

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**

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Красненко Татьяна Илларионовна

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Пийр Ирина Вадимовна

доктор химических наук, доцент, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», главный научный сотрудник

Дунюшкина Лилия Адиевovна

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

Защита состоится «__» _____ 202_ года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620108 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н., в.н.с.

Пасечник Л. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, 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 Zn_2SiO_4 со структурой виллемита.

Одним из наиболее активно исследуемых является люминофор зеленого свечения $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ [1]. 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 $Ga_2S_3: Eu^{2+}$, $CaGa_2S_4: Eu^{2+}$, $ZnS/CdSe$. 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. 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 $Zn_{2-2x}Co_{2x}SiO_4$. 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 ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$, $r(Cu^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(Cu^+) = 0,75 \text{ \AA}$). 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 его возможном применении. В частности, этот материал расширяет палитру уже известных силикатных пигментов сине-голубой гаммы.

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

Личный вклад автора. 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.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов определяется комплексным подходом к выбору методов исследования, совокупностью полученных экспериментальных данных, дополняющих друг друга, использованием современных аттестованных методов исследования. 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы. Показана научная новизна и научно-практическая значимость исследования, перечислены выносимые на защиту положения, приведена информация о структуре и объеме работы, публикациях и апробации.

В первой главе представлены основные сведения о кристаллической структуре и свойствах исследуемых твердых растворов $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Дано описание механизма формирования цветовой окраски и люминесценции ионами меди и марганца, а также представлена информация о факторах влияния на оптические свойства материалов.

Во второй главе изложены методы синтеза и методы исследования, применяемые в настоящей работе, а также методики обработки экспериментальных данных.

Синтез образцов проведен с использованием методов «мягкой» химии и твердофазного метода. Получены образцы $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$:

1. для твердофазного синтеза в качестве реактивов использованы оксиды ZnO , SiO_2 и CuO , взятые в стехиометрическом соотношении. Смеси оксидов отжигали при 900, 925, 975 и 1000°C в течение 10 часов на каждой стадии с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. Получены составы $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ($x=0$; 0,025; 0,050; 0,075; 0,090);

2. для золь-гель синтеза в качестве исходных реактивов использованы $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ и $Si(C_2H_5O)_4$. На первом этапе дигидрат ацетата цинка, гидрат ацетата меди (II) были переведены в раствор с использованием этилового спирта. На втором этапе происходил гидролиз стехиометрического количества $Si(C_2H_5O)_4$ в течение 30 минут при соотношении $H_2O : TЭОС = 1 : 1$. На третьем этапе проходил процесс гелеобразования в течение 2 часов при постоянном перемешивании (65°C). Полученный гель был отожжен ступенчато при 200, 450, 600, 700, 800 и 1000°C в течение 30 минут на каждой стадии с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. Получены составы $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ($x=0$; 0,050; 0,075; 0,100);

3. для сопоставительного анализа особенностей методов «мягкой» химии методом соосаждения получен состав $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$. В качестве исходных реактивов использованы $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(HCOO)_2$ и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Водные растворы ацетата цинка и формиата меди, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, добавляли в водный раствор метасиликата натрия. Затем, приливая 1 М раствор $NaOH$, доводили pH до 10 при постоянном перемешивании в течение часа. Образовавшийся осадок отделяли вакуумным фильтрованием и 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.

Твердофазным синтезом из смеси оксидов ZnO , SiO_2 , MgO и Mn_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении, получены образцы номинального состава $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x=0$; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,13; 0,15; 0,18; 0,20; 0,23; 0,25; 0,28; 0,30) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ($x=0$; 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,13; 0,15; 0,20). Смеси оксидов отжигали при 800, 900, 1000, 1100 и 1250°C в течение 10 часов на каждой стадии с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта.

Для решения ряда задач были задействованы рентгенофазовый, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, растровая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, УФ-спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия.

