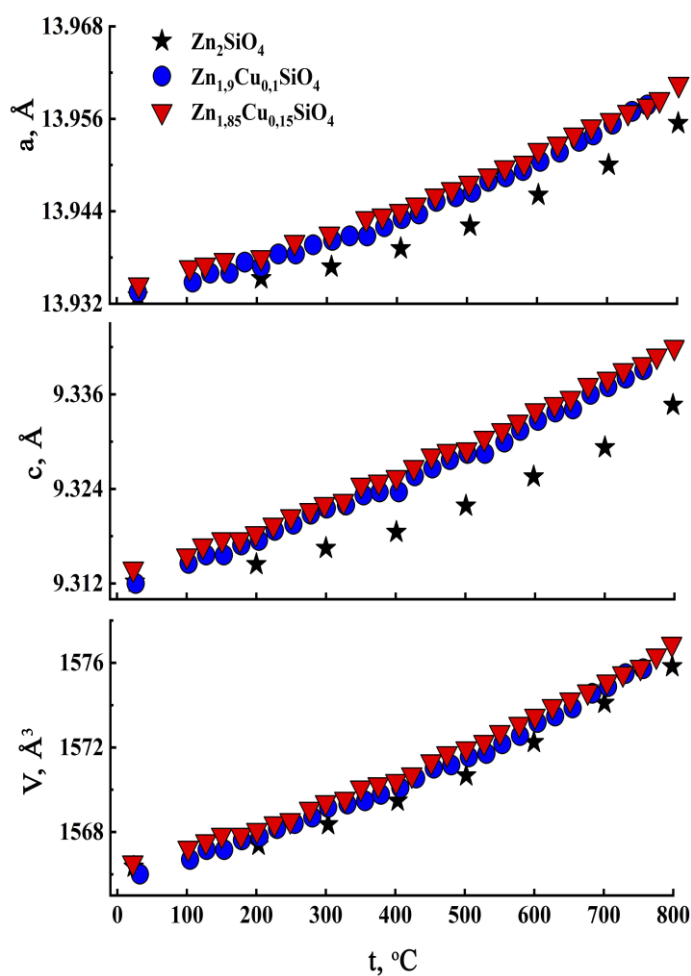


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости параметров элементарных ячеек и объема Zn_2SiO_4 , $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$ и $Zn_{1.85}Cu_{0.15}SiO_4$, $t = 25 - 800^\circ C$

Таблица 3.3 – Коэффициенты линейного и объемного термического расширения (α_a , α_c , α_v) α - Zn_2SiO_4 и твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

| Состав | Zn_2SiO_4 | $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ | $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ |
|---------------------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|
| $\alpha_a \cdot 10^{-6}$ 1/град | 2,29 | 2,44 | 2,40 |
| $\alpha_c \cdot 10^{-6}$ 1/град | 3,47 | 3,95 | 3,88 |
| $\alpha_v \cdot 10^{-6}$ 1/град | 8,05 | 8,81 | 8,65 |

Таблица 3.4 – Коэффициенты объемного термического расширения ряда керамических материалов и сталей [161]

| Вещество | $\alpha_v \cdot 10^{-6}$, 1/град |
|------------|-----------------------------------|
| Фарфор | 4,5 - 6,5 |
| Фаянс | 6,5 - 7,5 |
| Майолика | 7 - 8,5 |
| Полуфарфор | 4 - 5 |
| Стали | 9 - 10 |

3.3.2 Оптические свойства твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

Визуальное сопоставление окраски однофазных образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, полученных твердофазным и золь-гель методами, выявило их цветовое отличие (рисунок 3.14). Образец, синтезированный твердофазным методом при 1000°C , имеет серо-фиолетовый цвет, образец, полученный золь-гель методом при температуре 800°C , окрашен в синий цвет. Дополнительный отжиг золь-гель образца при 1000°C привел к изменению окраски с синей на фиолетовую. Для выяснения причины этой цветовой трансформации был проведен рентгенофазовый анализ образца. На рисунке 3.15 представлен результат полнопрофильного анализа спектра рентгеновской дифракции золь-гель образца $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, отожженного при температуре 1000°C , который выявил его однофазность. Поскольку изменения фазового состояния образца не происходит, вероятно, что цветовые трансформации образца связаны с изменением зарядового состояния ионов меди, которое может быть установлено путем анализа спектров поглощения.

На рисунке 3.16а показаны спектры поглощения образца $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, полученного твердофазным и золь-гель методами при различной температуре термообработки. Известно, что для ионов Cu^{2+} в тетраэдрической координации

характерно наличие полос поглощения при 426 и 778 нм, относящихся к переходам ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, соответственно [23]. Полученные спектры поглощения подтверждают наличие в структуре виллемита ионов Cu^{2+} . На спектре поглощения образцов, полученных твердофазным методом и золь-гель после отжига при 1000°C , появляются дополнительные полосы поглощения ~ 550 и 623 нм, соответствующие Cu^+ [23, 95, 163].



Рисунок 3.14 – Цветовая окраска твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$, полученного твердофазным и золь-гель методами

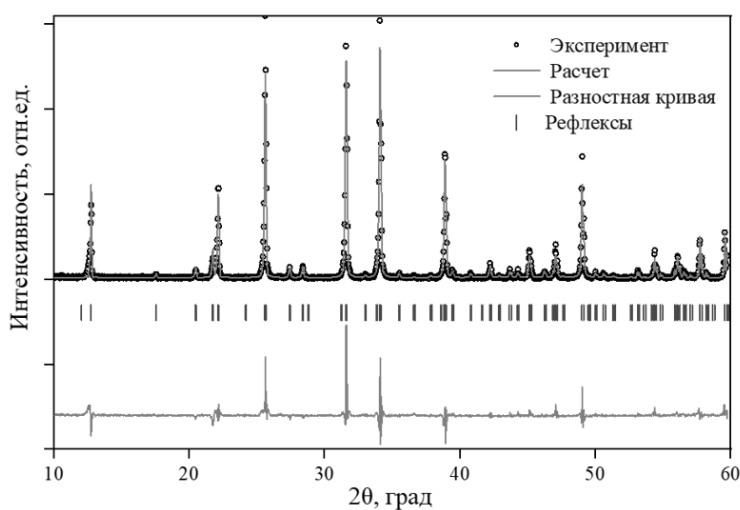


Рисунок 3.15 – Результаты полнопрофильного анализа дифрактограммы образца $\text{Zn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}\text{SiO}_4$, синтезированного золь-гель методом и отожженного при 1000°C

Формирование дополнительных полос на спектрах поглощения приводит к уширению области поглощения видимой части спектра, что, в свою очередь, отражается на цветовых характеристиках образцов, полученных обоими методами. Таким образом, поскольку по данным РФА образцы однофазны, а спектры поглощения демонстрируют наличие в образцах одно- и двухзарядных ионов меди, можно полагать, что при повышении температуры отжига происходит смена твердого раствора замещения $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ на раствор замещения-вычитания $Zn_{2-2x}Cu^{2+}_{2x-2\delta}Cu^{+}_{2\delta}SiO_{4-\delta}$, в котором часть ионов Cu^{2+} восстановлена до Cu^{+} .

Итак, описанием оптических свойств медь-замещенного силиката цинка показано, что твердый раствор $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ способен расширить палитру уже известных силикатных пигментов, относящихся к сине-голубой гамме (рисунок 3.16б). Кроме того, нагреванием однофазных образцов до $1000^{\circ}C$, полученных золь-гель методом, можно варьировать цветовые оттенки пигмента.

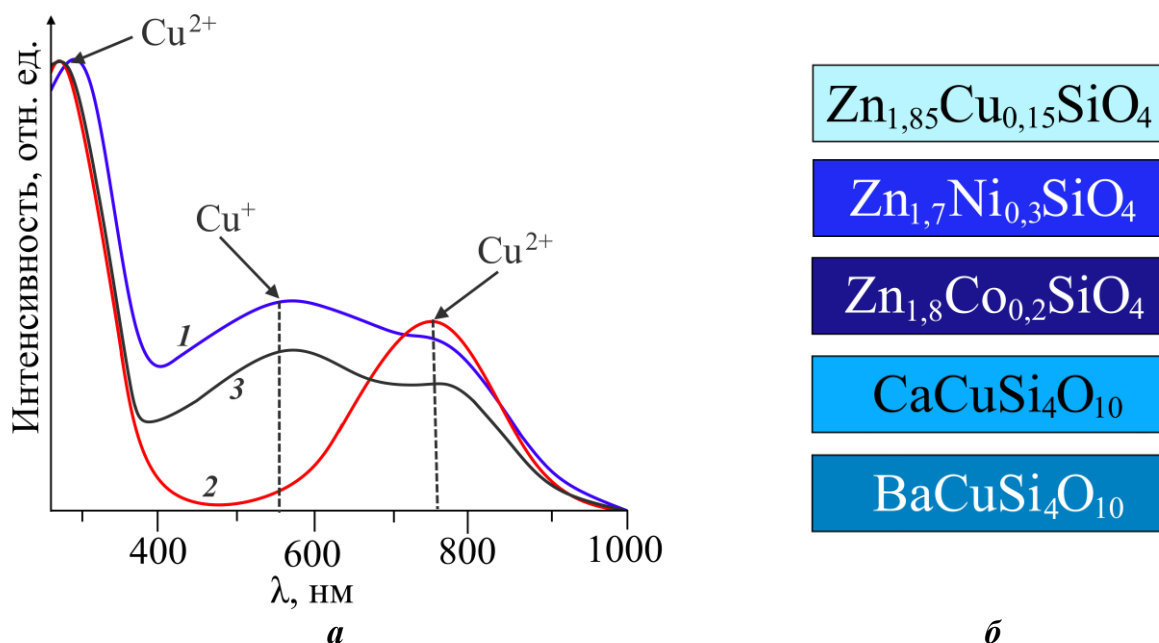


Рисунок 3.16 – Спектры поглощения образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ (а), полученных твердофазным методом при $1000^{\circ}C$ (1), золь-гель методом при $800^{\circ}C$ (2), $1000^{\circ}C$ (3) и пигменты сине-голубой гаммы (б) на основе силикатов

3.4 Выводы по главе 3

1. Твердофазным и золь-гель методами получен твердый раствор $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, ограниченный составом $x = 0,075$. Установлено, что твердофазный метод синтеза

требует длительных отжигов при температуре, не превышающей 1030°C. Показано, что синтез $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ посредством методов золь-гель и соосаждения представляет более рациональный путь, позволяющий получать однофазный продукт при 800°C в течение 20 часов. Кристаллическая структура однофазных образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, полученных твердофазным методом и методами «мягкой» химии идентична.

2. Установлено, что изменение окраски $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при нагревании от 800 до 1000°C обусловлено образованием твердого раствора замещения-вычитания $Zn_{2-2x}Cu^{2+}_{2x-2\delta}Cu^{+}_{2\delta}SiO_{4-\delta}$ за счет восстановления части ионов Cu^{2+} до Cu^{+} . Варьирование температурного режима позволяет целенаправленно изменять цвет пигмента. Полученные золь-гель методом образцы при отжиге до 800°C имеют синюю окраску, повышение температуры отжига до 1000°C ведет к появлению фиолетового цвета. Образцы, полученные твердофазным синтезом, имеют фиолетово-серую окраску различной интенсивности.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ И $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

4.1 Твердофазный синтез $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: последовательность фазообразования, локализация и зарядовое состояние ионов марганца в промежуточном и финальном продуктах реакции

Основной материал главы изложен в работах:

1. Анализ причин концентрационного тушения люминесценции в кристаллофосфорах $Zn_2SiO_4:Mn$ / Т. А. Онуфриева, Т. А. Красненко, Н. А. Зайцева, И. В. Бакланова, М. В. Ротермель, **И. В. Иванова**, И. Д. Попов, Р. Ф. Самигуллина // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 5. – С. 908–911.

2. The effect of Mg introduction on structural and luminescence properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor / Т. I. Krasnenko, N. A. Zaitseva, **I. V. Ivanova**, I. V. Baklanova, R. F. Samigullina, M. V. Rotermel // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 845. – P. 156296.

3. Distinctive features of the crystal-chemical, thermal and luminescence properties of $(Zn_{0,94}Mg_{0,06})_2SiO_4:Mn$ phosphor / Т. I. Krasnenko, R. F. Samigullina, N. A. Zaitseva, **I. V. Ivanova**, St. V. Pryanichnikov, M. V. Rotermel // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 907. – P. 164433.

4. Solid-state synthesis of the $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor: sequence of phase formation, localization and charge state of Mn ions in the intermediate and final reaction products / R. F. Samigullina, **I. V. Ivanova**, N. A. Zaitseva Т. I. Krasnenko // Optical Materials. – 2022. – V. 132. – P. 112788.

5. Solid-state synthesis of $ZnMn_2O_4$ spinel: Sequence of phase transformations, thermal stability, localization and charge state of manganese ions in the intermediate and final reaction products / **I. V. Ivanova**, N. A. Zaitseva, R. F. Samigullina, Т. I. Krasnenko // Solid State Science. – 2023. – V. 136. – P. 107110.

И в литературе, и в ряде наших экспериментов было замечено, что концентрация ионов марганца в твердом растворе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, при которой получена максимальная интенсивность свечения, различна. Это факт побудил обратить пристальное внимание на отработку условий получения однофазных образцов,

поскольку в процессе твердофазного синтеза часть ионов марганца может находиться в промежуточных фазах, сохраняющихся в том или ином количестве в финальном продукте в качестве примесных. Твердофазный синтез $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ представляет собой высокотемпературное взаимодействие (800-1400°C) совместно измельченных оксидов, карбонатов или нитратов цинка и марганца и оксида кремния. Так как при нагревании нитраты и карбонаты разлагаются до оксидов, а оксиды марганца MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 при температурах 600-800°C на воздухе превращаются в Mn_2O_3 [164-166], то при твердофазном синтезе люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ происходит взаимодействие оксидов ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 . При этом результатом взаимодействия ZnO и SiO_2 является силикат цинка Zn_2SiO_4 со структурой виллемита [49, 50]. При взаимодействии ZnO и Mn_2O_3 возможно образование твердых растворов на их основе, шпинели $ZnMn_2O_4$ (гетеролит) и твердого раствора на основе гетеролита - $(Zn_{1-x}Mn_x)Mn_2O_4$ [167]. Взаимодействие SiO_2 с Mn_2O_3 может приводить к образованию соединений $MnSiO_3$ (родонит) и Mn_2SiO_4 (тефроит) [168]. В тройной смеси ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 могут протекать конкурирующие парные взаимодействия оксидов, а также реакции с участием продуктов этих взаимодействий. Игнорирование образования промежуточных фаз может приводить не только к неверной интерпретации протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ [169], но и к ошибочному определению концентрации ионов марганца, обуславливающей максимальную светимость люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$: образующиеся в процессе твердофазного синтеза соединения могут остаться в качестве примеси в конечном продукте взаимодействия и содержать марганец в различных зарядовых состояниях. Следовательно, изучение процесса фазообразования и понимание его особенностей позволит исключить ряд возможных погрешностей синтеза. Для этого было проведено исследование последовательности фазо- и структурообразования в двух режимах термоактивации смеси оксидов ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 : в динамическом режиме при фиксированной скорости нагрева и в статическом режиме при ступенчатых изохронных отжигах. Массовое соотношение исходных оксидов в обоих случаях соответствовало составу $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$.

На рисунке 4.1а приведены политермы синхронного ДТА и ТГ анализа реакционной смеси оксидов ZnO, Mn₂O₃ и SiO₂, взятых в стехиометрическом соотношении по реакции:

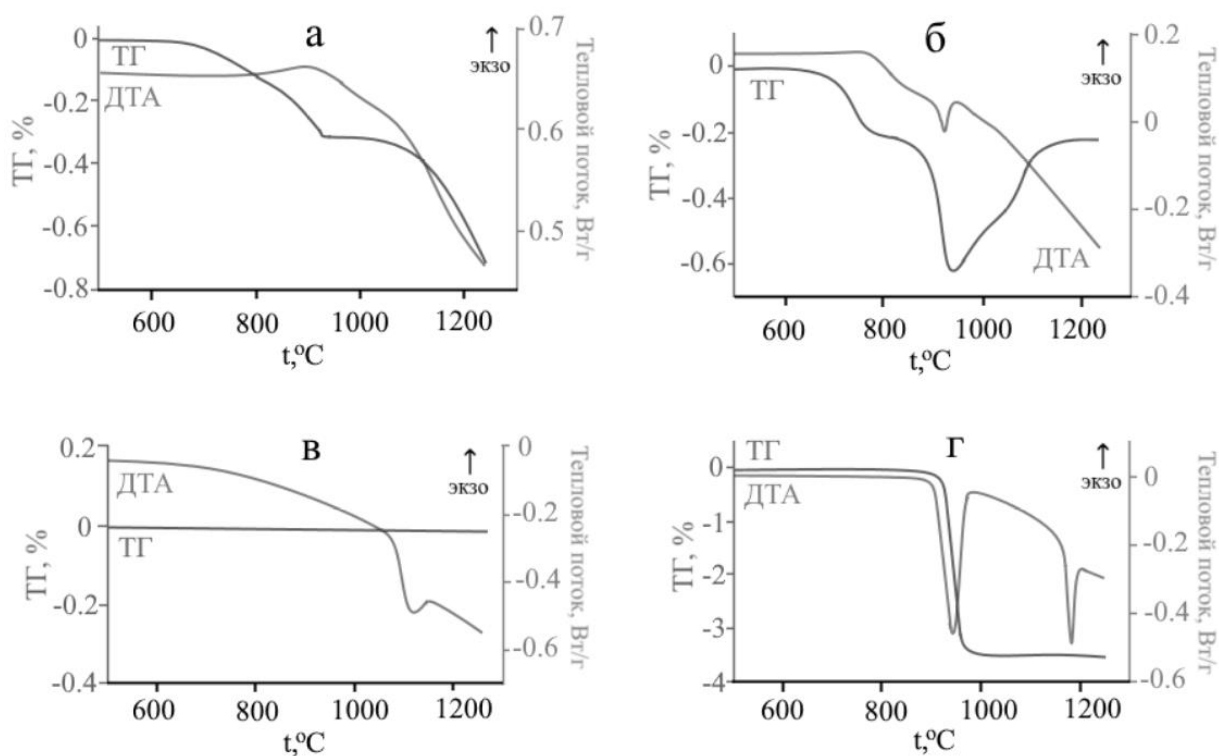
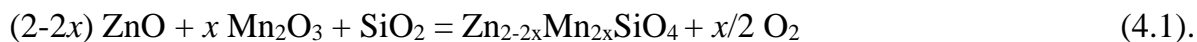
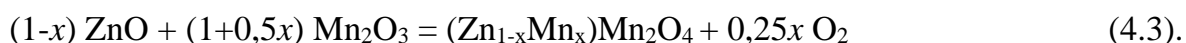
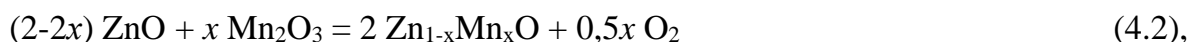


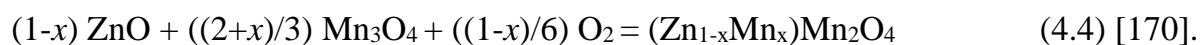
Рисунок 4.1 – Кривые ДТА и ТГ смесей: ZnO, Mn₂O₃, SiO₂ (а), Mn₂O₃, ZnO (1:1) (б), а также фаз ZnMn₂O₄ (в), Mn₂O₃ (г)

Вплоть до 700°C на обеих политермах эффектов не наблюдается (рисунок 4.1а). При дальнейшем повышении температуры происходит убыль массы образца во всем исследуемом температурном интервале. Эта убыль массы может быть вызвана только выходом кислорода в газовую фазу в процессе реакций образования твердых растворов Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO₄, Zn_{1-x}Mn²⁺_xO и (Zn_{1-x}Mn²⁺_x)Mn₂O₄:



Для детальной интерпретации последовательности реакционных взаимодействий в тройной смеси оксидов ZnO, Mn₂O₃ и SiO₂ логично исследовать в том же режиме модельную смесь оксидов Mn₂O₃ и ZnO в мольной пропорции (1:1). Выбор соотношения обусловлен тем, что при синтезе люминофора Zn₂SiO₄: Mn²⁺

наблюдается образование примесной фазы - гетеролита $ZnMn_2O_4$. Потеря массы при нагреве модельной смеси в интервале температур $700-760^\circ C$ (рисунок 4.1б) происходит также, как и в тройной смеси с выходом кислорода в газовую фазу по реакциям (4.2) и/или (4.3). Хорошо выраженный эндоэффект и потеря массы при $950^\circ C$ соответствуют структурно-фазовому переходу $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (рисунок 4.1г). Вырождение этих эффектов на кривой ДТА тройной смеси оксидов (рисунок 4.1а) объясняется малым количеством оксида марганца в этом образце. Восстановление потерянной массы модельного образца при нагреве выше $950^\circ C$ происходит за счет взаимодействия Mn_3O_4 и ZnO с участием кислорода воздуха и образованием твердого раствора на основе шпинели:



При $1080^\circ C$ происходит изменение монотонного хода кривой ТГ. Увеличение скорости реакции обусловлено эффектом Хедвала [171], так как в этой области температур происходит фазовый переход в гетеролите $ZnMn_2O_4$ (рисунок 4.1в), твердых растворах на его основе $(Zn_{1-x}Mn^{2+}_x)Mn_2O_4$ [172] и в шпинели Mn_3O_4 (рисунок 4.1г).

Таким образом показано, что в режиме непрерывного повышения температуры в интервале $700-1100^\circ C$ основными участниками реакционного процесса взаимодействия смеси оксидов ZnO , Mn_2O_3 и SiO_2 являются оксиды цинка и марганца, стремящиеся к образованию шпинели $(Zn_{1-x}Mn^{2+}_x)Mn_2O_4$. Учитывая результаты термического анализа модельной смеси, можно утверждать, что убыль массы на рисунке 4.1а выше $1100^\circ C$ связана с взаимодействием ранее неактивного оксида кремния с марганецсодержащими шпинельными соединениями.

На рисунке 4.2 рассмотрен процесс фазо- и структурообразования при ступенчатом нагреве и изохронной выдержке исходной реакционной смеси оксидов.

Рентгенофазовый анализ показал, что после отжига при $800^\circ C$ в образце присутствуют фазы со структурами вюрцита ZnO и шпинели $ZnMn_2O_4$. Для выяснения вопроса об образовании твердого раствора $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xO$ проверили положение дифракционных максимумов фазы вюрцита. Было установлено, что в интервале температур $800-1100^\circ C$ изменение углов дифракции относительного исходного оксида цинка не происходит. Это доказывает, что в процессе

твердофазного синтеза люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ на воздухе промежуточной фазы $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_x\text{O}$ не образуется. Следовательно, убыль массы на кривой ТГ (рисунок 4.1а, 4.1б) обусловлена только образованием твердого раствора замещения $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_x)\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели. Здесь ионы марганца занимают две неэквивалентные позиции: часть позиций цинка с координационным числом 4 занята ионами Mn^{2+} , а ионы Mn^{3+} расположены в октаэдрах [173]. Затем твердый раствор $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_x)\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ взаимодействует с оксидом цинка и полностью превращается в гетеролит ZnMn_2O_4 :

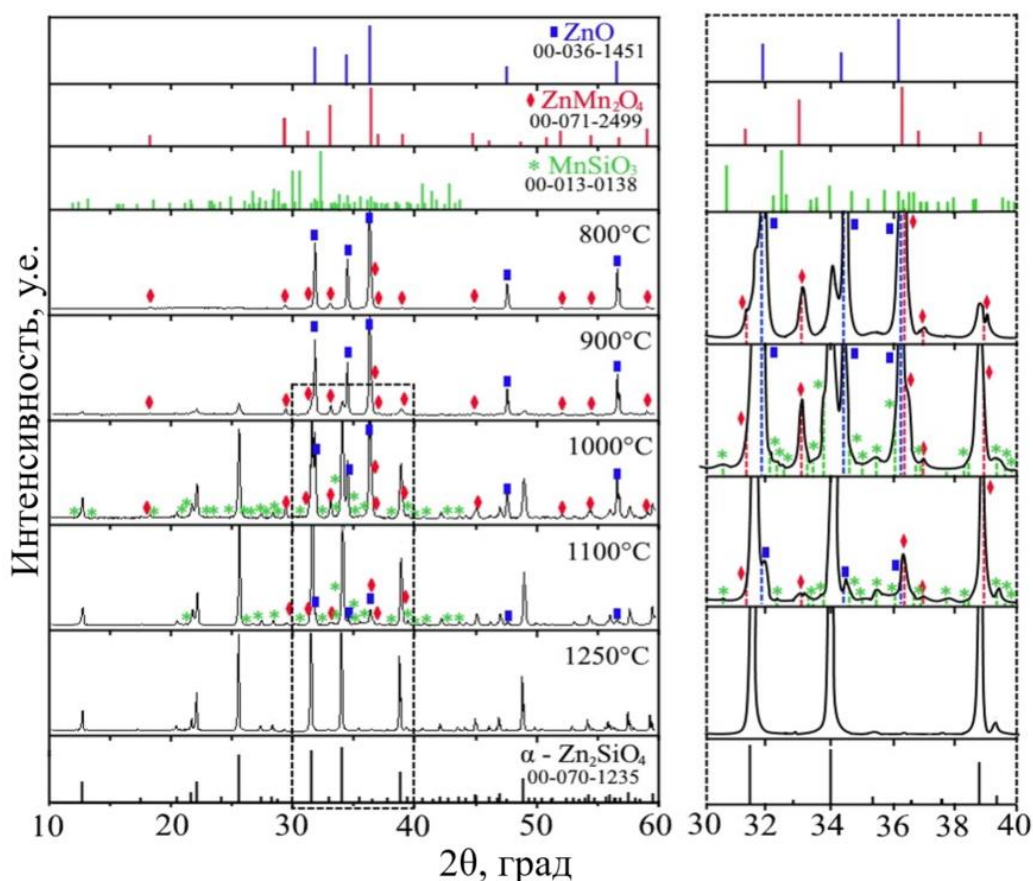
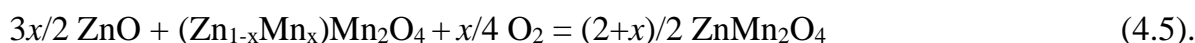


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы образца номинального состава $\text{Zn}_{1,74}\text{Mn}_{0,26}\text{SiO}_4$ при различных температурах отжига

Этот факт свидетельствует о том, что все ионы марганца занимают октаэдрические позиции, а их зарядовое состояние в этой структуре равно +3. Таким образом, участниками дальнейших взаимодействий являются оксиды ZnO , SiO_2 и шпинель ZnMn_2O_4 .

При повышении температуры синтеза до 900°C в реакцию вступает ранее неактивный оксид кремния, в результате чего на дифрактограмме отожженного образца появляются сигналы фазы со структурой виллемита (рисунок 4.2). Поскольку интенсивность рефлексов основной фазы мала, то определить вхождение ионов марганца в структуру виллемита методом РФА при образовании твердого раствора замещения $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ за счет сдвига дифракционных максимумов невозможно. Однако марганец в структуре виллемита можно обнаружить с помощью люминесцентного анализа [52, 103]. На рисунке 4.3а приведены спектры люминесценции исследуемой реакционной смеси после изохронных отжигов при разных температурах. Для образца, отожженного при 900°C , люминесценция с $\lambda_{\text{em}} \sim 525$ нм, характерная для ионов марганца Mn^{2+} в структуре виллемита [14-18], отсутствует. Этим показано, что при данной температуре формируется недопированный силикат цинка Zn_2SiO_4 , а весь марганец находится в структуре гетеролита ZnMn_2O_4 .

Вхождение ионов марганца в структуру виллемита зафиксировано люминесцентным анализом после отжига образца при 1000°C (рисунок 4.3а). С увеличением температуры отжига до 1100°C интенсивность люминесценции возрастает, что коррелирует с увеличением количества ионов Mn^{2+} в структуре виллемита.

Отжиг при 1000 и 1100°C изменяет количественное соотношение фаз ZnO , ZnMn_2O_4 и Zn_2SiO_4 : доля виллемита увеличивается, доля остальных фаз уменьшается (рисунок 4.2). Кроме того, РФА показывает, что при этих температурах регистрируется ряд дифракционных максимумов очень низкой интенсивности, однозначная идентификация которых невозможна.

Для аттестации этих фаз был выполнен дополнительный эксперимент. Предполагая, что неизвестная фаза является продуктом взаимодействия гетеролита и оксида кремния в соотношении (1:1), проведен термический анализ в кинетическом режиме. На рисунке 4.3б представлены фрагменты кривых нагревания ДТА и ТГ смеси ZnMn_2O_4 и SiO_2 .

При температурах выше 1000°C наблюдается убыль массы образца, которая при 1180°C резко интенсифицируется и сопровождается эндотермическим эффектом.

Убыль массы свидетельствует об изменении зарядового состояния $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, что может быть связано с образованием силикатов $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 и $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Температура эндоэффекта на кривой ДТА свидетельствует о фазовом переходе в $MnSiO_3$. Следовательно, среди предполагаемых продуктов взаимодействия присутствует $MnSiO_3$, а его фазовый переход в высокотемпературную модификацию [173] ускоряет это взаимодействие (эффект Хедвала).

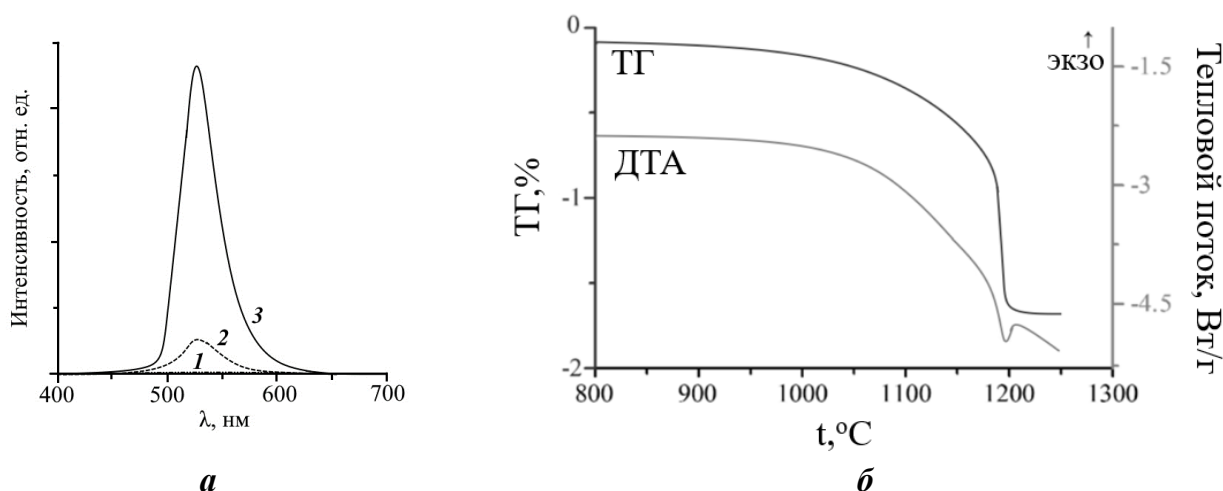


Рисунок 4.3 – Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 262$ нм) смеси ZnO , Mn_2O_3 и SiO_2 (а) при температурах отжига: 900 (1), 1000 (2) и 1100°C (3) и кривые ДТА и ТГ смеси $ZnMn_2O_4$ и SiO_2 (б)

В продолжение этого дополнительного исследования исходную модельную смесь гетеролита и оксида кремния отожгли при температуре выше 1180°C в течение 30 минут. На рисунке 4.4 приведена дифрактограмма смеси $ZnMn_2O_4$ и SiO_2 . РФА этого образца показал, что продуктами взаимодействия являются фазы со структурами высокотемпературной модификации родонита $MnSiO_3$ и виллемита Zn_2SiO_4 :



Таким образом, модельный эксперимент показал, что дифракционные максимумы низкой интенсивности на рентгенограммах образцов после отжига при 1000 и 1100°C на рисунке 4.4 действительно принадлежат фазе $MnSiO_3$, а фазовый переход в шпинели $ZnMn_2O_4$ при 1080°C способствует увеличению скорости реакции (эффект Хедвала) при формировании состава $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$ (рисунок 4.2).

Финальный отжиг при 1250°C приводит к получению однофазного люминофора $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$, где весь марганец находится в состоянии Mn^{2+} .

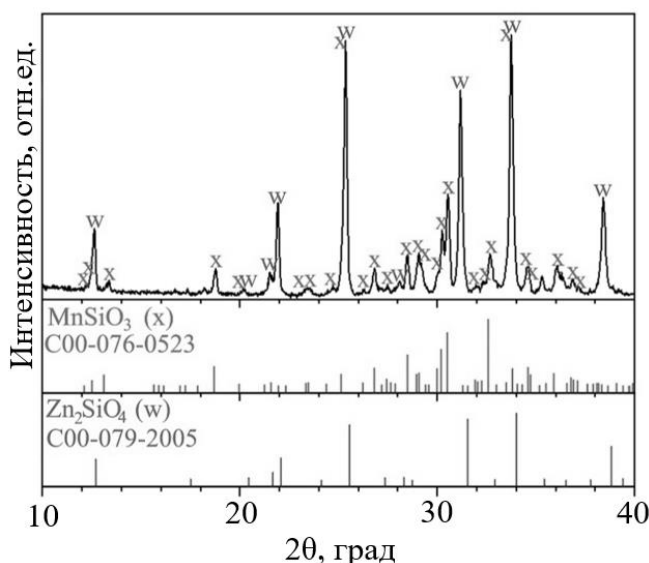


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма смеси $ZnMn_2O_4$ и SiO_2

Особое внимание в работе было уделено изучению последовательности фазообразования и локального окружения ионов марганца в процессе синтеза твердого раствора $(Zn_{1-x}Mn^{2+x})Mn_2O_4$, поскольку именно в нем ионы марганца распределены по структурно неэквивалентным позициям. Для этого было рассмотрено термическое поведение эквимольной смеси ZnO и Mn_2O_3 в режиме непрерывного повышения температуры с различной скоростью нагрева (рисунок 4.5) (на этом же рисунке для удобства сопоставительного анализа приведены данные рисунка 4.1). Как было отмечено выше, в интервале температур от комнатной до 1200°C термические эффекты при нагревании оксида цинка отсутствуют [152, 153]. На политермах синхронного ДТА и ТГ анализа оксида Mn_2O_3 при нагревании до 1200°C зарегистрированы термические эффекты структурных превращений $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ при 950°C и $\alpha \rightarrow \beta$ - Mn_3O_4 при 1180°C (рисунок 4.5a) [164-166].

Политермы синхронного ДТА и ТГ анализа реакционной смеси ZnO и Mn_2O_3 при скорости нагрева 10°C/мин приведены на рисунке 4.5б. Вплоть до 680°C на политермах ДТА и ТГ эффектов не наблюдается. Выше этой температуры на кривой ДТА зарегистрирован экзоэффект. Он обусловлен прямым взаимодействием

исходных оксидов с образованием гетеролита со структурой шпинели по реакции 4.2 или 4.3.

Монотонная убыль массы образца наблюдается в интервале температур 680-760°C и составляет 0.18 %. (рисунок 4.5б), Эта потеря массы может быть вызвана только выходом кислорода в газовую фазу, что может происходить при образовании твердых растворов $(Zn_{1-x}Mn^{2+}_x)Mn_2O_4$ и/или $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xO$ (реакции 4.2, 4.3, 4.7), которые содержат ионы Mn^{2+} .

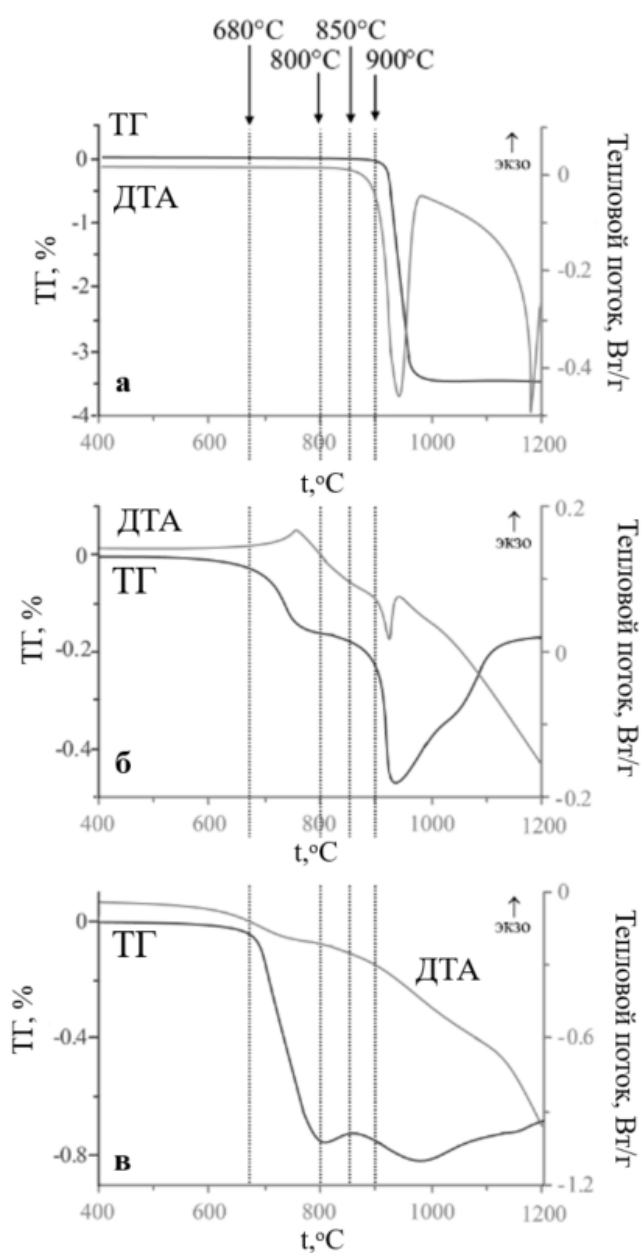
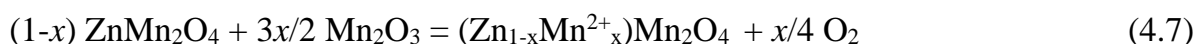
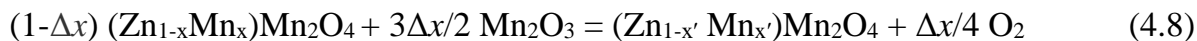


Рисунок 4.5 – Кривые ДТА и ТГ: Mn_2O_3 (а); смесь ZnO и Mn_2O_3 со скоростью нагрева $10^\circ C/мин$ (б); смесь ZnO и Mn_2O_3 со скоростью нагрева $5^\circ C/мин$ (в)

Поскольку показано, что изоморфная емкость твердого раствора марганца в оксиде цинка при твердофазном синтезе на воздухе невелика, основная убыль массы обусловлена реакциями 4.2 и 4.7, а также дальнейшим взаимодействием твердого раствора $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Mn}_2\text{O}_4$ с оксидом марганца (реакция 4.8).



При этом с ростом температуры увеличивается выход кислорода в газовую фазу и увеличивается концентрация ионов двухзарядного марганца, замещающих цинк в тетраэдрической позиции.

При дальнейшем повышении температуры (760-850°C) происходит изменение наклона кривой ТГ, показывающее уменьшение скорости убыли массы. Это может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых - уменьшением скоростей реакций 4.2, 4.3, 4.7, или их полным прекращением из-за нарастания слоя продукта между реагентами, мешающего контакту ZnO и Mn_2O_3 . Во-вторых - появлением новых параллельных процессов, сопровождающихся ростом массы реакционной смеси. Это могут быть реакции с изменением зарядового состояния марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Такие реакции возможны при взаимодействии граничащих фаз ZnO и ZnMn_2O_4 с образованием избыточного по цинку твердого раствора на основе гетеролита $\text{Zn}(\text{Zn}_x\text{Mn}^{4+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-2x})_2\text{O}_4$, или, что более вероятно, кубической шпинели ZnMnO_3 [164]. Оба процесса требуют участия кислорода воздуха, что приводит к увеличению массы образца (реакции 4.9, 4.10):



При дальнейшем нагреве реакционной смеси наблюдается хорошо выраженный эндоэффект и резкая потеря массы при 950°C. Эти эффекты коррелируют с аналогичными эффектами на политемах ДТА и ТГ оксида марганца, которые соответствуют структурно-фазовому переходу $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (рисунок 4.5а). Это означает, что в данной ситуации в реакционной смеси оставался непрореагировавший Mn_2O_3 , который при 950°C претерпевает структурный переход с потерей массы. Восстановление потерянной массы реакционной смеси при нагреве выше 950°C (рисунок 4.5б) происходит за счет взаимодействия Mn_3O_4 и ZnO с участием кислорода по реакции 4.11:



При 1080°C происходит изменение монотонного хода кривой ТГ, то есть изменение скорости реакции 4.11. Это явление связано с фазовым переходом в гетеролите ZnMn_2O_4 . Однако, при 1180°C эндоэффект фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ отсутствует (рисунок 4.5б). Этот факт свидетельствует о том, что в реакционной смеси к этому моменту не осталось свободного оксида марганца. Масса исследуемого образца к исходному значению не возвращается. А это значит, что реакция 4.5 завершиться не успевает. Следовательно, взаимодействие ZnO с гаусманитом $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ протекает быстрее, чем с твердым раствором на основе гетеролита $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$.

Этому явлению можно дать объяснение с опорой на структурные особенности шпинельной матрицы, принимающей ионы цинка. Размеры элементарной ячейки Mn_3O_4 ($a = 9,12 \text{ \AA}$; $c = 9,44 \text{ \AA}$) значительно превышают размеры ZnMn_2O_4 ($a = 8,08 \text{ \AA}$; $c = 9,20 \text{ \AA}$). Поскольку кислородные октаэдры с ионами Mn^{3+} в обеих структурах практически одинаковы [174], то меньший объем элементарной ячейки гетеролита обусловлен меньшими размерами тетраэдрических составляющих структуры. Поскольку длины связей Mn-O в тетраэдре в твердом растворе на основе гетеролита меньше, чем в гаусманите, то энергия, необходимая для разрыва этих связей и транспортировке ионов марганца в октаэдрическую позицию больше. Следовательно, реакция 4.11 идет интенсивнее, чем реакция 4.5.

Для детализации и верификации последовательности фазообразования при синтезе ZnMn_2O_4 были использованы следующий подход: повторный ДТА и ТГ анализ эквимольной смеси $\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ с меньшей скоростью нагрева и РФА после отжигов при температурах, относящихся к различным этапам синтеза. Показано, что при скорости нагрева 5°C/мин равномерная потеря массы происходит в более широкой области температур – 680-800°C и составляет 0,78 % (рисунок 4.5в). В области 800-860°C наблюдается небольшой набор массы (менее 0,05 %). Таким образом, при медленном нагревании реакционной смеси процессы с восстановлением ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} и окислением Mn^{3+} до Mn^{4+} происходят последовательно. Фаза ZnMnO_3 , содержащая Mn^{4+} существуют в небольшом температурном интервале, так

как после 860°C кривая ТГ вновь идет вниз, то есть масса образца уменьшается (реакции 4.12 и 4.13).