В третьей главе описан синтез $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ твердофазным методом и методики «мягкой» химии. Показано, как условия синтеза влияют на формирование твердого раствора и зарядовое состояние ионов меди в нем. Дана цветовая характеристика составов из области твердого раствора. Показана трансформация цвета в зависимости от температуры отжига и концентрации допанта.

Для определения протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ твердофазным методом были синтезированы составы с содержанием меди $x = 0; 0,050; 0,075; 0,090$. На рисунке 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов. Для образца с содержанием допанта $x = 0,090$ фиксируются дифракционные максимумы фазы $\alpha-Zn_2SiO_4$ и рефлексы, соответствующие оксиду меди (II). Для составов с $x = 0; 0,050; 0,075$ наблюдается только дифракционная картина фазы $\alpha-Zn_2SiO_4$. В таблице 1 приведены параметры элементарной ячейки твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при комнатной температуре.

Понизить температуру и уменьшить время синтеза позволяют методы «мягкой» химии. В настоящем исследовании для проверки возможности пролонгации протяженности твердого раствора были использованы методы синтеза золь-гель и соосаждения.

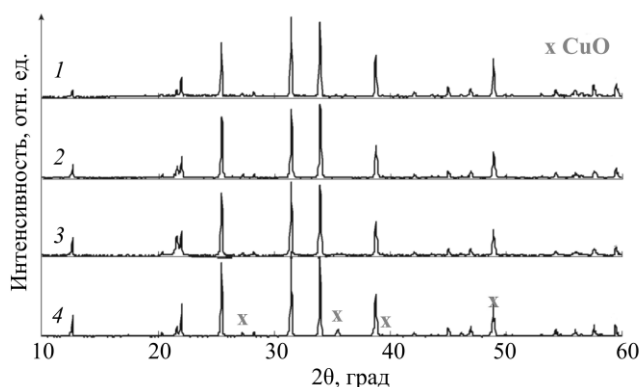


Рисунок 1 – Дифрактограммы синтезированных образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$: $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,075 (3); 0,09 (4)

сами сгорания образующихся органических составляющих и кристаллизацией ZnO. При этом на кривых ТГ фиксируется потеря массы (~19 %) образцов. При 776°C на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект, обусловленный процессом кристаллизации $\alpha-Zn_2SiO_4$.

На рисунке 2б потеря массы порядка 14% в интервале температур 100 – 120°C обусловлена удалением адсорбционной воды и органических продуктов взаимодействия (250 – 450°C), что сопровождается эндо- и экзоэффектом, соответственно. При подъеме температуры выше 600°C наблюдается убыль массы образца на 1,6 %, связанная с потерей молекулярной воды. При температурах 658°C и 755°C на кривой ДТА зафиксированы два четко выраженных экзотермических эффекта. Экзотермический эффект при 658°C соответствует совместной кристаллизации двух структурных модификаций ортосиликата цинка: $\beta-Zn_2SiO_4$ и $\alpha-Zn_2SiO_4$. Второй экзотермический эффект при 755°C на кривой нагревания сопровождается фазовое превращение $\beta-Zn_2SiO_4$ в $\alpha-Zn_2SiO_4$.

Для изучения механизма процесса фазообразования были проведены ТГ и ДТА-исследования прекурсоров номинального состава $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученных методами золь-гель (рисунок 2а) и соосаждения (рисунок 2б). Потеря массы 2,5 % и 10 % в интервале температур 25 – 150°C (рисунок 2а) связана с испарением этилового спирта, уксусной кислоты и с частичным удалением воды. Экзотермические эффекты на кривых ДТА в области 250 – 410°C обусловлены протекающими процес-

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

$Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$	$x = 0$	$x = 0,025$	$x = 0,050$	$x = 0,075$
$a, \text{Å}$	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)