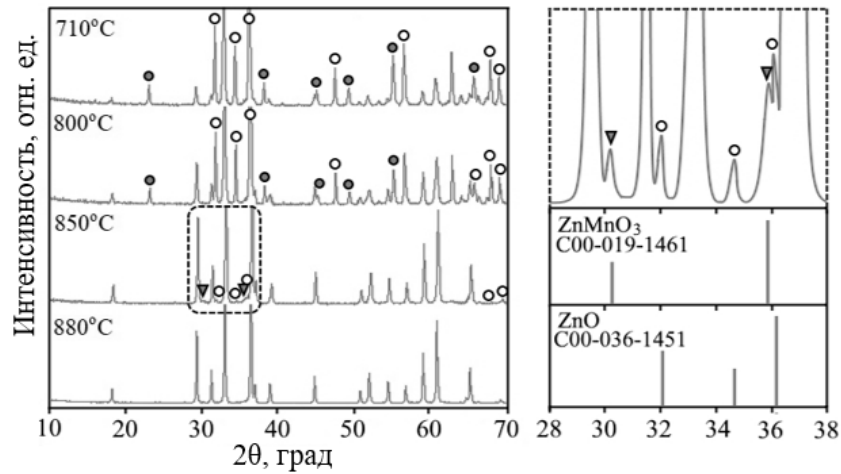
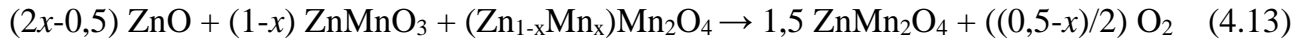


Рисунок 4.6 – Дифрактограммы смеси ZnO и Mn_2O_3 , отожженной при различных температурах: (○) - ZnO, (●) - Mn_2O_3 , (▼) - ZnMnO_3

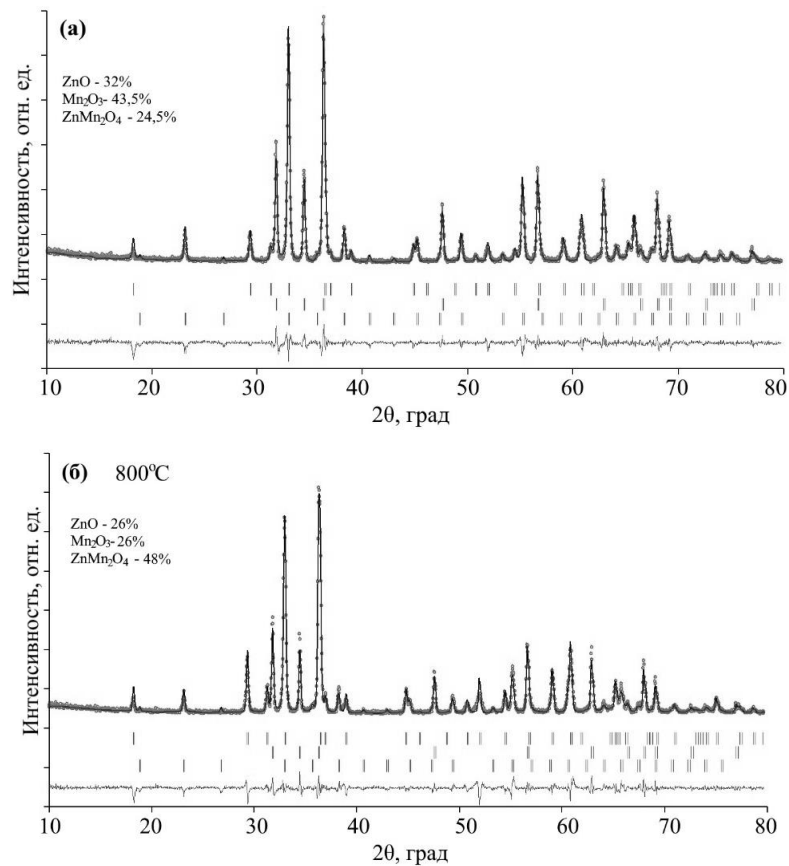


Рисунок 4.7 – Результаты количественного рентгеновского анализа дифрактограмм образца $2 \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ после термообработки при 710°C (а) и 800°C (б)

Обращает на себя внимание отсутствие эндоэффекта вблизи 950°C на рисунке 4.6в. Это означает, что свободного оксида марганца Mn_2O_3 в реакционной смеси не осталось. Медленный набор массы при дальнейшем нагреве образца связан с взаимодействием между оставшимся ZnO и твердым раствором $(Zn_{1-x}Mn^{2+x})Mn_2O_4$ (реакция 4.5). Это взаимодействие происходит медленно и является лимитирующей стадией процесса синтеза $ZnMn_2O_4$.

Следующим этапом исследования было рассмотрение процесса фазообразования при ступенчатом нагреве исходной реакционной смеси ($ZnO + Mn_2O_3$) и выдержке при некоторых температурах. Характеристические температуры были выбраны на основе анализа политерм ДТА и ТГ (рисунок 4.5в), а именно: 710, 800, 850°C. Полученные дифрактограммы приведены на рисунке 4.6. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ образцов представлен на рисунке 4.7 и в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Фазовый состав смеси ($ZnO + Mn_2O_3$), отожженной при различных температурах

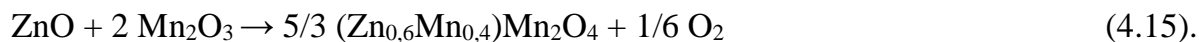
| Температура отжига, °C | 710 | 800 | 850 | 880 |
|-----------------------------------|---|---|---|----------------------|
| Время отжига, час | 0,5 | 0,5 | 25 | 10 |
| Фазовый состав, массовые проценты | $ZnO - 32 \%$ $Mn_2O_3 - 43,5 \%$ $ZnMn_2O_4 - 24,5 \%$ | $ZnO - 26 \%$ $Mn_2O_3 - 26 \%$ $ZnMn_2O_4 - 48 \%$ | $ZnMn_2O_4$ $ZnMnO_3$ - следы ZnO - следы | $ZnMn_2O_4$ 100 % |

РФА показал, что после отжига при 710 и 800°C в образце присутствуют фазы со структурами вюрцита ZnO , гетеролита $ZnMn_2O_4$ и оксида Mn_2O_3 мольная пропорция фаз $ZnO : Mn_2O_3$ изменилась от исходной 1 : 1 до 4 : 3. Это означает, что в структуре образовавшегося гетеролита часть позиций ионов цинка занята ионами марганца. Полученные данные позволяют рассчитать количество замещенного марганцем цинка и составить уравнение реакции образования твердого раствора:



Последующий отжиг при 800°C не изменяет качественный фазовый состав образца, однако доли исходных оксидов уменьшаются, а доля фазы гетеролита

увеличивается. Мольное соотношение $ZnO : Mn_2O_3$ равно 2 : 1, что означает увеличение количества ионов марганца, вошедших в цинковую подрешетку структуры гетеролита (реакция 4.15):



Таким образом, согласно данным ДТА и ТГ (рисунок 4.5в) и количественному РФА, основным результатом взаимодействия исходных оксидов в интервале температур 700-800°C является образование твердого раствора на основе гетеролита $(Zn_{1-x}Mn^{2+x})Mn^{3+}_2O_4$. С ростом температуры происходит увеличение доли марганца x , этот процесс развивается по «принципу домино» согласно реакции 4.10.

Рентгенофазовый анализ образца после его термообработки при 850°C, показал, что его дифракционная картина является суперпозицией дифракционных максимумов трех фазовых компонентов: основной фазы со структурой гетеролита и незначительных количеств ZnO и $ZnMnO_3$ (рисунок 4.6), а прирост массы образца в интервале температур 800-860°C установил, что количество $ZnMnO_3$ невелико.

Дифрактограмма этого же образца, после отжига при 880°C в течение 10 часов, показала наличие только одной фазы – гетеролита $ZnMn_2O_4$. На этой стадии термоактивации $ZnMnO_3$ разлагается (реакция 4.12), освободившийся оксид цинка взаимодействует с твердым раствором $(Zn_{1-x}Mn^{2+x})Mn^{3+}_2O_4$ (реакция 4.13), образуя финальный продукт $ZnMn_2O_4$.

Последовательность основных этапов фазообразования при твердофазном синтезе $ZnMn_2O_4$ из простых оксидов на воздухе схематично представлена на рисунке 4.8.

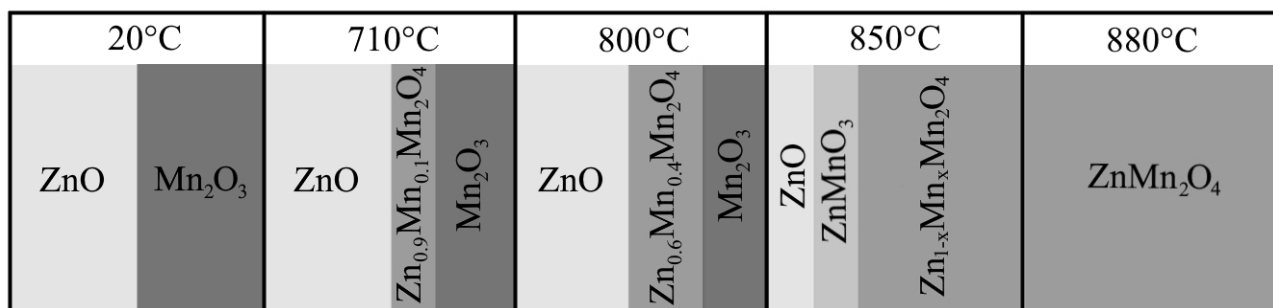


Рисунок 4.8 – Схема последовательности твердофазного взаимодействия ZnO и Mn_2O_3 при термоактивации

Зарядовое состояние ионов марганца в процессе синтеза гетеролита и их кислородное окружение исследованы комплексом спектроскопических методов. Для сравнительного анализа спектров диффузного отражения были взяты образцы, отожженные при 800°C и 880°C, а для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) – только финальный однофазный образец $ZnMn_2O_4$. На рисунке 4.9 представлены спектры диффузного отражения состава $2 ZnO + Mn_2O_3$, после термообработки при 800°C (*образец 1*) и 880°C (*образец 2*) в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в диапазоне 350-750 нм. Для *образца 1* регистрируются три полосы поглощения на фоне монотонного увеличения интенсивности отражения падающего излучения. Первая около 380 нм свидетельствует о наличии в образце ZnO , что согласуется с данными рентгенофазового анализа (рисунок 4.6). В видимой области спектра этого образца имеется два пика поглощения при 500 нм и 575 нм. Пик при 500 нм соответствует переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ между уровнями иона Mn^{2+} в тетраэдрической координации [103], а пик при 575 нм соответствует спин-разрешенному переходу ${}^5E \rightarrow {}^5T_1$ иона Mn^{3+} в октаэдрической координации [175].

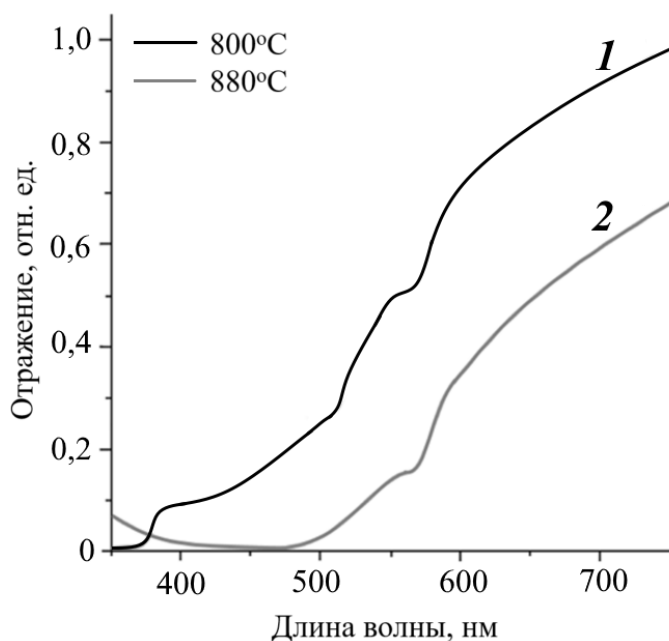


Рисунок 4.9 – Спектры диффузного отражения образца состава $2ZnO + Mn_2O_3$ после термообработки *образца 1* – 800°C и *образца 2* – 880°C

Таким образом, спектроскопические данные образца, отожженного при 800°C, в сочетании с данными РФА позволяют установить фазовый состав *образца 1*,

определить зарядовое состояние и положение ионов марганца в структуре гетеролита: Mn^{2+} замещает ионы Zn^{2+} в тетраэдрическое положение, тогда как Mn^{3+} находится в октаэдрическом кислородном окружении. Спектр диффузного отражения образца 2 содержит только полосу поглощения при 575 нм. Эти данные в сочетании с результатами РФА (рисунок 4.6) свидетельствуют об однофазности образца, отожженного при 880°C, и о наличии ионов Mn^{3+} , находящихся в октаэдрическом кислородном окружении.

Формирование финальной фазы гетеролита после термообработки при 880°C, в которой ионы марганца присутствуют только в степени окисления 3+, было также подтверждено методом РФЭС. Спектры РФЭС Zn_2SiO_4 после 880°C приведены на рисунке 4.10.

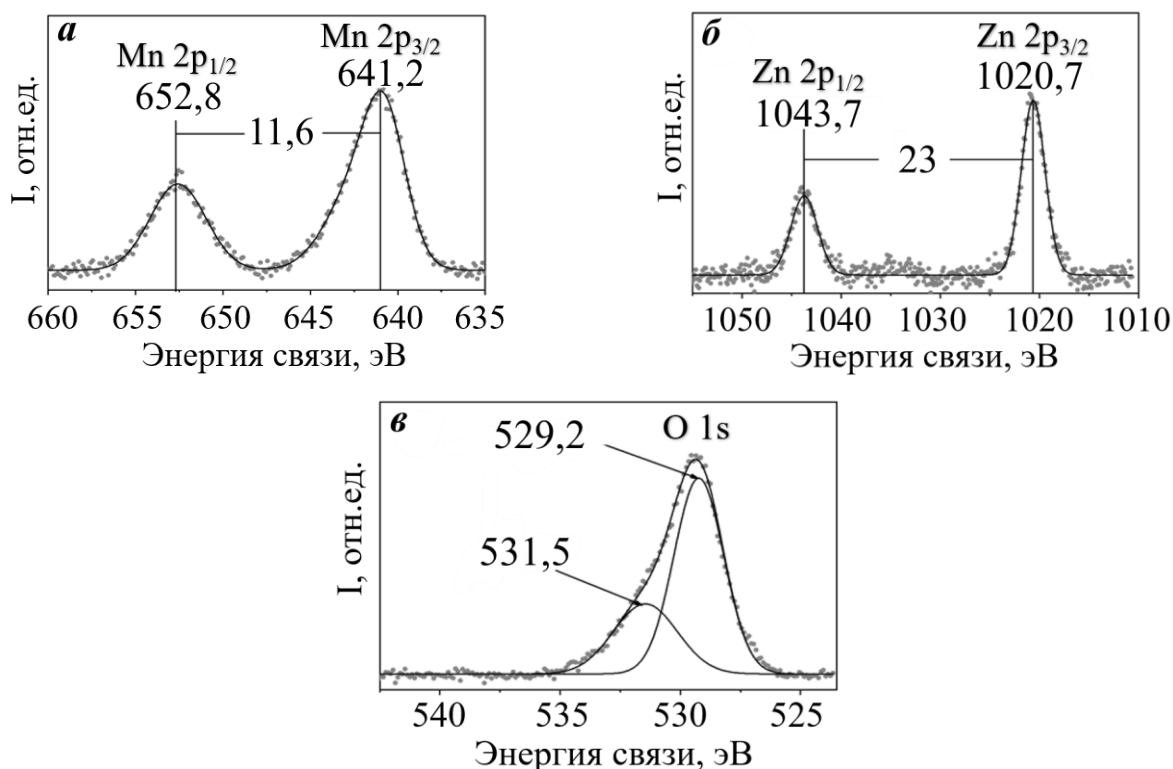


Рисунок 4.10 – Спектры РФЭС $ZnMn_2O_4$ после термообработки при 880°C: (а) Mn 2p; (б) Zn 2p; (в) O 1s

Максимумы Mn 2p показаны на рисунке 4.10а, с двумя отчетливыми максимумами при 652,8 и 641,2 эВ, которые относятся к состояниям Mn 2p_{1/2} и Mn 2p_{3/2} с разницей энергий связи 11,6 эВ, что соответствует Mn^{3+} [175, 176]. На рисунке 4.10б показано, что максимумы соответствуют состоянию Zn 2p, которое

разделилось на два максимума, появившихся при 1043,7 и 1020,7 эВ, что соответствует Zn 2p_{1/2} и Zn 2p_{3/2} ионов Zn²⁺, соответственно. Разница энергий связи между ними составляет 23 эВ, что хорошо согласуется с ранее опубликованными значениями в других работах [175, 176]. Состояние O 1s в ZnMn₂O₄, которое разделено на два максимума, как показано на рисунке 4.10в, расположенных при 529,2 и 531,5 эВ, приписываемые связи металла (Zn/Mn)–O и наличию OH, H₂O, адсорбированных на поверхности [175, 176].

Микрофотографии образца ZnMn₂O₄, отожженного при 880°C и 1180°C, приведены на рисунке 4.11. На рисунке 4.11а порошок после термообработки при 880°C представляет собой агломераты размером до 3-5 мкм, состоящие из зерен размером 200-500 нм сферической формы. Дополнительный отжиг этого образца при температуре 1180°C привел к укрупнению зерен до 5 мкм (рисунок 4.11б).

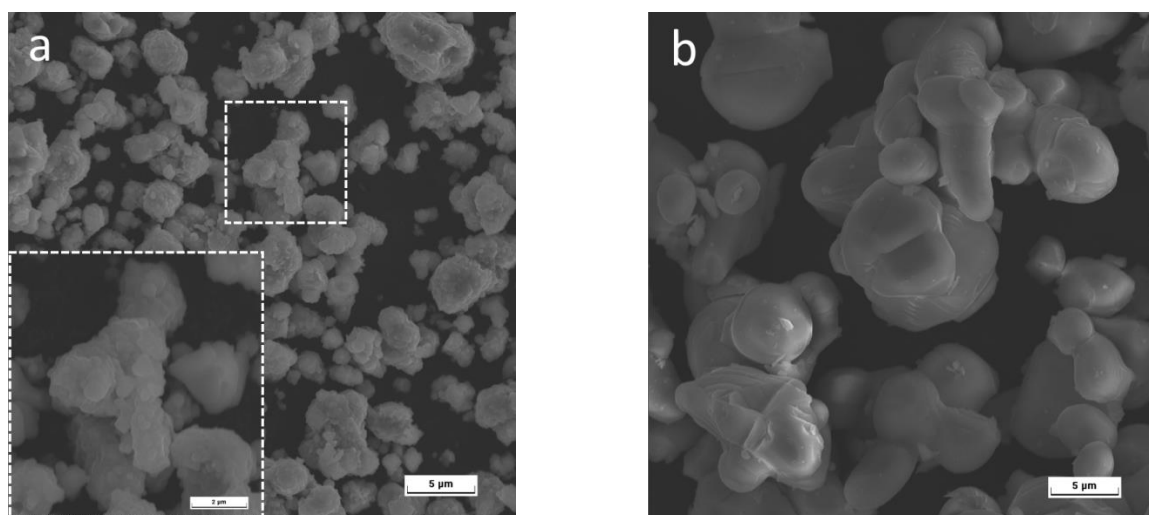


Рисунок 4.11 – Микрофотографии ZnMn₂O₄, отожженного при: (а) – 880°C; (б) – 1180°C

На заключительном этапе была исследована термическая устойчивость ZnMn₂O₄. На рисунке 4.12 представлены ТГ и ДТА образца ZnMn₂O₄, нагретого до 1400°C со скоростью 10°/мин. При температуре 1080°C на кривой ДТА наблюдается эндоэффект, соответствующий фазовому переходу 1 рода [172]. При температуре 1300°C происходит резкая потеря массы образца, сопровождаемая эндоэффектом. Рентгенофазовый анализ образца, отожженного при 1300°C в течение 8 часов, показал, что наряду с фазой гетеролита образец содержит небольшое количество ZnO

(врезка на рисунке 4.12). Следовательно, при этой температуре происходит распад $ZnMn_2O_4$ согласно реакции 4.16.

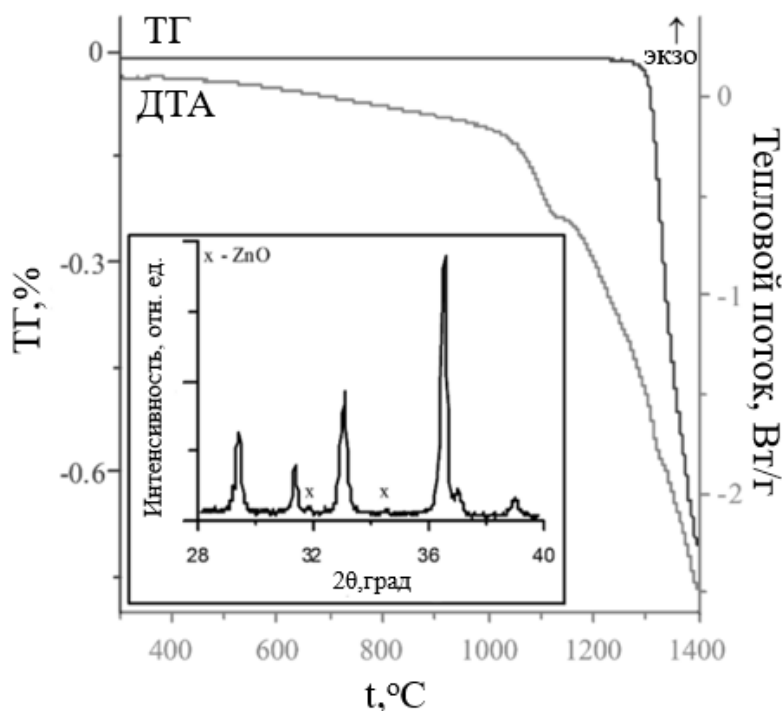
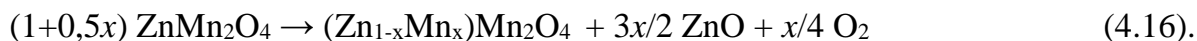


Рисунок 4.12 – Кривые ДТА и ТГ $ZnMn_2O_4$. На вставке показана дифрактограмма $ZnMn_2O_4$, отожженного при $1350^\circ C$ в течение 8 часов



Опираясь на полученные результаты установлено, что предел термической устойчивости гетеролита ограничен температурой $1300^\circ C$, после которой он разлагается на оксид и твердый раствор $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$ с выделением кислорода в газовую фазу.

Таким образом, комплекс термографических, рентгенографических и спектроскопических исследований позволил полностью проследить фазовую эволюцию, трансформацию зарядового состояния ионов марганца и их локализацию в продуктах взаимодействия оксидов цинка и марганца при твердофазном синтезе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Рассмотренные процессы последовательности фазообразования при твердофазном синтезе люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ могут быть представлены в виде схемы (рисунок 4.13).

В итоге исследования процесса твердофазного синтеза $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ показано, что образующиеся на начальном этапе термической активации исходной смеси ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 формируют промежуточные соединения $ZnMn^{3+}_2O_4$, $Mn^{2+}SiO_3$, Zn_2SiO_4 , в которых ионы марганца находятся либо в оптически неактивном состоянии, либо не содержат ионы марганца. Реакционная способность этих фаз существенно увеличивается лишь при достижении высоких температур. Однофазные образцы из области твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ могут быть получены только в результате соблюдения описанного выше температурно-временного режима твердофазного синтеза.

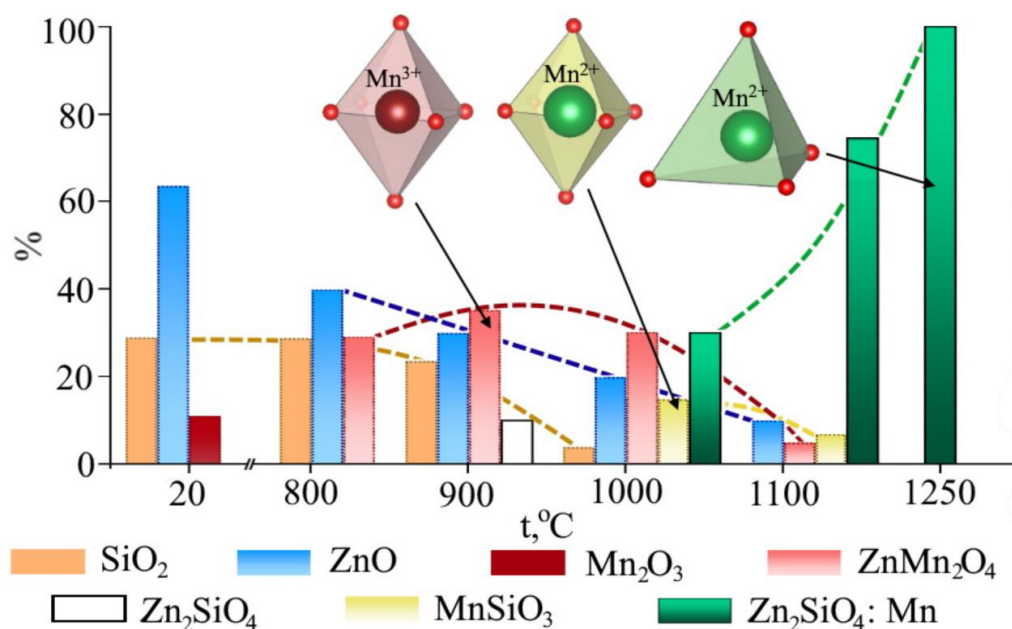


Рисунок 4.13 – схема локализации и зарядового состояния ионов марганца

4.2 Кристаллохимические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

Твердый раствор $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Для получения твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и определения его изоморфной емкости были приготовлены смеси из оксидов ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 (ч.д.а.) составов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, где $x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,13; 0,15; 0,18; 0,20; 0,23; 0,25; 0,28; 0,30$ по методике, разработанной в главе 2. Методом РФА было подтверждены данные работы [103], в которой установлено, что образцы твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с $x > 0,2$ неоднородны. Для контроля содержания марганца в синтезированных однофазных

образцах выполнен их энергодисперсионный анализ. Анализ был проведен в десяти различных областях каждого из исследуемых образцов. Согласно полученным данным для 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 [103].

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом полнопрофильного анализа Ритвельда. В качестве примера на рисунке 4.14 приведены дифрактограммы двух образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$.

На рисунке 4.15 представлена концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Параметры линейно возрастают с ростом концентрации марганца до $x = 0,13$. При этом размеры элементарной ячейки твердого раствора замещения изменяются в соответствии с размером и концентрацией замещающего иона ($r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$) [48].

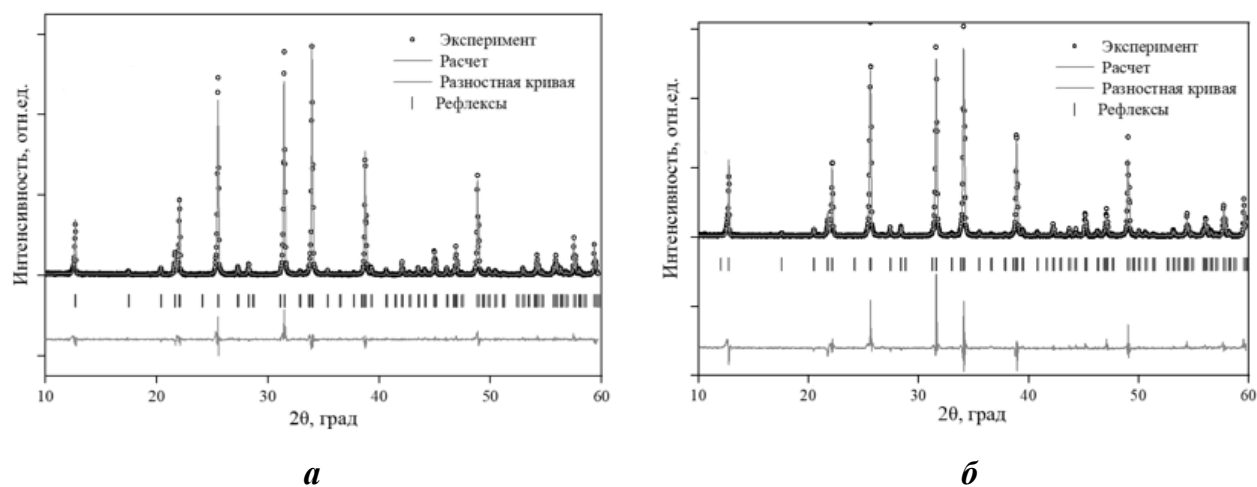


Рисунок 4.14 – Результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда спектров рентгеновской дифракции $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$ (а) и $Zn_{1,60}Mn_{0,40}SiO_4$ (б)

На концентрационных зависимостях при $x > 0,13$ наблюдается перегиб на концентрационной зависимости параметров кристаллической $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, что может быть связано с изменением механизма образования твердого раствора. Можно предположить, что при $x > 0,13$ образуется твердый раствор замещения-вычитания $Zn_{2-2x-\delta}Mn^{2+}_{2x-2\delta}Mn^{3+}_{2\delta}SiO_4$, в котором наряду с ионами Mn^{2+} присутствуют ионы Mn^{3+} .

В силу такого предположения матрица виллемита может допускать гетеровалентное замещение ионов цинка наряду с его изовалентным замещением ионами марганца, так и присутствие ионов-заместителей одного элемента в разных степенях окисления.

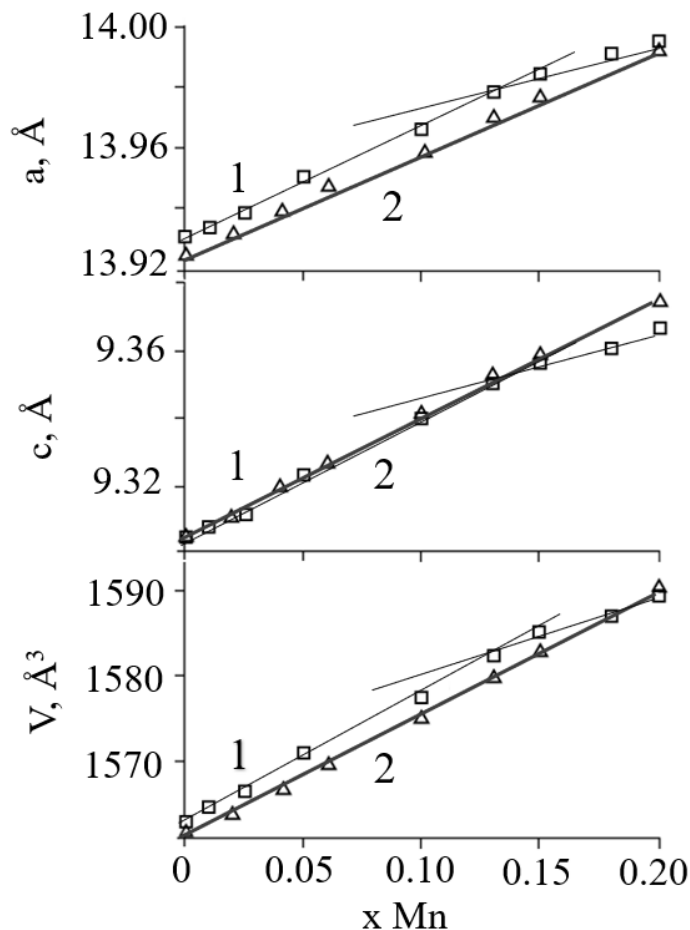


Рисунок 4.15 – Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (2)

Для определения зарядового состояния ионов марганца при $x > 0,13$ в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ были проанализированы полученные в настоящей работе спектры поглощения (рисунок 4.16). Отнесение полос поглощения приведено в комментариях к рисунку 4.22. Все полосы, за исключением сигнала поглощения при вблизи 570 нм, принадлежат d-d переходам между энергетическими уровнями Mn^{2+} при расщеплении термов 4D и 4G уровней в тетраэдрическом поле лигандов. Пик при 570 нм может быть отнесен к переходу ${}^5E \rightarrow {}^5T_1$ иона Mn^{3+} в октаэдрической координации [175]. Анализ литературы показал, что, действительно, трехзарядный марганец Mn^{3+} встречается, как правило, либо в шестикратном (октаэдр), либо в пятикратном

окружении. Однако в структуре виллемита все катионные позиции имеют тетраэдрическое окружение, поэтому появившийся на месте иона Mn^{2+} ион Mn^{3+} должен исказить кристаллическую решетку вокруг себя, стремясь к пятикратной или шестикратной координации. Следовательно, логично предположить, что при окислении ионов Mn^{2+} должно увеличиться и его координационное число кислородного окружения.

Одновременное присутствие ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{2+} в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при $x > 0,13$ было подтверждено методом вольтамперометрии (рисунок 4.17) [122]. Кроме того, в этой же работе сопоставление рентгеновской и пикнометрической плотностей составов из области твердого раствора выявило, что для составов с $x \leq 0,13$ образуется твердый раствор замещения, а для образцов $x > 0,13$ происходит смена механизма образования твердого раствора с замещения на замещение-вычитание. Процесс образования твердого раствора в этом случае может быть описан реакцией

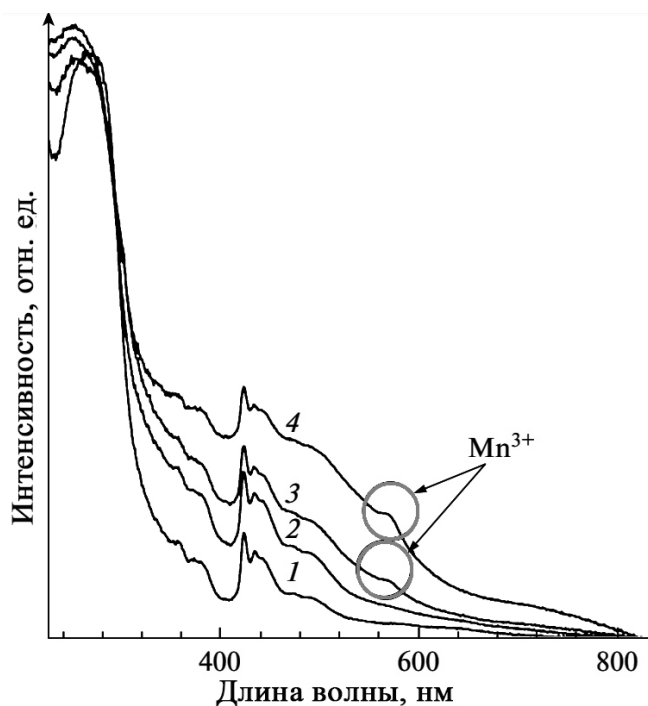


Рисунок 4.16 – Спектры поглощения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: $x = 0,1$ (1); 0,13 (2); 0,15 (3); 0,18 (4)

Для сопоставительного анализа структурных трансформаций полиэдрических составляющих структуры виллемита были получены ИК-спектры крайнего и

промежуточных составов твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: Zn_2SiO_4 , $Zn_{1,8}Mn_{0,2}SiO_4$ и $Zn_{1,6}Mn_{0,4}SiO_4$ (рисунок 4.18). Тетраэдру $[SiO_4]$ соответствуют несколько типов различных мод колебаний: при 867 см^{-1} - симметричные валентные колебания, при 900 , 932 и 977 см^{-1} - асимметричные валентные колебания, а при 460 см^{-1} - асимметричные деформационные колебания [157, 158]. Моды при 576 см^{-1} и 614 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям тетраэдров $[ZnIO_4]$ и $[Zn_2O_4]$ [157, 158]. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям SiO_2 [157] в спектрах отсутствуют. Анализ ИК-спектров образцов не выявил их отличий, которые были бы обусловлены изменением координационного числа ионов марганца. Вероятно, это связано с совпадением частот колебаний связей катионных полиэдров.

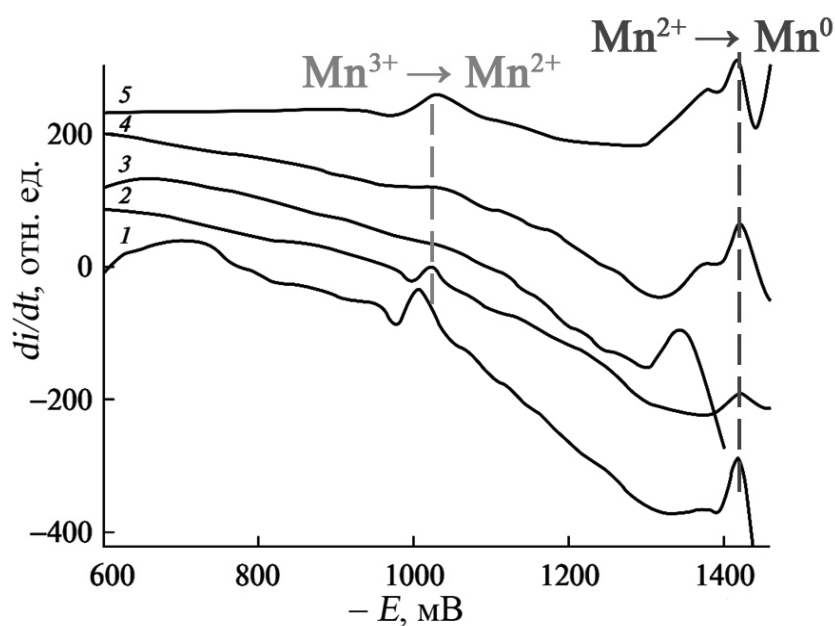


Рисунок 4.17 – Катодные вольтамперограммы: MnO_2 (1), Mn_2O_3 (2), ZnO (3), $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$ (4), $Zn_{1,60}Mn_{0,40}SiO_4$ (5) [122]

Возможность трансформации координационного окружения ионов марганца в структуре виллемита при формировании твердого раствора замещения-вычитания $Zn_{2-2x-δ}Mn^{2+}_{2x-2δ}Mn^{3+}_{2δ}SiO_4$ была смоделирована методом функционала плотности (DFT) [103]. Изменение зарядового состояния марганца привело к изменению его электронного строения и увеличению эффективного координационного числа

кислородных лигандов с 4 на 5 благодаря образованию вакансий в цинковой подрешетке (рисунок 4.19). Безусловно, что и изменение зарядового состояния части ионов марганца при $x > 0,13$ в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и искажение структуры твердого раствора должны привести к изменению не только его кристаллохимических, но и оптических свойств, которые будут рассмотрены ниже.

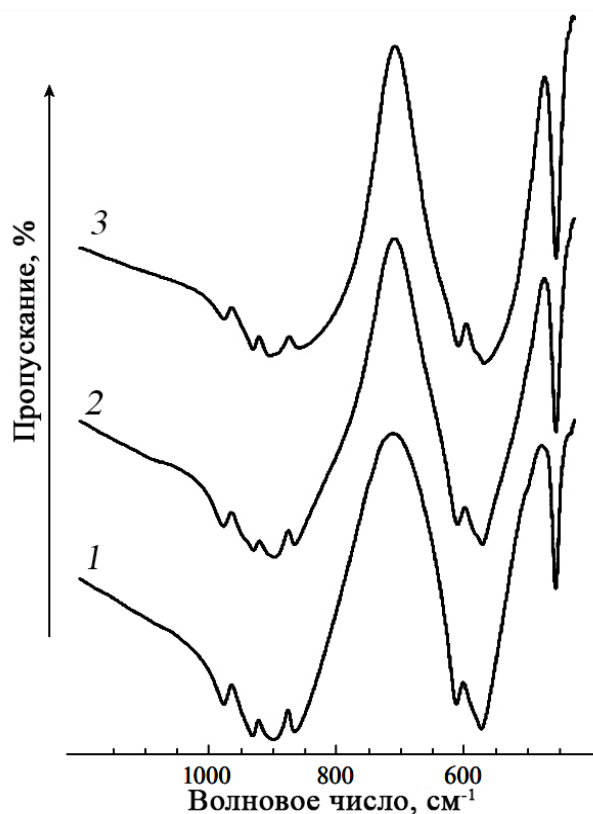


Рисунок 4.18 – ИК-спектры Zn_2SiO_4 (1), $Zn_{1,8}Mn_{0,2}SiO_4$ (2), $Zn_{1,6}Mn_{0,4}SiO_4$ (3)

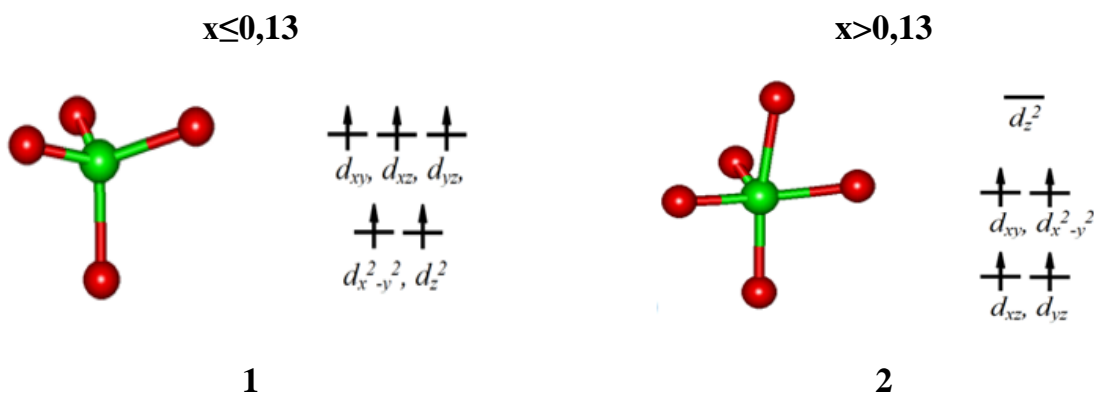


Рисунок 4.19 – Эффективное координационное число кислородных лигандов иона марганца в твердых растворах: замещения $Zn_{2-2x}Mn^{2+}_{2x}SiO_4$ (1), замещения-вычитания $Zn_{2-2x-8\delta}Mn^{2+}_{2x-2\delta}Mn^{3+}_{2\delta}SiO_4$ (2) [103]

Важно отметить, что смена механизма дефектообразования твердого раствора с $Zn_{2-2x}Mn^{2+}_{2x}SiO_4$ на $Zn_{2-2x-2\delta}Mn^{2+}_{2x-2\delta}Mn^{3+}_{2\delta}SiO_4$ обусловлена соотношением размеров катионов матрицы и замещающего его допанта. За счет разницы в размерах ионов цинка и марганца ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$ [48]) при увеличении концентрации марганца нарастают деформационные искажения кристаллической решетки. При $x = 0,13$ достигается их критическое значение, при последующем увеличении x деформации решетки уменьшаются за счет окисления части ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} с меньшим ионным радиусом ($r_i(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$ [48]).

Твердый раствор $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Поскольку при увеличении x деформации решетки $Zn_{2-2x}Mn^{2+}_{2x}SiO_4$ уменьшаются за счет окисления части ионов-активаторов Mn^{2+} до Mn^{3+} с меньшим ионным радиусом ($r(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$ [48]), можно предположить, что замещение части ионов цинка в структуре Zn_2SiO_4 ионами магния ($r(Mg^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$ [48]), позволит ввести в структуру большее количество ионов Mn^{2+} .

Исследование влияния магния на люминесцентные свойства $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ было описано в нескольких работах [128, 130-132]. Было показано, что при постоянной концентрации марганца (4 ± 1) мол.% зависимость интенсивности люминесценции при переменной концентрации магния носит экстремальный характер. Ее максимальная величина наблюдается при (4 ± 1) мол.% магния. Следовательно, систематическое исследование концентрационных зависимостей кристаллохимических и люминесцентных свойств твердых растворов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$, при переменном марганце ($0 \leq x \leq 0,2$) и фиксированной концентрации ионов магния позволит выяснить роль содопанта в формировании свойств люминофора $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4: Mn^{2+}$.