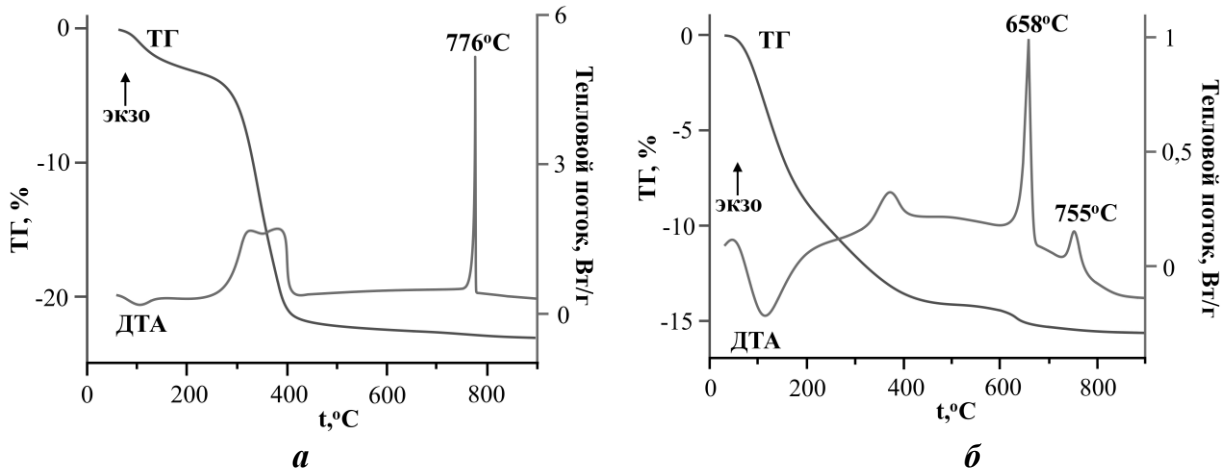


Рисунок 2 – Кривые ДТА и ТГ прекурсора $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного методами золь-гель (а) и соосаждения (б)

Для идентификации фаз, образующихся при термоактивации прекурсоров золь-гель и соосаждения, были сняты дифрактограммы образцов, отожженных при различных температурах (рисунок 3). На дифрактограмме образца, полученного методом соосаждения (рисунок 3а), 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 рефлекс структуры виллемита и более широкие рефлекс метастабильной β -модификации. Последующий нагрев приводит к структурному переходу β -фазы в стабильную α -модификацию. После отжига при 800°C в течение 10 часов на дифрактограмме присутствуют максимумы,