Для выяснения влияния магния на кристаллохимические свойства $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ синтезирована серия образцов твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,1; 0,13; 0,15; 0,20$). Методом РФА установлено, что все образцы однофазны и кристаллизуются в структуре виллемита. В качестве примера на рисунке 4.20 представлены результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда спектра рентгеновской дифракции $(Zn_{0,76}Mg_{0,04})_2Mn_{0,40}SiO_4$.

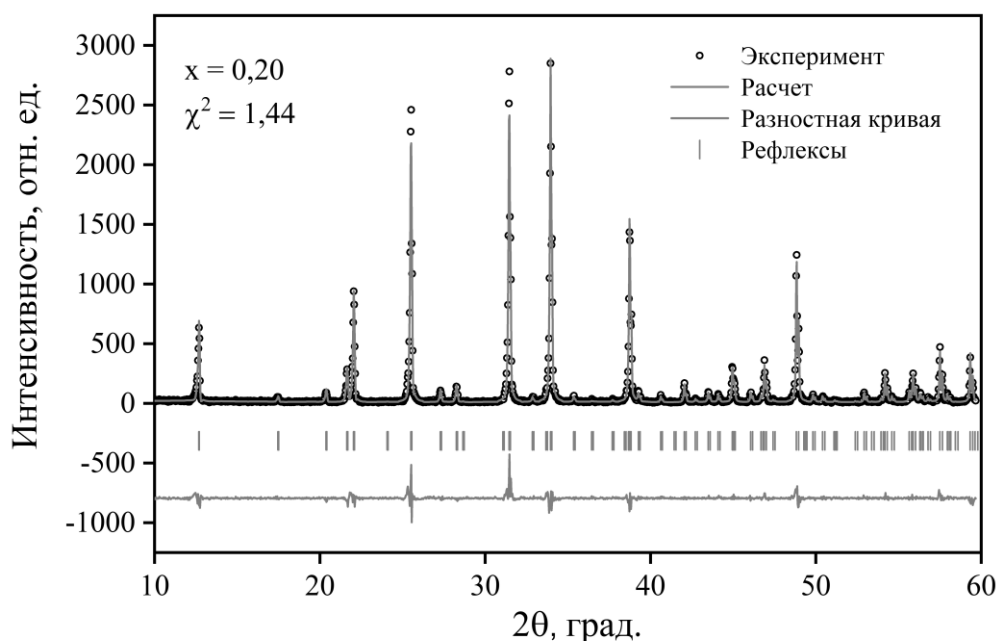


Рисунок 4.20 – Результаты полнопрофильного анализа дифрактограммы образца $(\text{Zn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$

На рисунке 4.15 представлена концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ в сравнении с $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$. Темпы роста их линейных параметров и объемов элементарных ячеек с увеличением содержания марганца в области твердых растворов замещения близки. Замещение части ионов цинка 4 мол.% магния в $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ понижает параметр a и объем элементарной ячейки V , параметр c при любых одинаковых концентрациях марганца совпадает. Этот факт можно объяснить на основе учета особенностей структуры виллемита. Структуру Zn_2SiO_4 образуют шестичленные кольца из чередующихся тетраэдров $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ бесконечно повторяющиеся вдоль оси c (рисунок 4.21).

При замещении ионов цинка на большие ионы марганца металл-кислородные тетраэдры увеличиваются в размерах, что влечет за собой рост всех кристаллохимических параметров. При замещении в этом твердом растворе части ионов цинка на магний происходит уменьшение диаметра шестичленного кольца в плоскости (a_1a_2) . Параметр c при этом будет определяться размерами тех тетраэдров, в которых ионы цинка замещены ионами марганца. Поэтому параметр c при

одинаковых концентрациях марганца в $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ совпадает (рисунок 4.15).

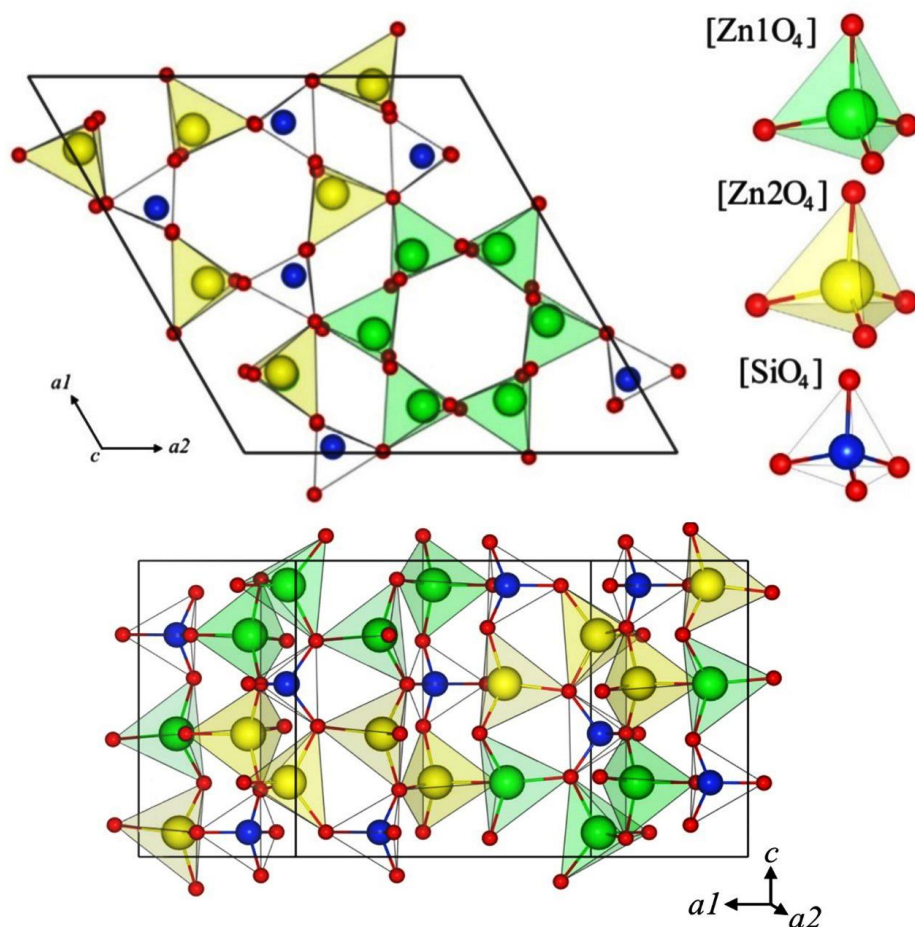


Рисунок 4.21 – Проекция структуры виллемита Zn_2SiO_4 на плоскость (ab) и схема расположения бесконечно повторяющихся металл-кислородных колец вдоль оси c

Для установления зарядового состояния марганца в твердом растворе $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ при $x \geq 0,13$ использован спектроскопический метод. На рисунке 4.22 представлены спектры поглощения образцов $\text{Zn}_{1,74}\text{Mn}_{0,26}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_{1,60}\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$, $(\text{Zn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$.

В качестве эталонов сравнения выбраны образцы $\text{Zn}_{1,74}\text{Mn}_{0,26}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1,60}\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$, содержащие только ионы Mn^{2+} и смесь ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} в структуре виллемита, соответственно. Поглощение с максимумом при 355 нм соответствует переходу ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_1({}^4\text{D})$, ~ 380 нм - ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, 421 нм - ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_1({}^4\text{G})$, 435 нм - ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$, ~ 480 нм - ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ [27, 29, 177]. Все эти полосы поглощения образцов принадлежат d-d переходам между

энергетическими уровнями Mn^{2+} в связи с расщеплением термов 4D и 4G . Помимо перечисленных полос на *кривой 2* присутствует полоса поглощения вблизи 570 нм, указывающая на присутствие ионов Mn^{3+} в образце $Zn_{1,60}Mn_{0,40}SiO_4$ [175]. Отсутствие этого сигнала на *кривой 3* свидетельствует об отсутствии Mn^{3+} в образце $(Zn_{0,76}Mg_{0,04})_2Mn_{0,40}SiO_4$, что было также подтверждено с помощью вольтамперометрии (рисунок 4.23) [124].

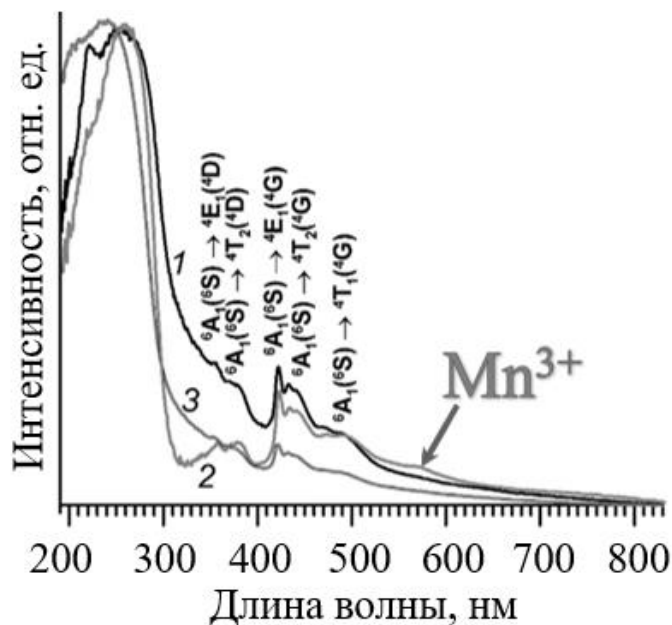


Рисунок 4.22 – Спектры поглощения образцов: $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$ (1), $Zn_{1,60}Mn_{0,40}SiO_4$ (2), $(Zn_{0,76}Mg_{0,04})_2Mn_{0,40}SiO_4$ (3)

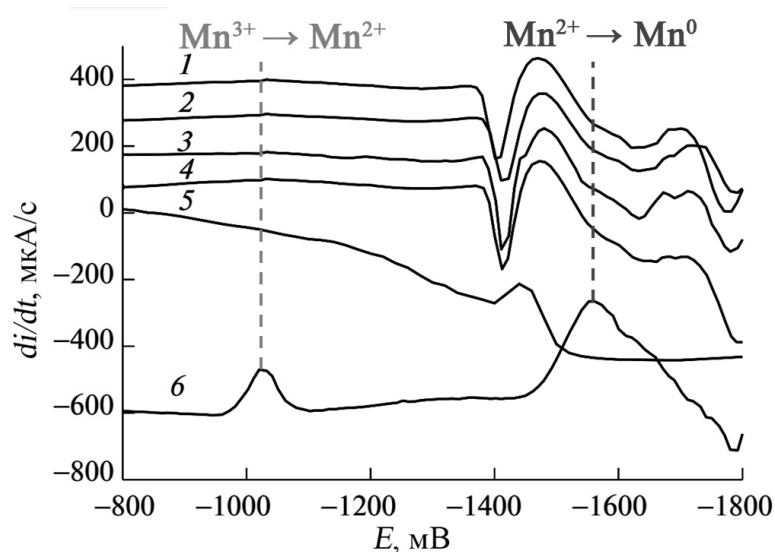


Рисунок 4.23 – Катодные вольтамперограммы: $(Zn_{0,68-x}Mg_{0,12})_2Mn_{0,4}SiO_4$ (1), $(Zn_{0,76}Mg_{0,04})_2Mn_{0,40}SiO_4$ (2), $(Zn_{0,73}Mg_{0,12})_2Mn_{0,30}SiO_4$ (3), $(Zn_{0,81-x}Mg_{0,04})_2Mn_{0,3}SiO_4$ (4), ZnO (5), Mn_2O_3 (6) [124]

Следовательно, в результате проведенного комплексного исследования установлено, что введение 4 мол.% магния предотвращает окисление ионов Mn^{2+} в твердом растворе $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$.

4.3 Люминесценция твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

Известно, что прямой электронный переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в Mn^{2+} запрещен правилами отбора по спину и четности [61-66], однако возникновение зеленого свечения люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ может реализоваться за счет частичного снятия этих запретов. Вероятность увеличения интенсивности свечения растет при:

- понижении симметрии тетраэдров $[MnO_4]^{6-}$ и $[Mn_2O_4]^{6-}$;
- росте концентрации оптически активного иона Mn^{2+} .

Различная степень влияния перечисленных причин влияет на механизмы разгорания и тушения люминесценции.

Твердый раствор $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,13; 0,15; 0,18; 0,20$). Спектры люминесценции однофазных образцов протяженного твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, измеренные под действием возбуждающего излучения с длиной волны 260 нм, представлены на рисунке 4.24.

Во всех спектрах наблюдается интенсивный пик при ~ 528 нм, который принадлежит переходу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ иона Mn^{2+} . Интенсивность люминесценции растет с ростом содержания марганца до $x = 0,13$ (Рисунок 4.24а). При замещении ионов цинка большими по размеру ионами марганца возрастают анизотропные концентрационные деформации матричной кристаллической решетки [3]. При этом существенно деформируются и катионные полиэдры. Эти деформации усиливаются с ростом концентрации допанта, локальная симметрия полиэдров $[MnO_4]^{6-}$ понижается, что, в свою очередь, способствует снятию вырождения d -уровней [95, 103] и росту вероятности излучательного перехода за счет прогрессирующей асимметрии тетраэдрического поля лигандов.

При больших значениях x наблюдается тушение люминесценции (рисунок 4.24б). Концентрационная область тушения люминесценции совпадает с областью существования твердого раствора замещения-вычитания $Zn_{2-2x-\delta}Mn^{2+}_{2x-2\delta}Mn^{3+}_{2\delta}SiO_4$. Следовательно, падение интенсивности свечения в

основном связано с уменьшением числа оптически активных ионов Mn^{2+} . Кроме того, происходит диссипация части энергии возбуждения на нерегулярностях кристаллической решетки, обусловленных появлением вакансий в цинковой подсистеме.

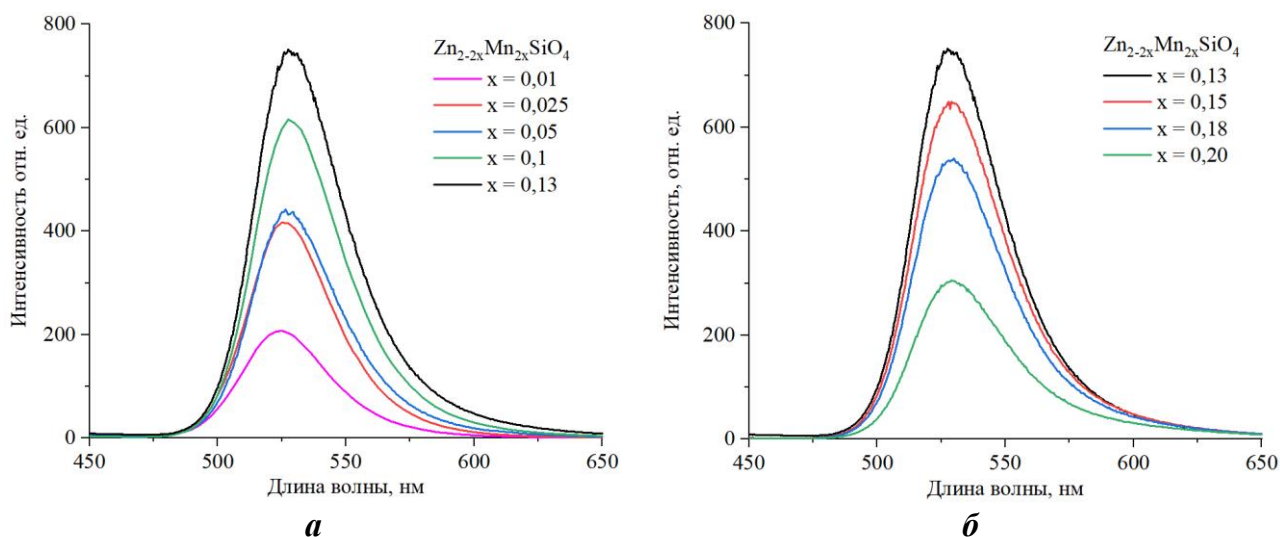


Рисунок 4.24 – Спектры люминесценции твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: возрастание (а) и уменьшение (б) интенсивности люминесценции при $\lambda_{ex} = 260$ нм

Все полученные эмиссионные полосы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ несимметричны (рисунок 4.25). Несимметричность эмиссионных пиков, как показано в работах [22, 118, 123], свидетельствует об их неэлементарности. Такие максимумы складываются из сигналов от нескольких ионов-активаторов и могут быть описаны суперпозицией соответствующих гауссиан.

Неэлементарность люминесцентных пиков связана с особенностями структуры виллемита и определяется тем, что катионы Zn^{2+} занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции $Zn1$ и $Zn2$.

В таблице 4.2 приведены полученные значения длин волн, соответствующих максимумам двух гауссиан для ряда составов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Оба максимума с ростом x смещаются в длинноволновую область. Поскольку с ростом x «красный сдвиг» демонстрируют оба пика, можно сделать вывод о том, что параметры кристаллического поля меняются для обеих позиций, занимаемыми ионами-активаторами.

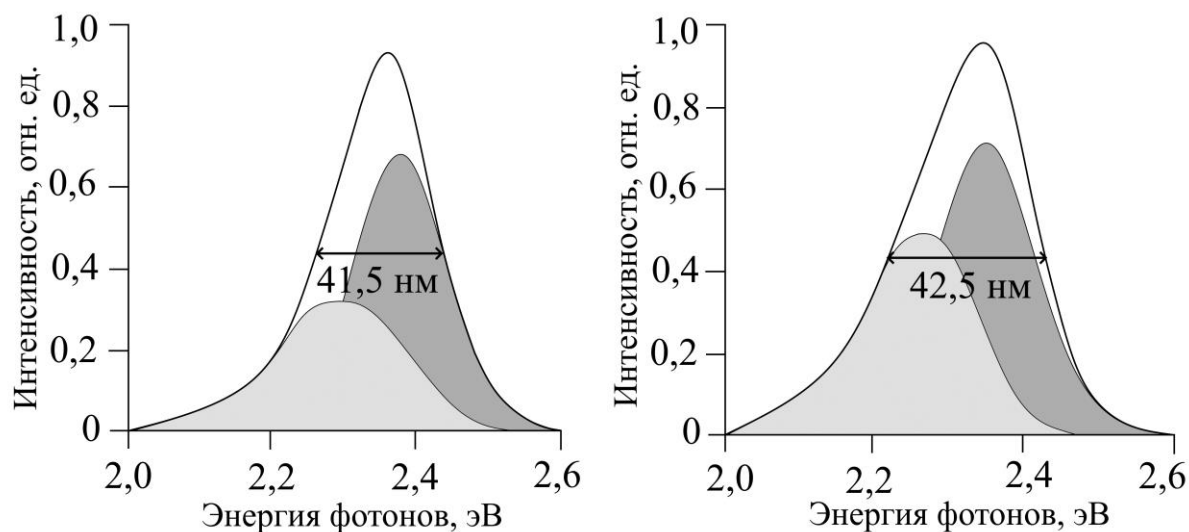


Рисунок 4.25 – Спектры люминесценции образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: $x = 0,05$ (1), $0,13$ (2): интегральная огибающая и гауссовы составляющие, соответствующие люминесценции разных центров $Zn1$ и $Zn2$

Таблица 4.2 – Зависимость положения максимумов гауссовых составляющих при разложении пиков люминесценции образцов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ от величины x

| $x \rightarrow$ Длина волны | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,10 | 0,13 | 0,15 | 0,18 | 0,20 |
|--------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| λ_1 , нм | 522 | 525 | 526 | 527 | 527 | 528 | 528 | 529 |
| λ_2 , нм | 540 | 542 | 545 | 548 | 549 | 552 | 553 | 557 |

Твердый раствор $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,13; 0,15; 0,20$). Спектры люминесценции твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ в сопоставлении с $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$ приведены на рисунке 4.26а. Спектры эмиссии содержат интенсивную полосу в области 470-670 нм, связанную с переходом ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в ионах Mn^{2+} . Интенсивность излучения твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ возрастает с ростом x до 0,06, при дальнейшем росте содержания марганца происходит тушение люминесценции.

Достижение максимального значения интенсивности свечения в $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ происходит при меньшем значении x , чем в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Несмотря на то, что в $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ окисления ионов-активаторов Mn^{2+} не происходит, а протяженность твердого раствора замещения увеличена до $x = 0,2$, концентрационное тушение наблюдается уже при $x > 0,06$. Наиболее вероятной

причиной этого может быть взаимодействие $Mn^{2+} - Mn^{2+}$, поскольку добавление магния привело к уменьшению параметра a кристаллической решетки по сравнению с $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, а, следовательно, и к уменьшению расстояния между ионами марганца. Эта версия подтверждается результатами электрохимического исследования образцов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$, показавшими кластеризацию ионов Mn^{2+} при $x > 0,06$ [124].

Все полученные эмиссионные полосы $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ несимметричны. В качестве примера на рисунке 4.26б представлен экспериментальный спектр $(Zn_{0,94}Mg_{0,04})_2Mn_{0,04}SiO_4$. Несимметричность эмиссионных пиков, как показано и для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, свидетельствует об их неэлементарности и могут быть описаны суперпозицией соответствующих гауссиан.

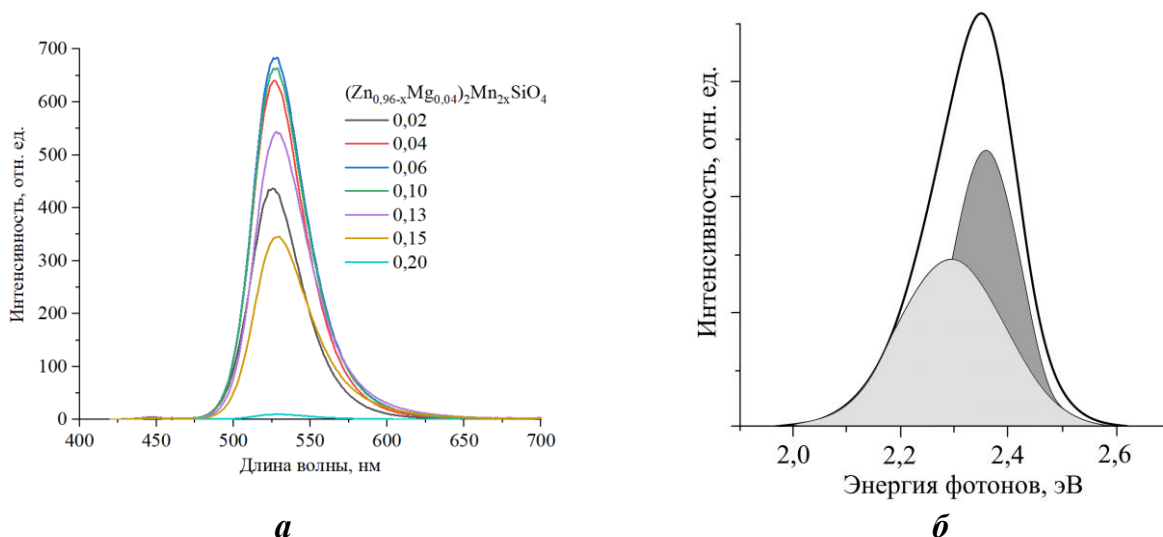


Рисунок 4.26 – Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 260$ нм) твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (a) и образца $(Zn_{0,94}Mg_{0,04})_2Mn_{0,04}SiO_4$

С ростом значения x для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ наблюдается сдвиг этих эмиссионных пиков в сторону более длинных волн – «красный сдвиг». В таблице 4.3 приведены полученные значения длин волн для максимумов двух гауссиан для образцов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Оба максимума с ростом x смещаются в длинноволновую область. Сдвиг спектров люминесценции коррелирует с ростом параметра a и объема V элементарной ячейки при увеличении концентрации марганца. Данные для образца с $x = 0,2$ в таблице не приведены, так как из-за низкой интенсивности люминесценции погрешность при анализе велика.

Таблица 4.3 – Зависимость положения максимумов гауссовых составляющих при разложении пиков люминесценции образцов $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$

| $x \rightarrow$ Длина волны | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,10 | 0,13 | 0,15 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| λ_1 , нм | 524 | 525 | 525 | 526 | 527 | 527 |
| λ_2 , нм | 541 | 544 | 545 | 547 | 549 | 550 |

Авторами [123] при исследовании люминесценции $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ было показано, что интегральная светимость пиков 1 и 2 соответствует площади гауссиан (S_1 и S_2) и определяются заселенностью позиций $Zn1$ и $Zn2$ ионами Mn^{2+} . Поскольку соотношение площадей S_1/S_2 отличается от единицы, эти авторы пришли к выводу, что неэквивалентные цинковые позиции в структуре виллемита заселены ионами-активатора Mn^{2+} неодинаково. Соотношение площадей гауссиан S_1/S_2 в спектрах люминесценции $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ приведены на рисунке 4.27.

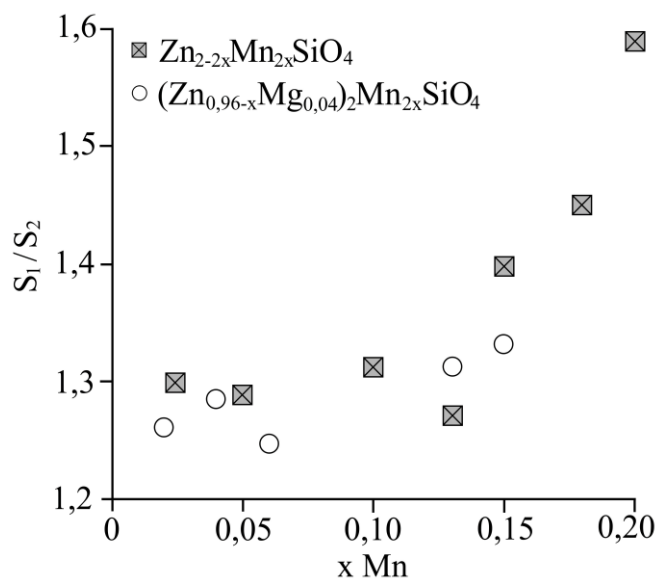


Рисунок 4.27 – Зависимость соотношения площадей пиков гауссовых составляющих, соответствующих свечению разных центров от содержания марганца в образцах $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$

Расчеты показывают, что в области существования твердых растворов изовалентного замещения отношение интенсивностей, а, следовательно, и

распределение ионов Mn^{2+} по позициям $Zn1$ и $Zn2$ остается практически неизменным, причем превалирует заселенность первой позиции. При смене механизма образования твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при $x > 0,13$ соотношение S_1/S_2 возрастает. Из этого следует, что изменяется и характер заселенности позиций цинка ионами Mn^{2+} . Очевидно, что окисление ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} в области существования твердого раствора замещения-вычитания уменьшает концентрацию ионов Mn^{2+} , а увеличение соотношения S_1/S_2 означает, что уменьшение концентрации ионов-активаторов Mn^{2+} происходит активнее в позиции $Zn2$. Тот факт, что для образцов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ при $x > 0,1$ происходит тушение люминесценции, не связанное с окислением ионов Mn^{2+} , при неизменном соотношении S_1/S_2 подтверждает предположение о том, что причиной тушения люминесценции может быть выход ионов марганца из оптически активного состояния за счет постепенного усиления их обменного взаимодействия. Действительно, авторами [126] показано, что в обменные пары могут объединяться соседние ионы марганца, находящиеся в позициях $Zn1$ и $Zn2$. Значит, при таком механизме тушения люминесценции площади пиков S_1 и S_2 будут уменьшаться одинаково, а их соотношение оставаться постоянным.

4.4 Сопоставительный анализ интегральной светимости твердых растворов

$Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

Концентрационные зависимости интегральной светимости твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ приведены на рисунке 4.28.

Сопоставление концентрационных кривых показывает, что введение ионов магния в катионную подрешетку марганец-замещенного виллемита приводит к смещению максимума интенсивности люминесценции в область меньших значений x , а максимальная интенсивность достигается при различной концентрации иона-активатора. Так, рост интенсивности для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ происходит с увеличением до $x = 0,13$, для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ - до $x = 0,06$. И в том, и в другом твердых растворах при содержании марганца выше указанных значений наблюдается концентрационное тушение.

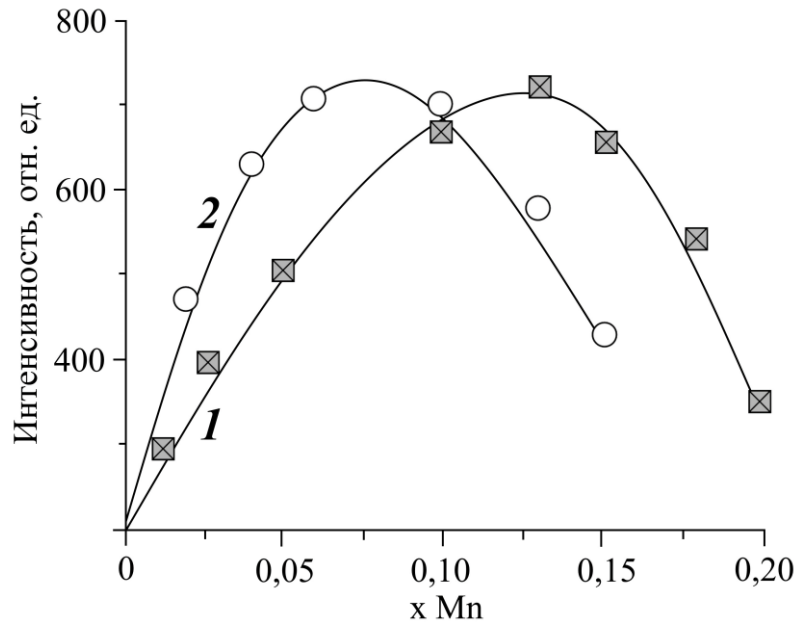


Рисунок 4.28 – Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (2), $\lambda_{ex} = 260$ нм

Согласно полученным данным интенсивность свечения $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ выше при $x \leq 0,06$, чем для твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при одинаковых концентрациях иона-активатора. Возможными причинами увеличения интенсивности свечения кристаллофосфоров могут быть, во-первых, отличия в размерах кристаллитов, во-вторых, - уменьшение потерь энергии возбуждения электронов на безызлучательные переходы, в-третьих, - уменьшение потерь энергии возбуждения на возможные неосновные излучательные переходы.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов. Методом электронной микроскопии установлено, что размеры кристаллитов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ одинаковы и составляют 1 – 3 мкм. Близость размеров кристаллитов обусловлена идентичными условиями синтеза образцов твердых растворов. Поскольку размеры частиц порошков указанных твердых растворов одинаковы, этот фактор не может быть причиной, влияющей на различие интенсивности их люминесценции при одинаковой концентрации оптически активных ионов.

Уменьшение потерь энергии на безызлучательные переходы при релаксации возбужденных электронов, а, следовательно, и увеличение интенсивности свечения при содопировании магнием может быть обусловлено либо появлением

дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне, либо частичным снятием деформаций регулярной кристаллической решетки виллемита при допировании ионами Mn^{2+} . Предположение о появлении дополнительных энергетических уровней противоречит экспериментальным данным [134, 135], где установлено, что полоса поглощения $[MgO_4]^{6-}$ была расположена около 154 нм в вакуумной ультрафиолетовой области и в оптическом диапазоне 190 – 830 нм ион Mg^{2+} в структуре виллемита энергию не поглощает. Следовательно, и этот фактор не может служить объяснением уменьшения потерь энергии на безызлучательные переходы в $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ по сравнению с таковыми для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при указанных концентрациях марганца. Можно предположить, что ослабление электрон-фононного взаимодействия, а, следовательно, и уменьшение потерь излучательной энергии при введении ионов магния могут быть обусловлены в этом случае формированием особенностей кристаллической структуры в содопированном виллемите. На рисунке 4.29 приведена гипотетическая схема формирования структуры твёрдых растворов $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. При замещении цинка большим по размеру ионом Mn^{2+} формируется протяжённая область искажений кристаллической решетки (рисунок 4.29б). Введение содопанта Mg^{2+} с меньшим, чем у цинка, радиусом может способствовать сокращению области деформаций регулярной структуры виллемита (рисунок 4.29в), тем самым уменьшая потери на безызлучательные переходы и увеличивая интенсивность люминесценции.

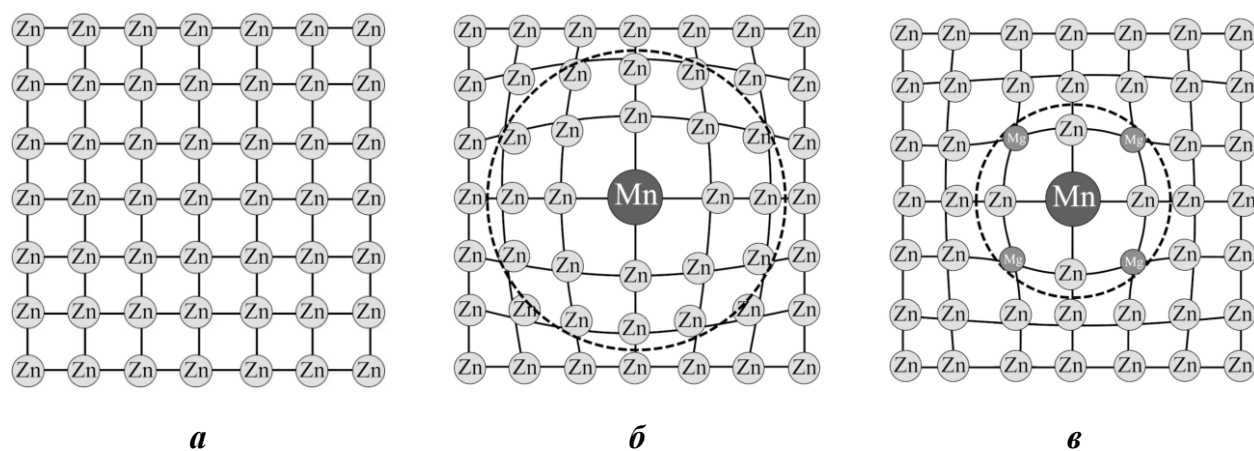


Рисунок 4.29 – Схема локальных искажений структуры Zn_2SiO_4 (а) и твёрдых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (б) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (в)

Уменьшению потерь энергии излучения находит свое подтверждение в результатах измерения времени затухания исследуемых люминофоров. Рисунок 4.30 демонстрирует кривые затухания люминофоров $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ для составов с $x = 0,06$ при возбуждении излучением с длиной волны 260 нм. Кривые затухания могут быть описаны биэкспоненциальным уравнением $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, где I – интенсивность люминофора, A_1, A_2 – константы, t – время, два различных времени жизни τ_1 и τ_2 определяются как времена, когда интенсивность уменьшается до $1/e$ от первоначальной интенсивности. Обе кривые характеризуются двумя временами затухания (таблица 4.4). Расчет среднего времени затухания по уравнению $\tau = (A_2\tau_2^2 + A_1\tau_1^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$ показывает, что введение содопанта магния приводит к его увеличению. Увеличение среднего времени затухания подтверждает, что введение магния приводит к нивелированию деформаций кристаллической решетки $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, благодаря чему уменьшаются потери энергии излучения.

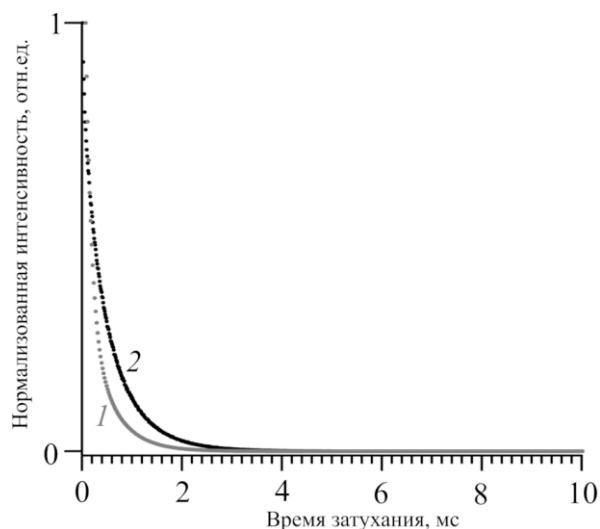


Рисунок 4.30 – Кривые затухания для образцов $Zn_{1,88}Mn_{0,12}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,9}Mg_{0,04})_2Mn_{0,12}SiO_4$ (2)

Таблица 4.4 – Времена затухания люминесценции образцов $Zn_{1,88}Mn_{0,12}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

| | τ_1 , мс | A_1 | τ_2 , мс | A_2 | τ , мс |
|---------------------------------------|---------------|-------|---------------|-------|-------------|
| $Zn_{1,88}Mn_{0,12}SiO_4$ | 0,109 | 1,329 | 0,479 | 0,387 | 0,317 |
| $(Zn_{0,9}Mg_{0,04})_2Mn_{0,12}SiO_4$ | 0,074 | 0,933 | 0,550 | 2,506 | 0,528 |

Таким образом, одной из причин усиления свечения содопированного магнием кристаллофосфора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ может быть уменьшение диссипации энергии возбуждения за счет уменьшения локальных областей искажения кристаллической структуры.

Рассмотрим третью возможную причину в различии интенсивности люминесценции исследуемых твердых растворов. Естественно предположить, что присутствие ионов магния может сказываться на конфигурационных кривых кристаллического поля. В работе [105] показано, что в люминофоре $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ возможно появление синего излучения в области видимого спектра при длине волны возбуждения 420 нм, что соответствует переходу ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Нами замечено, что максимум люминесценции для всех исследованных образцов наблюдается не только при длине волны зеленого свечения ~ 528 нм, но и при длине волны около 445 нм, значительно меньшей интенсивности (рисунок 4.26а). Это указывает на возможность частичного снятия запрета по четности на неосновной разрешенный переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. На рисунке 4.31а представлены спектры люминесценции образцов твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x = 0,025; 0,05; 0,13$) при возбуждении излучением с длиной волны 260 нм. Для всех образцов наблюдается максимум люминесценции при длине волны 420 нм, что указывает на частичное снятие запретов на излучательный переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$.

При увеличении концентрации марганца в образцах твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ от $x = 0,01$ до 0,13 интенсивность люминесценции неосновного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ возрастает, что указывает на увеличение потерь энергии, сказывающееся на интенсивности люминесценции основного перехода зеленого излучения ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$.

Введение содопанта-магния снижает эффективность синего свечения ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ (рисунок 4.31б). Это означает, что интенсивность люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ должна возрасти. Согласно полученным данным, интенсивность зеленого свечения содопированного образца $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Mg}^{2+}$ действительно превышает таковую для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ при $x < 0,06$ (рисунок 4.28).

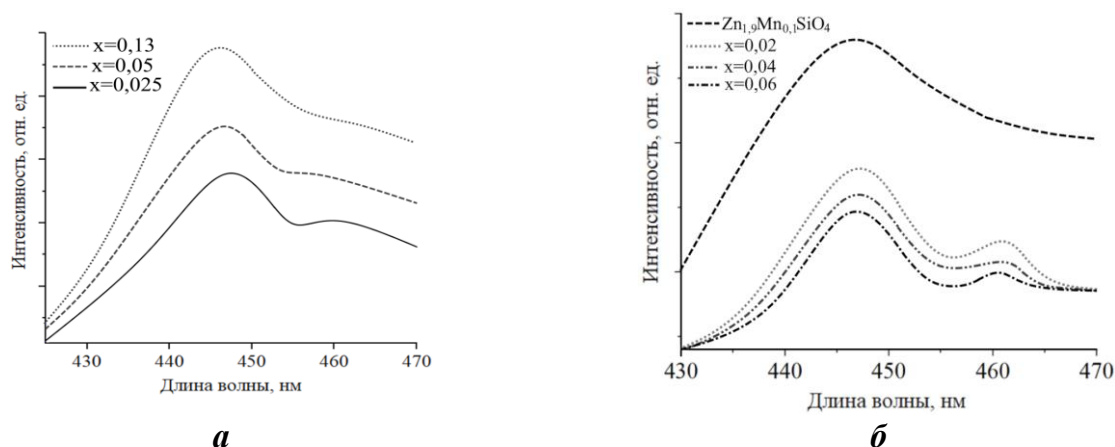


Рисунок 4.31 – Спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (а) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (б), $\lambda_{ex} = 260$ нм

Таким образом, для твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ при увеличении концентрации марганца рост интенсивности люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ происходит благодаря снижению потерь эффективных носителей заряда, участвующих в излучательной рекомбинации неосновного перехода синего свечения ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. При введении оптически неактивного содопанта-магния возможными доминирующими факторами увеличения интенсивности люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ является усиление запрета для неосновного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ и уменьшение диссипации энергии возбуждения за счет уменьшения локальных областей искажения кристаллической структуры.

В заключении этого раздела рассмотрим кристаллохимический аспект влияния концентрации и распределения оптически активных ионов марганца по неэквивалентным структурным катионным позициям виллемита. На рисунке 4.32 представлена концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения ионов в позициях $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$ для твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$.

Для всех образцов с ростом количества x ионов-активаторов Mn^{2+} максимумы элементарных пиков смещаются в область меньших энергий. Но для ионов Mn^{2+} в позиции $Zn1$ красный сдвиг значительно меньше, чем для гауссианы для $Mn/Zn2$. Разница энергий эмиссии основного разрешенного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ для каждого из составов твердых растворов определяет диапазон цвета свечения.

Наибольший вклад в интенсивность люминесценции дает ион Mn^{2+} , занимающий позицию *Zn1* (рисунок 4.32). При увеличении концентрации марганца в обеих сериях твердых растворов увеличивается разница в энергии высвечивания *Mn/Zn1* и *Mn/Zn2*, что вызывает красный сдвиг (от 524 до 530 нм). При этом результирующий максимум люминесценции сдвигается в желто-зеленую область видимого излучения (рисунок 4.33).