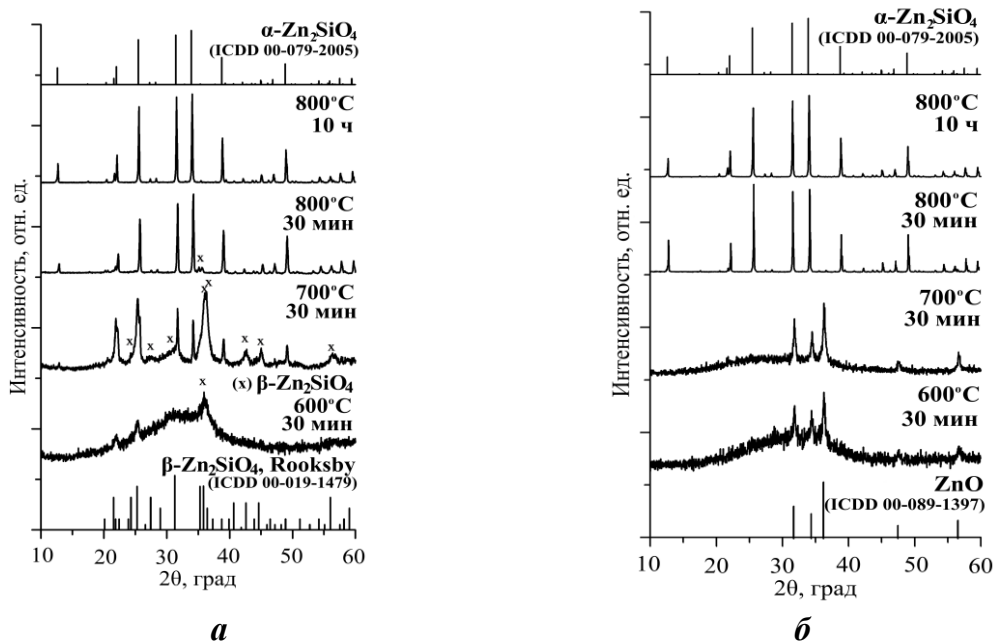


Рисунок 3 – Дифрактограммы образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$, полученного методами соосаждения (а) и золь-гель (б) при различных температурах отжига

соответствующие фазе α - Zn_2SiO_4 . При золь-гель синтезе $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ (рисунок 3б), на дифрактограммах образца после отжига при 600°C и 700°C фиксируются дифракционные максимумы оксида цинка. Вторичная термическая обработка при 800°C в течение 10 часов привела к получению однофазного образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$.

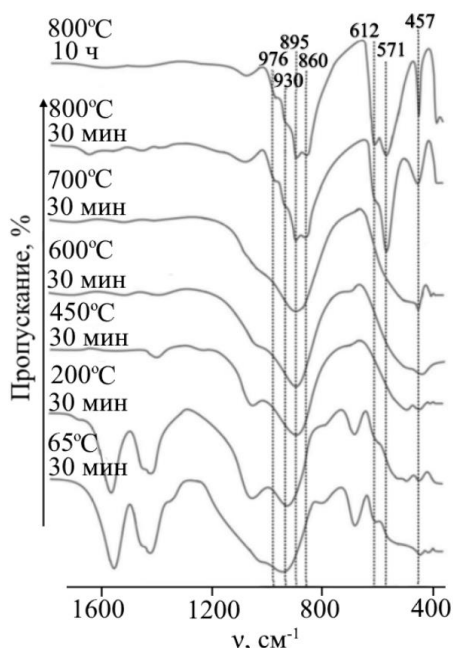


Рисунок 4 – ИК-спектры образца $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ при различных температурах отжига

О-Si≡. При 800°C частота 457 cm^{-1} относится к асимметричным деформационным колебаниям тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$. На ИК-спектрах при 800°C с выдержкой 30 минут и 1 час появляются полосы 895, 930, 976 cm^{-1} и 860 cm^{-1} , принадлежащие асимметричным и симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$. Частоты колебаний при 612 cm^{-1} и 571 cm^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[ZnO_4]^{6-}$. Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о завершении процесса формирования полиэдрических составляющих структуры виллемита – тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$ при 800°C, в которых координационные числа кремния и цинка равны 4.

Для уточнения предела изоморфной емкости структуры виллемита при введении ионов меди были получены образцы номинального состава $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ($x = 0,075; 0,100$) золь-гель методом (рисунок 5). Рентгенофазовый анализ показал, что образец при $x = 0,075$ однофазен (рисунок 5а). На дифрактограмме при $x = 0,100$ наряду с фазой виллемита присутствуют рефлексы примесных фаз CuO и SiO₂ (рисунок 5б). Установлено, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ совпадает с установленной при твердофазном синтезе и составляет 7,5 мол.% меди.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости параметров элементарных ячеек Zn_2SiO_4 , $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ и $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ *in situ* в интервале температур от 25°C до 800°C. При нагревании кристаллическая решетка ортосиликата цинка монотонно расширяется с преобладанием вдоль оси *c*. Кристаллическая решетка твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ является немного более подвижной по сравнению с решеткой Zn_2SiO_4 , что подтверждается незначительными изменениями линейных и объемных коэффициентов термического расширения (таблица 2). Визуальное сопоставление окраски однофазных образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, полученных твердофазным и золь-гель методами, выявило их цветовое отличие (рисунок 7). Образец, синтезированный твер-