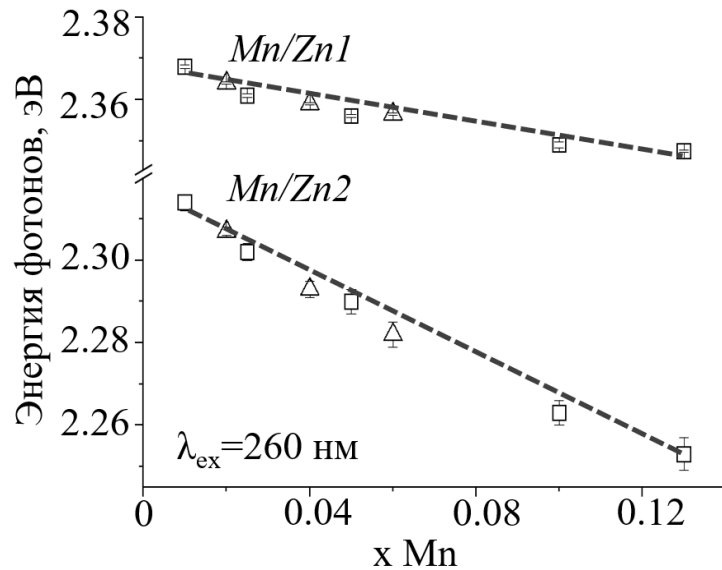


Рисунок 4.32 – Концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения *Mn/Zn1* и *Mn/Zn2* твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (квадраты) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (треугольники)

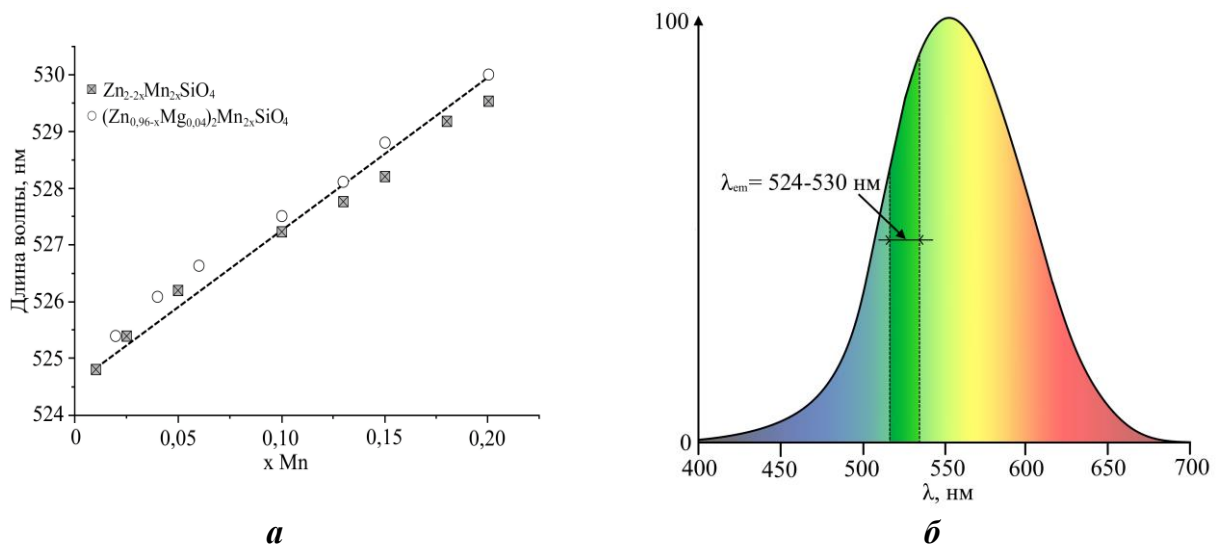


Рисунок 4.33 – концентрационные зависимости длина волны максимума люминесценции (а) и диапазон длин волн излучения (б) твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$

4.5 Выводы по главе 4

1. Установлена последовательность фазообразования при твердофазном синтезе твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что на начальном этапе термоактивации оксидной смеси образуются $ZnMn_2O_4$, Zn_2SiO_4 и $MnSiO_3$. На основе учета полученной информации разработаны температурно-временные параметры синтеза финального продукта.

2. Методом РФА определены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ рядом спектроскопических методов установлено зарядовое состояние иона-активатора.

Показано, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ограничена составом с $x = 0,20$. Установлено, что отклонение от закона Вегарда при x больше 0,13 связано с частичным окислением ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} , а смена механизма образования твердого раствора замещения на замещения - вычитания обусловлены лабильностью кристаллической структуры матрицы Zn_2SiO_4 .

Введение содопанта-магния в катионную подрешетку $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ приводит к линейной зависимости параметров элементарной ячейки как функции от содержания марганца, при зарядовом состоянии марганца равном 2+.

3. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ при возбуждении излучением с длиной волны 260 нм. Установлено, что максимум интенсивности люминесценции достигается при $x = 0,13$ для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $x = 0,06$ для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что в обоих случаях длина волны излучения основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ увеличивается с ростом концентрации допанта.

Показано, что локация оптически активных ионов марганца в двух структурно-неэквивалентных позициях определяет неэлементарную форму спектров излучения, и описываются суперпозицией двух гауссиан, соответствующих полосам излучения ионов $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа сфокусирована на особенностях структурно-химического механизма формирования регулярной и дефектной структуры трех серий твердых растворов на основе виллемита: $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, их кристаллохимических и оптических свойствах. Результаты исследования и интерпретация данных рентгенографии, термогравиметрического и дифференциально-термического анализа позволили установить изоморфную емкость твердых растворов, особенности синтеза и последовательность фазообразования финальных целевых составов. Комплексом взаимодополняющих дифракционных, спектроскопических и термоаналитических методов показано, как процессы дефектообразования, изменение зарядового состояния ионов-допантов и деформационные искажения матричной структуры виллемита формируют концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры, цветовые характеристики $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ и спектры люминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Установлено, что процесс дефектообразования в изучаемых твердых растворах существенно различен. Так, для $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ он определен выходом кислорода в газовую фазу и восстановлением ионов меди при повышении температуры для всех образцов из области твердого раствора. Для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ - окислением части ионов марганца при больших концентрациях допанта и образованием вакансий в цинковой подрешетке. Существенно, что пролонгирование изоморфной емкости этого твердого раствора обеспечено уменьшением размера окисленных ионов марганца. Протяженность твердого раствора замещения $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ увеличена по сравнению с $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, а процесс окисления марганца предотвращен путем введения магния. В работе обоснованы возможности практического использования полученных результатов, поскольку цветометрические характеристики $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ дополняют имеющуюся синюю цветовую гамму силикатов с участием ионов-хромофоров, а интенсивность и длина волны люминесценции ряда составов из областей твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ могут быть регулируемы концентрацией вводимых допантов - марганца и магния.

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Проведено систематическое комплексное изучение трех серий твердых растворов - $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита, позволившее установить структурно-химический механизм формирования их кристаллохимических и оптических свойств.

2. Впервые получены протяженные твердые растворы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x \leq 0,20$), $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ($x \leq 0,20$) и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ($x \leq 0,075$) со структурой виллемита. Показано, что концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ линейны, отклонение от линейной зависимости параметров $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ в интервале $0,13 \leq x \leq 0,20$ обусловлены уменьшением размера иона-заместителя за счет его частичного окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

3. Впервые проведено детальное исследование последовательности фазообразования и локализации ионов марганца в промежуточных и финальном продуктах синтеза $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что при термической активации исходной смеси ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 на начальном этапе происходит синтез промежуточных продуктов $ZnMn^{3+}_2O_4$ и $Mn^{2+}SiO_3$, в которых ионы марганца находятся в оптически неактивном состоянии. Обнаружено уникальное явление - появление промежуточного продукта Zn_2SiO_4 , который не содержит ионы марганца.

4. Установлено, что процесс дефектообразования в $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ определен выходом кислорода в газовую фазу и восстановлением ионов меди $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ при повышении температуры, для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ - окислением части ионов марганца $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

5. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Впервые показано, что введение в $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ оптически неактивного иона Mg^{2+} является эффективным способом увеличения интенсивности люминесценции за счет уменьшения стоксовых потерь.

6. Показано, что локация оптически активных ионов марганца в двух структурно-неэквивалентных позициях определяет неэлементарную форму спектров излучения, которая описывается суперпозицией двух гауссиан, соответствующих полосам излучения ионов $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$. Установлено смещение максимумов излучения

основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в сторону больших длин волн с ростом концентрации марганца, что позволяет варьировать цвет излучения люминофора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Optical properties and radiation stability of SiO_2/ZnO composite pigment prepared by co-sintering method / J. Chen, Y. Yu, A. Feng et al. // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – P. 754–759.
2. Samigullina, R. F. Thermal analysis and mechanism of formation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor under heating of synthetic hemimorphite / R. F. Samigullina, T. I. Krasnenko // *Materials Research Bulletin*. – 2020. – V. 129. – P. 110890.
3. Tunnel-structured willemite Zn_2SiO_4 : Electronic structure, elastic, and thermal properties / R. Dai, R. Cheng, J. Wang et al. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11 – № 8. – P. 1249–1262.
4. Omri, K. / Mn doped zinc silicate nanophosphor with bifunctionality of green-yellow emission and magnetic properties / K. Omri, O. M. Lemine, L. El. Mir // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 8. – P. 65-85.
5. Cobalt minimisation in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments / A. Fores, M. Llusar, J. A. Calbo et al. // *Green Chemistry*. – 2000. – V. 2. – P. 93-100.
6. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments / M. Llusar, A. Fores, J. A. Badenes et al. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2001. – V. 21. – № 8. – P. 1121–1130.
7. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan et al. // *Journal European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – № 16. – P. 3319–3329.
8. Electronic structure and optical properties of ZnSiO_3 and Zn_2SiO_4 / S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B. G. Svensson // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – P. 123701.
9. Structural transformations and optical properties of glass-ceramics based on ZnO , β - and α - Zn_2SiO_4 nanocrystals and doped with Er_2O_3 and Yb_2O_3 : Part I. The role of heat-treatment / P. Loiko, O. Dymshits, A. Volokitina et al. // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 202. – P. 47–56.
10. Mai, M. Two-color emission of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ from ionic liquid mediated synthesis / M. Mai, Cl. Feldmann // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – P. 528–532.

11. Synthesis and characterization of ZnO nanorods-Zn₂SiO₄ nanoparticles-PMMA nanocomposites for UV-C protection / M. S. Rise, A. H. Ranibar, H. Noori, V. Saheb // *Optical Materials*. – 2022. – V. 123. – P. 111922.
12. Ghoul, J. El Synthesis by sol–gel process, structural and luminescence of V and Mn doped α -Zn₂SiO₄ / J. El Ghoul, L. El Mir // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – V. 26. - № 6. – P. 3550-3557.
13. Omri, K. In-situ sol-gel synthesis of luminescent Mn²⁺-doped zinc silicate nanophosphor / K. Omri, L. El Mir // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – V. 27. – P. 9476– 9482.
14. Enhanced luminescence properties of low-cost Mn²⁺ doped willemite based glass–ceramics as potential green phosphor materials / M. H. M. Zaid, K. A. Matori, S. Hj Ab Aziz et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – P. 12282–12289.
15. Low cost phosphors: Structural and photoluminescence properties of Mn²⁺-doped willemite glass-ceramics / N. F. Samsudin, Kh. A. Matori, Z. A. Wahab et al. // *Optik*. – 2016. – V. 127. – № 19. – P. 8076-8081.
16. Development of red luminescent nanocomposite based on calcium doped α -Zn₂SiO₄ nanoparticles embedded in silica matrix / M. N. Bessadok, W. Ahmed, H. Jeidi et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2021. – V. 624. – P. 413441.
17. Investigation on the fluorescent efficiency of Zn₂SiO₄:Mn synthesized by repeated solid-state sintering / M. Y. Yeh, C. C. Tu, S. H. Chang, S. Y. Lee // *Modern Physics Letters B*. – 2022. – V. 36. - № 18. P. 2242034.
18. Park, J. Single-crystalline Zn₂SiO₄:Mn²⁺ luminescent film on amorphous quartz glass / J. Park, J. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 855. – P. 157343.
19. Luminescence features of Mn²⁺-doped Zn₂SiO₄: A green color emitting phosphor for solid-state lighting / V. Singh, A. Prasad, N. Deopa et al. // *Optik*. – 2021. – V. 225. – P. 165715.
20. Ghoul, J. El. Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped zinc silicate as potential green nanophosphor materials / J. El Ghoul, N. A. All // *Indian Journal of Physics*. – 2020. – V.94. – P. 1343–1350.

21. Structure and optical properties of Mn^{2+} ions doped ZnO/Zn_2SiO_4 composite thin films / S. E. Elhadi, C. Liu, Y. Guo, K. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 785. – P. 798-807.
22. Photoluminescence of nanostructured $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ceramics under UV and VUV excitation / V. S. Kortov, K. A. Sergeeva, K. A. Pustovarov, A. A. Rempel // *Journal of Surface Investigation*. – 2017. – V. 11. - № 4. – P. 727-731.
23. Babu, B. Ch. Spectral analysis of $Cu^{2+}:Zn_2SiO_4$, $Ni^{2+}:Zn_2SiO_4$ and $Co^{2+}:Zn_2SiO_4$ nanocomposites by a sol–gel method / B. Ch. Babu, Sr. Buddhudu // *Indian Journal of Physics*. – 2014. – V. 88. – № 6. – P. 631–640.
24. Structural and optical properties of Er^{3+} -doped willemite glass-ceramics from waste materials / N. Effendy, Z. A. Wahab, H. M. Kamari et al. // *Optik*. – 2016. – V. 127. - № 24. – P. 11698-11705.
25. Švančárek, P. Photoluminescence of $(ZnO)_{x-z}(SiO_2)_y:(MnO)_z$ green phosphors prepared by direct thermal synthesis: The effect of ZnO/SiO_2 ratio and Mn^{2+} concentration on luminescence / P. Švančárek, R. Klement, D. Galusek // *Ceramics International*. – V. 42. - № 15. – p. 16852-16860.
26. Disintegration of microcrystalline $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor powder / K. A. Petrovykh, A. A. Rempel, V. S. Kortov et al. // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49. - № 10. – P. 1019-1022.
27. Synthesis and luminescence of SiO_2/Zn_2SiO_4 and $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn$ composite with sol-gel methods / J. El Ghoul, K. Omri, A. Alyamani et al. // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 138. – P. 218-222.
28. Lu, Q. Structure and luminescence properties of Mn-doped Zn_2SiO_4 prepared with extracted mesoporous silica / Q. Lu, P. Wang, J. Li // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46. - № 6. – P. 791-795.
29. Synthesis and optical characterization of $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn$ nanocomposite / J. El Ghoul, C. Barthou, M. Saadoun, L. El Mir // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V. 405. - № 2. – P. 597-601.
30. Luminescence property and phase-separation texture of phase-separated glasses and glass-ceramics in Mn-Doped $ZnO-SiO_2$ System / T. Ohgaki, Y. Nagumo, K. Soga, A.

Yasumori // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2007. – V. 115. - № 1339. – P. 201-204.

31. Tsai, M.-T. Characterization of manganese-doped willemite green phosphor gel powders / M.-T. Tsai, Y. – H. Lin, J.-R. Yang // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 18. – P. 032026.

32. Zhang, J.-M. Synthesis and luminescent properties of Mn²⁺-doped zinc silicate phosphors by sol-gel method / J.-M. Zhang, D.-L. Zhao, Z.-M. Shen // Key Engineering Materials. – 2010. – V. 434-435. – P. 214-216.

33. Centimeter-sized Cs₄PbBr₆ crystals with embedded CsPbBr₃ nanocrystals showing superior photoluminescence: nonstoichiometry induced transformation and light-emitting applications / X. M. Chen, F. Zhang, Y. Ge et al. // Advanced Functional Materials. – 2018. – V. 28. – № 16. – 1706567.

34. Facile two-step synthesis of all-inorganic perovskite CsPbX₃(X = Cl, Br, and I) zeolite-Y composite phosphors for potential backlight display application / J. Y. Sun, F. T. Rabouw, X. F. Yang et al. // Advanced Functional Materials. – 2017. – V. 27. – № 45. – 1704371.

35. Spectroscopy of CsPbBr₃ quantum dots in CsBr:Pb crystals / R. Aceves, V. Babin, M.B. Flores et al. // Journal of Luminescence. – 2001. – V. 93. – № 1. – 27-41.

36. Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots / A. Swarnkar, R. Chulliyil, V.K. Ravi et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – V. 127. - № 51. – P. 15644-15648.

37. Highly stable red oxynitride b-SiAlON:Pr³⁺ phosphor for light-emitting diodes / T. C. Liu, B. M. Cheng, S. F. Hu, R. S. Liu // Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23. – № 16. – P. 3698-3705.

38. Dalal M. A Textbook of Inorganic Chemistry // Dalal Institute., - 2017. - V. 1. - 480 c.

39. Research progress of Mn doped phosphors / Y. Li, S. Qi, P. Li, Zh. Wang // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 7. – P. 38318.

40. Chandrappa, G. T. Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺:Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni) / G. T. Chandrappa, S. Ghosh, K. C. Patil // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1999. – V. 7. – № 5. – P. 273–279.

41. Structural, spectroscopic and crystal field analyses of Ni²⁺ and Co²⁺ doped Zn₂SiO₄ powders / R. M. Krsmanović, Z. Antić, M. Mitrić et al. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2011. – V. 104. – № 1. – P. 483–492.
42. Pisareva, Sv. A Note on Cobalt Spectral / Sv. Pisareva // *Studies in Conservation*. – 2005. – V. 50. – P. 190–192.
43. Elaboration and characterization of Co-Zn₂SiO₄ pigments / H. Ahamdane, M. A. El I. Radhni, F. Bensamka, A. Outzourhit // *Moroccan Journal of Condensed Matter*. – 2007. – V. 8. – № 1. – P. 1–4.
44. Brunold, T. C. Absorption and luminescence spectroscopy of Zn₂SiO₄ willemite crystals doped with Co²⁺ / T. C. Brunold, H. U. Gudel, E. Cavalli // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 252. – P. 112–120.
45. Dimitrov, T. I. The Analysis about Synthesis, Structure and Properties of Willemite Ceramic Pigments Obtained by a Sol–Gel Method / T. I. Dimitrov, I. G. Markovska, T. H. Ibrevva // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – V. 893. – P. 1- 6.
46. Synthesis of cobalt oxide Co₃O₄ doped zinc silicate based glass-ceramic derived for LED applications / S. A. A. Wahab, K. A. Matori, S. H. A. Aziz et al. // *Optik*. – 2019. – V. 179. – P. 919-926.
47. Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system xCoO.(2–x)ZnO.SiO₂ / Ts. Ibrevva, Ts. Dimitrov, R. Titorenkova et al. // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2018. – V. 50. – P. 31-37.
48. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
49. Klaska, K. New investigation of willemite / K. Klaska, J. Eck, D. Pohl // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1978. – V. 34. – № 332. – P. 4–5.
50. Симонов, М. А. Кристаллическая структура виллемита Zn₂[SiO₄] / М. А. Симонов, П. А. Сандомирский, Ю. К. Егоров-Тисменко, Н. В. Белов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1977. – Т. 237. - № 3. – С. 581–584.

51. A thorough investigation of the crystal structure of willemite-type Zn_2GeO_4 / J. Breternitz, D. Fritsch, A. Franz, S. Schorr // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. – 2021. – V. 647. – P. 2195–2200.
52. Takesue, M. / Thermal and chemical methods for producing zincsilicate (willemite): A review / M. Takesue, H. Hayashi, R. L. Smith // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2009. – V. 55. – P. 98–123.
53. Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of Tb^{3+} or Eu^{3+} -activated zinc silicate thin film phosphors via sol–gel method/ Q. Y. Zhang, K. Pita, W. Ye, W. X. Que // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – V. 351. – № 3–4. – P. 163–170.
54. Ping Y. et al. Photoluminescence of Pb^{2+} ions in sol–gel derived Zn_2SiO_4 / P. Yang, Ch. F. Song, S. W. Liu et al. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2004. – V. 7. – № 2. – P. 268–270.
55. Yan, B. Matrix-inducing synthesis and luminescence of $Zn_2SiO_4:xTb^{3+}$ submicrometer phosphors derived from the sol–gel assembling of different multicomponent hybrid precursors / B. Yan, H. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 429. – P. 338–342.
56. Ghoul, El J. Green and yellow luminescence properties of Willemite Zn_2SiO_4 nanocomposites by sol-gel method / El J. Ghoul // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29. – P. 2999–3005.
57. Kim, Ch. J. Effects of water content in an ethanol-based solvent on sol-gel synthesis of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors / Ch. J. Kim, M. S. Kwon // *Electronic Materials Letters*. – 2009. – V. 5. – P. 113–117.
58. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} - or Tb^{3+} -doped Mg_2SiO_4 nanoparticles prepared by a combined novel approach / H. Yang, J. Shi, M. Gong, K. W. Cheah // *Journal of Luminescence*. – V. 118. – № 2. – P. 257–264.
59. Cavalli, E. Luminescence of Fe-Doped Willemite Single Crystals / E. Cavalli, A. Belletti, E. Zannoni // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 117. – № 1. – P. 16–20.

60. Sohn, K.-S. Photoluminescence behavior of Ti-doped Zn_2SiO_4 thin film phosphors / K.-S. Sohn, B. Cho, H. D. Park // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – V. 82. – № 10. – P. 2779–2784.
61. Photoluminescence of Titanium-Doped Zinc Orthosilicate Phosphor Gel Films / M.-Ts. Tsai, F.-H. Lu, J.-M. Wu et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2011. – V.18. – P. 032012.
62. A study on the formation of luminescence zinc silicate / R. Jagannathan, R. Lakshminarayanan, N. Rajaram, V. K. Venkatesan // *Electrochemical materials science*. – 1987. – V. 3. – № 6. – P. 677–679.
63. Zn_2SiO_4 as a host material for phosphor-emitting layers of TFEL devices / T. Miyata, T. Minami, K. Saikai, S. Takata // *Journal of Luminescence*. – 1994. – V. 60–61. – P. 926–929.
64. Zhang, Q. Y. Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications / Q. Y. Zhang, K. Pita, C. H. Kam // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – V. 64. – P. 333–338.
65. Patra, A. Synthesis and luminescence study of Eu^{3+} in Zn_2SiO_4 nanocrystals / A. Patra, G. A. Baker, Sh. N. Baker // *Optical Materials*. – 2004. – V.27. – № 1. – P. 15–20.
66. Luminescence temperature and pressure studies of Zn_2SiO_4 phosphors doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / F. Su, B. Ma, K. Ding et al. // *Journal of Luminescence*. – 2006. – V. 116. – P. 117–126.
67. Electronic energy relaxation and luminescence decay dynamics of Eu^{3+} in $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ phosphors / A. G. Joly, W. Chen, J. Zhang, Sh. Wang // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 126. – P. 491–496.
68. Precursor, base concentration and solvent behavior on the formation of zinc silicate / J. H. Zeng, H. L. Fu, T. J. Lou et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – V. 44. – P. 1106–1110.
69. Effects of Cr^{3+} addition on the structure and optical properties of $\alpha-Zn_2SiO_4$ synthesized by sol-gel method / B. Ch. Babu, G.-G. Wang, B. Yan et al. // *Ceramics International*. – 2018. – 44. – № 1. – P.938–946.

70. Spectroscopic and voltammetric characteristics of α -Zn₂SiO₄:V luminophor / T. I. Krasnenko, M. Y. Yanchenko, N. A. Zaitseva et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91. - № 9. – P. 1824-1827.
71. Spectroscopic study of Cr⁴⁺-doped transparent willemite nanocrystalline glass-ceramics / D. Deng, H. Ma, Sh. Xu et al. // Journal of the Optical Society of America B. – 2010. – V. 27. – P. 1659– 1663.
72. Novel eco-friendly synthesis of neodymium doped zinc silicate phosphor based waste glass ceramic: structural, thermal and luminescence properties / M. I. M. Zamratul, W. A. Zaidan, A. M. Khamirul et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V. 28. - № 13. – P. 9395-9402.
73. Optical and adsorption properties of mesoporous SiO₂/Zn₂SiO₄:Eu³⁺ hollow nanospheres / P. Dai, Y.-Q. Sun, Z.-W. Bao et al. // Micro and Nano Letters. – 2017. – V. 12. - № 4. – P. 248-251.
74. Influence of composition, doping concentration and annealing temperatures on optical properties of Eu³⁺-Doped ZnO-SiO₂ nanocomposites / P. S. Tung, L. T. T. Hien, N. N. Ha et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – V. 16. - № 8. – P. 7955-7958.
75. Thermal, structural, and enhanced photoluminescence properties of Eu³⁺-doped transparent willemite glass-ceramic nanocomposites / A. Tarafder, A. R. Molla, C. Dey, B. Karmakar // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 96. - № 8. – P. 2424-2431.
76. Chen, J. S. Photoluminescence behavior of Ti-doped Zn₂SiO₄ thin film phosphors / C. M. Lin, Y.-S. Lai, J. S. Chen // ECS Transactions. – 2006. – V. 1. - № 34. – P. 1-6.
77. Lavat, A. E. In situ formation of coloured M(II)-doped Zn₂SiO₄-willemite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu) / A. E. Lavat, G. X. Gayo // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – № 8. – P. 11947–11955.
78. pH-stimuli-responsive phosphors with controllable morphology and size by a facile low-temperature synthesis method / Q. Zhang, Y. Yang, Z. Fan, Y. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V. 276. – P. 125361.

79. Simple thermal treatment approach for the synthesis of α - Zn_2SiO_4 nanoparticles. / M. H. M. Zaid, Kh. A. Matori, Y. Yaakob., I. M. Alibe // Optics and Laser Technology. – 2021. – V. 140. – P. 106991.
80. Facile synthesis of single phase α - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor via high-energy planetary ball milling and post-annealing method / L. T. T. Vien, N. Tu, T. T. Phuong et al. // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 215. – P. 116612.
81. Grankin, D. V. Chemoluminescence of a UV-Irradiated Zn_2SiO_4 -Mn Crystal Exposed to Hydrogen Atoms / D. V. Grankin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – P. 816–818.
82. Panagopoulou, A. Ancient Egyptian Blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) Pigment by Modern Solution Combustion Synthesis Method / A. Panagopoulou, K. Karanasios, G. Xanthopoulou / Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – V. 18. – P. 31–37.
83. Exfoliated near infrared fluorescent silicate nanosheets for (bio)photonics / G. Selvaggio, A. Chizhik, R. Nißer et al. // Nature Communications. – 2020. – V. 11. – № 1495. – P. 1–11.
84. Magnetic-Field-Induced Condensation of Triplons in Han Purple Pigment $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ / M. Jaime, V. F. Correa, C. D. Batista et al. // Physical Review Letters. – 2004. – V. 93. – № 8. – P. 087203.
85. Chen, Y. Hydrothermal synthesis and properties of pigments Chinese purple $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ and dark blue $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ / Y. Chen, Y. Zhang, Sh. Feng // Dyes and Pigments. – 2014. – V. 105. – P. 167–173.
86. Zhang Zh. Man-made blue and purple barium copper silicate pigments and the pabstite ($\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$) mystery of ancient Chinese wall paintings from Luoyang / Zh. Zhang, Q. Ma, H. Berke // Heritage Science. – 2019. – V. 7. – № 97. – P. 1–9.
87. Controllable synthesis of $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ fine particles via a one-pot hydrothermal reaction with enhanced violet colour hue / D. A. Corona-Martínez, J. C. Rendón-Angeles, L. A. Gonzalez et al. // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30. – № 8. – P. 1473–1483.

88. Novel preparation of an ancient ceramic pigment $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ and its performance investigation / Ch. Zhang, N. Zhang, X. Wang, L. Zhang // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – V. 101. – P. 334–339.
89. Barbar, S. K. Structural, optical and magnetic properties of $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Ba and Sr) blue pigments / S. K. Barbar, K. R. Patel, S. Kumar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – P. 3716–3724.
90. Johnson-McDaniel, D. Exfoliation of Egyptian Blue and Han Blue, Two Alkali Earth Copper Silicate based Pigments / D. Johnson-McDaniel, T. T. Salguero // *Journal of Visualized Experiments*. – 2014. – V. 86. – P. 1–10.
91. Berke, H. The invention of blue and purple pigments in ancient times / H. Berke // *Chemical Society Reviews*. – 2007. – V. 36. – P. 15–30.
92. García-Fernandez, P. Origin of the Exotic Blue Color of Copper-Containing Historical Pigments / P. García-Fernandez, M. Moreno, J. A. Aramburu // *Inorganic Chemistry* – 2014. – V. 54. - № 1. – P. 192–199.
93. Late production of Egyptian blue: synthesis from brass and its characteristics / M. Nicola, L. M. Seymour, M. Aceto et al. // *Archaeological and Anthropological Sciences*. – 2019. – V. 11. – P. 5377-5392.
94. Aramburu, J. A. Explaining the optical spectrum of CrF_2 and CuF_2 model materials: role of the tetragonal to monoclinic instability / J. A. Aramburu, M. Moreno // *Royal Society of Chemistry*. – 2019. – V. 21. - P. 11714.
95. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений: учебник и практикум для вузов // М.: Издательство Юрайт, - 2022. - 747 с.
96. Eco-friendly Egyptian blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) dye for luminescent solar concentrator applications / Th. Rajaramanan, M. Keykhaei, F. H. Gourji et al. // *Materials Advances*. – 2023. – CC BY 3.0.
97. Synthesis, Structural and Dielectric Properties of Co^{2+} , Ni^{2+} and $\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ Nanoceramics by a Sol-gel Method / B. Ch. Babu, K. N. Kumar, B. H. Rudramadevi, S. Buddhudu // *Ferroelectrics Letters Section*. – 2014. – V. 41. – P. 28–43.
98. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application / C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – P. 511–516.

99. First principles investigation of electronic structure and associated properties of zinc ortosilicate phosphors / K. C. Mishra, K. H. Jonson, B. G. DeBoer et al. // *Journal of Luminescence*. – 1991. – V. 47. – P. 197-206.
100. Omri, K. Microstructure and luminescence thermometry of transparent Mn–SZO glass ceramics with highly efficient Mn²⁺ / K. Omri, F. Alharbi // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – V. 32. – P. 12466-12474.
101. Synthesis, properties, and formation mechanism of Mn–doped Zn₂SiO₄ nanowires and associated heterostructures / H. Liu, D. Moronta, L. Li et al. // *Royal Society of Chemistry*. – 2018. – V. 20. – P. 10086–10099.
102. Anomalous optical and magnetic behavior of multi–phase Mn doped Zn₂SiO₄ nanowires: a new class of dilute magnetic semiconductors / M. Hafeez, A. Ali, S, Manzoor, A. S. Bhatti // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – № 24. P. 14845–14855
103. Structural and chemical mechanism underlying formation of Zn₂SiO₄:Mn crystalline phosphor properties / T. I. Krasnenko, A. N. Enyashin, N. A. Zaitseva et al. // *Journal Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 820. – P. 153121.
104. Critical synthesis parameters of β-phase Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor and its metastability / T. Kang, H. Kang, S. Park et al. // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 26. – P. 101798.
105. Strong blue absorption of green Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor by doping heavy Mn²⁺ concentrations / K. W. Park, H. S. Lim, S. W. Park et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 636. – P. 141-145.
106. Concentration growth of luminescence intensity of phosphor Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO₄ (x≤13): Crystal-chemical and quantum-mechanical justification / T. A. Onufrieva, T. I. Krasnenko, N. A. Zaitseva et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 97. – P. 182–188.
107. Inoue, Yo. Photoacoustic spectra on Mn-doped zinc silicate powders by evacuated sealed silica tube metod / Yo. Inoue, T. Toyoda, Ju. Morimoto // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43. – P. 378–383.
108. Combined Rietveld refinement of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ using X-ray and neutron powder diffraction data / Y.-I. Kim, W. B. Im, K.-S. Ryu et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2010. – V. 268. – P. 346–351.

109. Redesign and manually control the commercial plasma green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor with high quantum efficiency for white light emitting diodes / Ch. Wang, J. Wang, J. Jiang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 814. – P. 152340.
110. Manavbasi, A. Synthesis of pure $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ green phosphors by simple PVA–metal complex route / A. Manavbasi, J. C. LaCombe // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – P. 252–258.
111. Simple synthesis method for $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor films and their optical and luminescence properties / J. Park, K. Park, S. Lee et al. // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 134. – P. 71–74.
112. Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphors / K. S. Sohn, B. Y. Cho, H. D. Park et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20. – P. 1043-1051.
113. Morell, A. Green phosphors for large plasma TV screens / A. Morell, N. El Khiati // *Electrochemical Society*. – 1993. – V. 140 – P. 2019-2022.
114. Deposition of $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ for plasma display panels using charged liquid cluster beam / M. Cich, K. Kim, H. Choi, S.T. Hwang // *Applied Physics Letters*. – 1998. -V. 73. – P. 2116–2118.
115. Synthesis, structural and luminescence properties of Mn doped $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ composite microphosphor / P. V. Ramakrishna, D. B. R. K. Murthy, D. L. Sastry, K. Samatha // *Spectrochimica Acta, Part A*. – 2014. – V. 129. – P. 274–279.
116. Solution combustion derived nanocrystalline $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphors: A spectroscopic view / R. P. Sr. Chakradhar, B. M. Nagabhushana, G. T. Chandrappa et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 121. – P. 10250–10259.
117. Щербаков, В. Д. Люминесцентная спектроскопия Mn^{2+} в SrF_2 / В. Д. Щербаков // *Ученые записки Казанского университета: Физико-Математические науки*. – 2015. – Т. 157. – С. 172-181.
118. Luminescence Properties of Tetrahedral Coordinated Mn^{2+} ; Genthelvite and Willemite Examples / M. Czaia, R. Lisiecki, R. Juroszek et al. // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – P. 2015.

119. The absorption- and luminescence spectra of Mn^{3+} in beryl and vesuvianite / M. Czaja, R. Lisiecki, A. Chrobak et al. // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2017. – V. 45. – № 5. – P. 475–488.
120. Spectroscopic studies of Mn^{3+} and Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / M. A. Noginov, G. B. Loutts, M. Warren // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1999. – V. 16. – № 3. – P. 475–483.
121. Оптические свойства активированных марганцем фторцирконатных стекол / С. Х. Батыгов, М. Н. Бреховских, Л. В. Моисеева и др. // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 11. – С. 1254-1258.
122. Crystallochemical and voltammetric characterization of the $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ luminophor / T.A. Onufrieva, L. Yu Buldakova, M. Yu Yanchenko, N.A. Zaitseva, T.I. Krasnenko // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 92. – P. 1413–1416.
123. Simulation of structured ${}^4T_1 - {}^6A_1$ emission bands of Mn^{2+} impurity in Zn_2SiO_4 : A first-principle methodology / M.K. Kretov, I.M. Iskandarova, B.V. Potapkin et al. // *Journal of Luminescence* – 2012. – V. 132 –P. 2143–2150.
124. Voltammetric determination of the nature of the concentration quenching of luminescence $Zn_{2-2y}Mg_{2y}SiO_4:Mn$ / N.A. Zaitseva, M.Yu Yanchenko, L.Yu Buldakova et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. –2019. – V. 93. – P. 976-979.
125. Mn^{2+} concentration effect on the optical properties of $Zn_2SiO_4 : Mn$ phosphors / C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell // *Electrochemical Society*. – 1994. – V. 141. – P. 524–528.
126. Pairing effects in the luminescence spectrum of $Zn_2SiO_4 : Mn$ / D. J. Robbins, E. E. Mendez, E. A. Giess, I. F. Chang // *Electrochemical Society*. – 1984. – V. 131. – P. 141–146.
127. Mn K-edge X-ray absorption spectroscopic study of Mn-doped Zn_2SiO_4 phosphors / Y. G. Choi, K. H. Kim, K. S. Sohn et al. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – V. 18. – P. 621–624.
128. Sivakumar, V. Pyrolysis synthesis of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphors - Effect of fuel, flux and co-dopants / V. Sivakumar, A. Lakshmanan // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 145. – P. 420-424.

129. Barium and manganese-doped zinc silicate rods prepared by mesoporous template route and their luminescence property. / L. Dang, Ch. Tian, Sh. Zhao, Q. Lu // *Journal of Crystal Growth*. –2018. – V. 491. – P. 126–131.
130. Wang, X. Yu. Y. Synthesis and photoluminescent improvement of monodispersed $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ nanophosphors / X. Yu. Y. Wang // *Journal Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 497. – P. 290–294.
131. Effect of Co-doping on the photoluminescence behavior of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors / K.-S. Sohn, B. Cho, H. Chang, H. D. Park // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – P. 2353–2356.
132. Hao, Y. Vacuum ultraviolet characteristics of $\text{Zn}_{1.92x}\text{Mg}_x\text{Si}_{1-2y}\text{Al}_y\text{P}_y\text{O}_4\text{:0.08Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.02$) phosphors / Y. Hao, Y. Wang // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – V. 9. – P. H100–H102.
133. Luminescence behavior of $\text{Zn}_{1.92x}\text{M}_x\text{Si}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_4\text{:0.08Mn}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ba}$; $\text{N} = \text{Al, Ti, P}$) phosphors / Y. Hao, X. Li, L. Song, Y. Wang // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – V. 166. – P. 122–125.
134. Liu, J.-D. Synthesis and luminescent properties of Mg^{2+} doped $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor under VUV excitation / J.-D. Liu, Y.-H. Wang // *Acta Physica Sinica*. – 2010. – V. 59. – P. 3558–3563.
135. Anoop, G. The Effect of Mg Incorporation on Structural and Optical Properties of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$ phosphor / G. Anoop, K. M. Krishna, M. K. Jayaraj // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155. - № 1. – P. J7.
136. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. - 1969. – V. 2. – P. 65-71.
137. Rodriguez–Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – V. 192. – P. 55–69.
138. Kraus, W. Computer programs / W. Kraus, G. Nolze // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – v. 29. – P. 301–303.
139. Wang, Y. Common mistakes in luminescence analysis / Y. Wang, P. D. Townsend // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – V. 398. – P. 012003.

140. Hydrothermal Synthesis and Microstructure of α -Zn₂SiO₄:V Crystal Phosphor / N. A. Zaitseva, T. I. Krasnenko, T. A. Onufrieva, R. F. Samigullina // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 62. - № 2. – P. 168-171.
141. Influence of CuO additive on phase formation, microstructure and microwave dielectric properties of Cu-doped Cu_xZn_{1.8-x}SiO_{3.8} ceramics / Zh. Liang, Yi. Zhang, B. Lu // *Applied Physics A. Materials Science and Processing*. – 2022. – V. 128. – № 60. – P. 1–8.
142. Structure dependence of microwave dielectric properties in Zn_{2-x}SiO_{4-x}CuO ceramics / Yu. Lai, Yi. Zeng, Ji. Han et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – P. 2602-2609.
143. Кнунянц И. Л. Краткая химическая энциклопедия // Москва: Советская энциклопедия, - 1961. – Т. 3 - 66 с.
144. Tumanov, S. G. New ways of synthesizing and classifying ceramic colors / S. G. Tumanov // *Steklo i Keramika*. – 1967. - № 6. – P. 33-35.
145. Bunting, E. N. Phase Equilibria in the system SiO₂-ZnO / E. N. Bunting // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1930. – V. 13. - № 1. – P. 5-10.
146. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия // Москва: Мир, - 1969. – Т. 3. – 592 с.
147. Реми Г. Курс неорганической химии // Москва: Мир, – 1966. – Т. 2. – 838 с.
148. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений: Справочник // Л.: Химия, – 1983. – 392 с.
149. Gadalla, A. M. M. Equilibrium relationships in the system CuO-Cu₂O-SiO₂ / A. M. M. Gadalla // *Transactions and journal of the British Ceramic Society*. – V. 62. – P. 45–66.
150. Xia, L. Phase equilibria study of Cu–O–ZnO system in various oxygen partial pressures / L. Xia, Zh. Liu, P. A. Taskinen // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 5418-5426.
151. Rivera–Enríquez, C. E. / Luminescence properties of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method / C. E. Rivera- Enríquez, A. Fernández-Osorio, J. Chánvez-Fernández // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. –V. 688(Pt B). – P. 775–782.

152. Qu, X. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors/ X. Qu, D. Jia // *Journal of Crystal Growth* – 2009. – V. 311. – P. 1223–1228.
153. Lee, J. H. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method / J. H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park // *Journal of Crystal Growth* – 2003. – V. 247. – P. 119–125.
154. Green and red luminescence in Tb^{3+} and Eu^{3+} : Zn_2SiO_4 powders / Sr. Buddhudu, H. Zhang, C. H. Kam et al. // *Proc. SPIE 3942, Rare-Earth-Doped Materials and Devices IV*. – 2000.
155. Shokri, B. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD / B. Shokri, M. A. Firouzjah, S. I. Hosseini // *Chemistry*. – 2009. – P. 1–4.
156. Jutarosaga, T. Infrared spectroscopy of Si–O bonding in low-dose low-energy separation by implanted oxygen materials / T. Jutarosaga, J. S. Jeoung, S. Seraphin // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 476. – P. 303–311.
157. Launer, P. Infrared Analysis of Organsilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations / P. Launer // *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*. – 2008. – P. 223–226.
158. Nandiyanto, D. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material / D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita // *Indonesian Journal of Science and Technology*. – 2019. – V. 4. – № 1. – P. 1–22.
159. Phase Transformation, Optical and Emission Performance of Zinc Silicate Glass-Ceramics Phosphor Derived from the ZnO– B_2O_3 –SLS Glass System / M. F. S. M. Shofri, M. H. M. Zaid, K. A. Matori et al. // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. - № 14. – P. 1–11.
160. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung / W. Ostwald // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1897. – V. 22U. – № 1. – P. 289–330.
161. Шабанова Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, – 2012. – 326 с.
162. Морозов И. И. Фарфор, фаянс, майолика // М.: Стройиздат., – 1984. – 196 с.

163. Enhanced peroxidase-like activity of MMT-supported cuprous oxide nanocomposites toward rapid colorimetric estimation of H_2O_2 / S. Lian, L. Gao, M. Chen et al. // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2018. – V. 33. - № 2. – P. e4716.
164. Berbenni, V. Effect of high-energy milling on the solid state formation of zinc manganites ($\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, $0.5 \leq x \leq 1.5$) from the system $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - n\text{MnCO}_3$ ($n = 1, 1.5$ and 2) / V. Berbenni, C. Milanese, A. Marini // *Zeitschrift. Naturforschung B*. – 2007. – V. 62b. – P. 663–668.
165. Thermal decomposition characteristics of low-grade rhodochrosite ore in N_2 , CO_2 and air atmosphere / Z. Tu, X. Liang, Ch. Wu, Y. Wang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – V. 147. – P. 6481–6488.
166. Fritsch, S. Thermodynamic properties of manganese oxides / S. Fritsch, A. Navrotsky // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. – P. 1761–1768.
167. Phase equilibria in the Zn–Mn–O system / L. N'adherny, O. Jankovsky, Z. Sofer et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – P. 555-560.
168. Ramachandran, V. S. Hedvall Effect in Cement Chemistry / V. S. Ramachandran, P. J. Sereda // *Nature Physical Science*. – 1971. – V. 233. – P. 134-135.
169. Synthesis, characterization and physicochemical properties of nanosized Zn/Mn oxides system / M. M. Selim, N. M. Deraz, O. I. Elshafev, A. A. El-Asmv // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 506. – P. 541–547.
170. Hao, Y. Enhancement UV and VUV photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with the incorporation of Ga^{3+} / Y. Hao, Y.-H. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 470. – P. 565-567.
171. Driessens, F. C. M. Phase equilibria in the system Zn-Mn-O in air / F. C. M. Driessens, G. D. Rieck // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1966. – V. 28. - № 8. – P. 1593- 1600.
172. Structural and magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ spinels / L. N'adherný, M. Maryško, D. Sedmidubský // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 413. – P. 89-96.
173. Liebau, F. Chemische Untersuchungen von Silicaten. XXIII. Über das System $\text{MnSiO}_3\text{-CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ / F. Liebau, M. Sprung, E. Thilo // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1958. – V. 297. – P. 213–225.

174. Bosi, F. Structural relationships in $(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.26$): The “dragging effect” of the tetrahedron on the octahedron / F. Bosi, S. Lucchesi, A. D. Giusta // *American Mineralogist*. – 2002. – V. 87. – P. 1121–1127.
175. Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn_2O_4 nanorods / P. Zhang, X. Li, Q. Zhao, S. Liu // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – V. 6. – № 1. – P. 323.
176. Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of F-Doped MnO_2 Nanostructures on Single Crystal Substrates / L. Bigiani, C. Maccato, A. Gasparotto et al. // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. - № 7. – P. 1335.
177. Structural, microstructural, optical, and dielectric properties of Mn^{2+} : Willemite Zn_2SiO_4 nanocomposites obtained by a sol-gel method / B. Ch. Babu, B. V. Rao, M. Ravi, S. Babu // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – V. 1127. – P. 6-14.