Процесс формирования полиэдрических составляющих кристаллической структуры при термической обработке аморфного прекурсора – геля прослежен путем анализа ИК –спектров на примере образца номинального состава $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ (рисунок 4). 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). 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 $\equiv Si-O-Si \equiv$. 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 $\equiv Si-$

дофазным методом при 1000°C, обладает серо-фиолетовым цветом, 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. Вероятно, что цветовые трансформации образцов связаны с изменением зарядового состояния ионов меди, которое может быть установлено путем анализа спектров поглощения. На рисунке 8 показаны спектры поглощения образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, полученных твердофазным и золь-гель методами при различной температуре обработки. На спектре образца, полученного золь-гель методом при 800°C, присутствуют полосы поглощения при 426 и 778 нм, относящиеся к переходам ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, которые свидетельствуют о наличии в структуре виллемита ионов Cu^{2+} . На спектре поглощения образцов, полученных твердофазным методом и золь-гель после отжига при 1000°C, наряду с полосами, относящимися к Cu^{2+} , появляются дополнительные полосы поглощения ~550 и 623 нм, соответствующие Cu^+ .

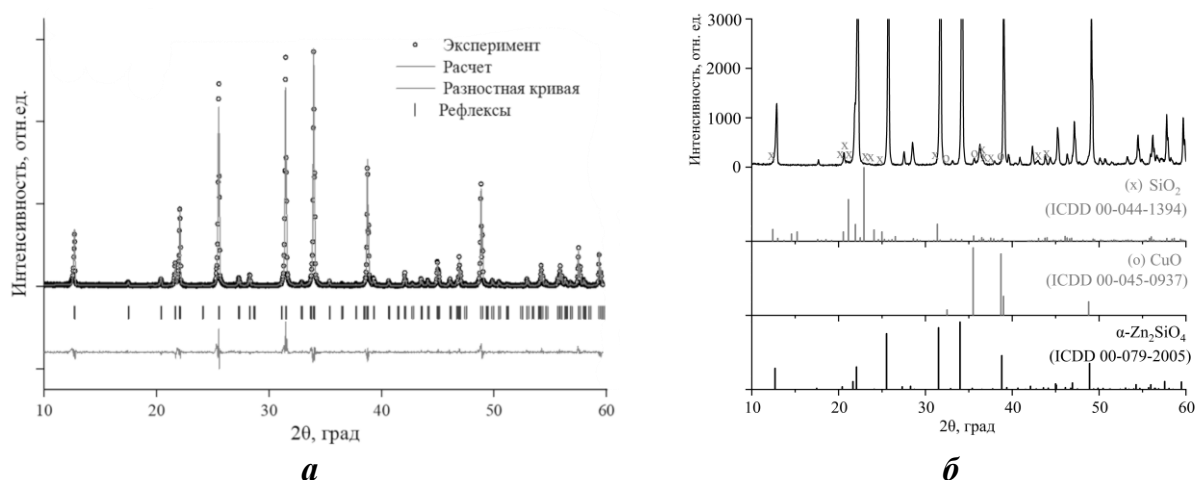


Рисунок 5 – Спектры рентгеновской дифракции образцов $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$ (а) и $Zn_{1,80}Cu_{0,20}SiO_4$ (б), синтезированных золь-гель методом

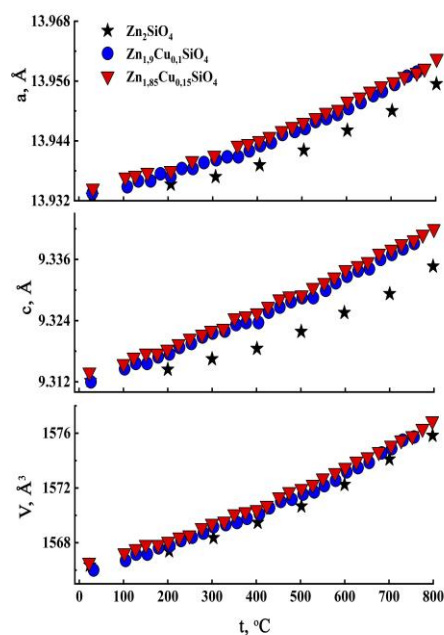


Рисунок 6 – Температурные зависимости параметров элементарных ячеек и объема Zn_2SiO_4 , $Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4$ и $Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$, $t = 25 - 800^\circ C$

Таблица 2 – 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

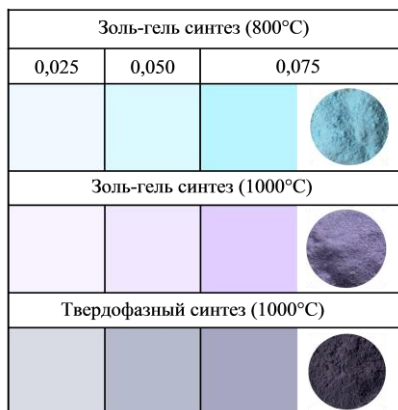


Рисунок 7 – Цветовая окраска твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

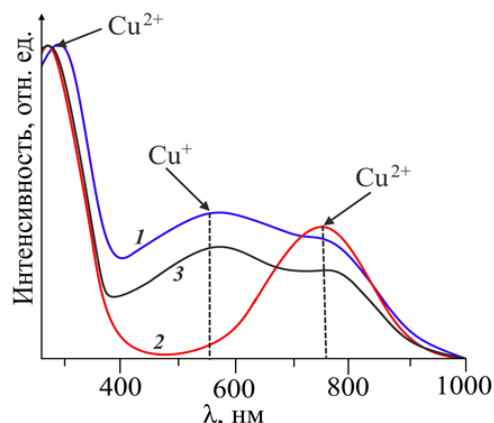


Рисунок 8 – Спектры поглощения образца $Zn_{1.85}Cu_{0.15}SiO_4$ (а), полученного твердофазным методом при 1000°C (1) и золь-гель методом при 800°C (2), 1000°C (3)

Формирование дополнительных полос на спектрах поглощения объясняет визуальные наблюдения: причиной фиолетовой окраски образцов, полученных твердофазным и золь-гель методами при 1000°C является уширение области поглощения видимой части спектра за счет изменения степени окисления части ионов меди с +2 на +1. Следует отметить, что в этом процессе происходит трансформация твердого раствора замещения $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ в твердый раствор замещения-вычитания $Zn_{2-2x}Cu^{2+}_{2x-2\delta}Cu^{+}_{2\delta}SiO_{4-\delta}$.

В четвертой главе рассмотрены синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Определены доминирующие факторы, влияющие на интенсивность люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$, а также способы их регулирования.

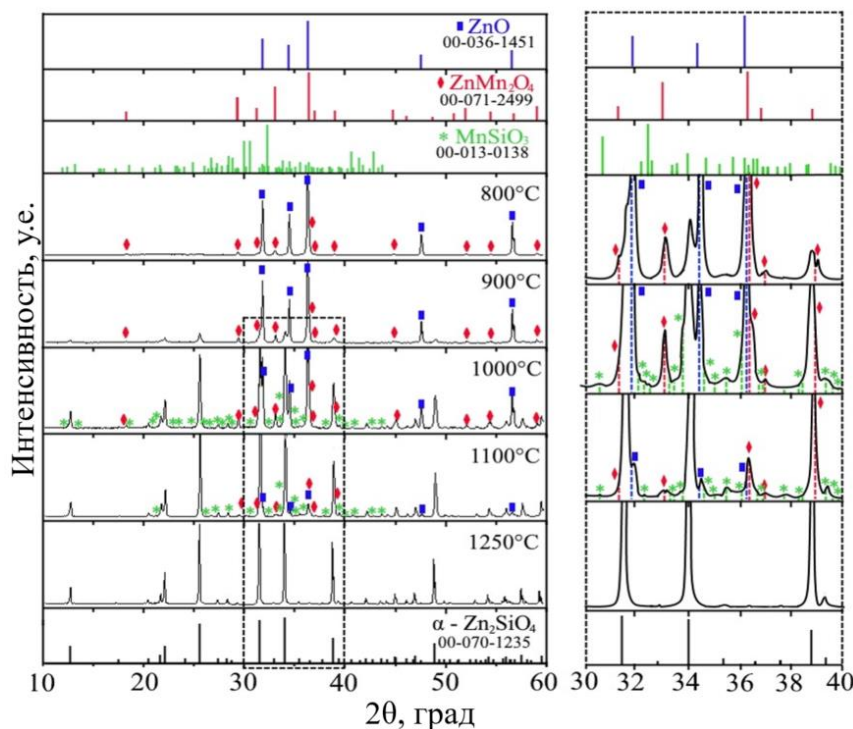


Рисунок 9 – Дифрактограммы образца номинального состава $Zn_{1.74}Mn_{0.26}SiO_4$ при различных температурах отжига

На рисунке 9 представлены дифрактограммы образца $Zn_{1.74}Mn_{0.26}SiO_4$ при ступенчатом нагреве и изохронной выдержке исходной реакционной смеси оксидов ZnO, Mn_2O_3 и SiO_2 . Рентгенофазовый анализ показал, что после отжига при 800°C в образце присутствуют фазы со структурами вюрцита ZnO и шпинели $ZnMn_2O_4$. При 900°C в реакцию вступает ранее неактивный оксид кремния, и на дифрактограмме отожженного образца появляются сигналы фазы со структурой виллемита.

Поскольку интенсивность рефлексов фазы виллемита мала, то определить вхождение ионов марганца методом РФА при образовании твердого раствора замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ за счет сдвига дифракционных максимумов невозможно. Однако марганец в структуре виллемита можно обнаружить с помощью люминесцентного анализа.

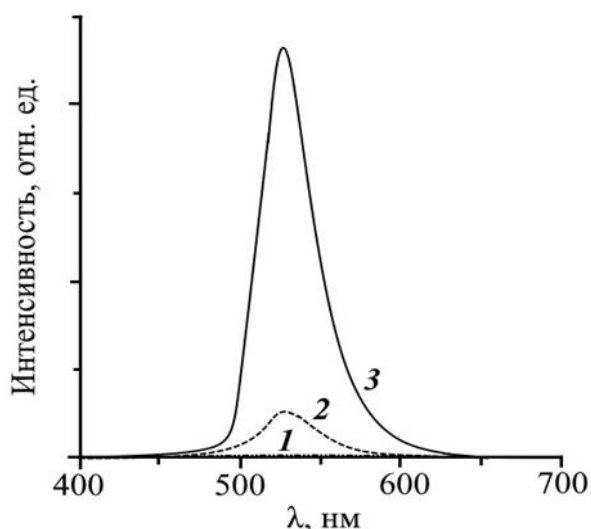


Рисунок 10 – Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 262$ нм) смеси ZnO , Mn_2O_3 и SiO_2 при температурах отжига: 900 (1), 1000 (2) и 1100°C (3)

свидетельствует об увеличении количества ионов Mn^{2+} в структуре виллемита.

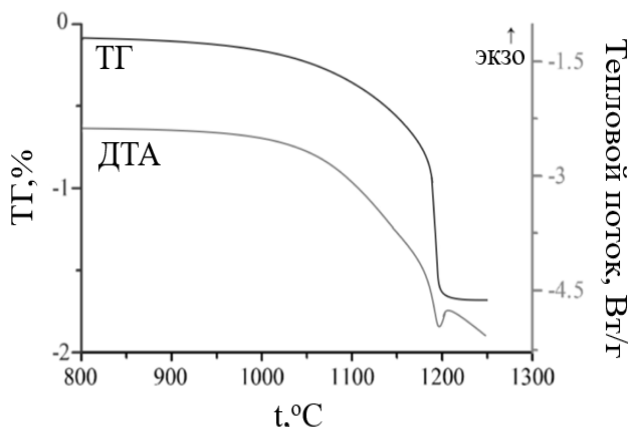


Рисунок 11 – Кривые ДТА и ТГ смеси $ZnMn_2O_4$ и SiO_2

фицируется 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 $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$.

Для определения фазового состава продуктов взаимодействия гетеролита и оксида кремния модельную смесь отожгли при температуре 1180°C в течение 30 минут. На рисунке 12 приведена дифрактограмма продуктов взаимодействия. Ими являются фазы со структурами высокотемпературной модификации родонита $MnSiO_3$ и виллемита Zn_2SiO_4 . Присутствие фазы родонита также подтверждается совпадением температуры эндоэффекта на кривой ДТА с температурой фазового перехода в $MnSiO_3$, который ускоряет это взаимодействие (эффект Хедвала). 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 9).

На рисунке 10 приведены спектры люминесценции смеси ZnO , Mn_2O_3 и SiO_2 после изохронных отжигов при разных температурах. Для образца, отожженного при 900°C, люминесценция при 525 нм, характерная для ионов марганца Mn^{2+} в структуре виллемита, отсутствует. Этим показано, что при данной температуре формируется недопированный силикат цинка Zn_2SiO_4 , а весь марганец находится в структуре гетеролита $ZnMn_2O_4$. Для образца, отожженного при 1000°C, наблюдается люминесценция с максимумом около 525 нм. С увеличением температуры отжига до 1100°C интенсивность люминесценции возрастает, что

Рентгенофазовый анализ показал, что при этих температурах регистрируется ряд дифракционных максимумов очень низкой интенсивности, однозначная идентификация которых невозможна. Предполагая, что неизвестная фаза является продуктом взаимодействия гетеролита и оксида кремния с целью идентификации фаз проведен термический анализ их модельной смеси в соотношении (1 : 1) в кинетическом режиме (рисунок 11). При температурах выше 1000°C наблюдается убыль массы образца, которая при 1180°C резко интенсифицируется и сопровождается эндотермическим эффектом.

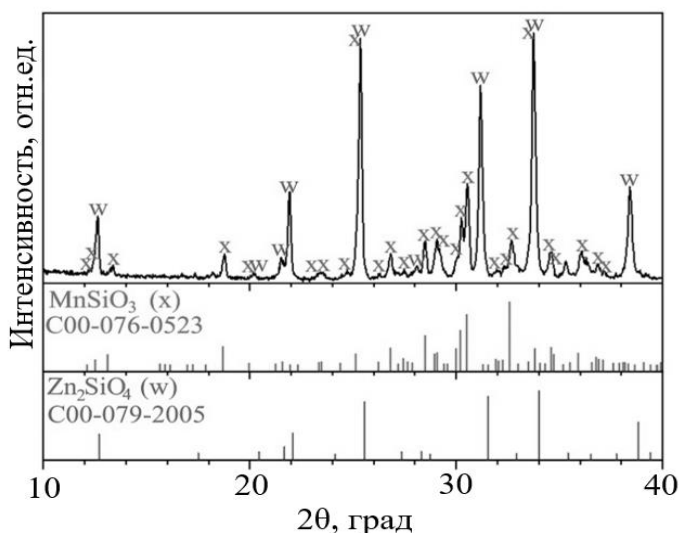


Рисунок 12 – Дифрактограмма отожженной модельной смеси $ZnMn_2O_4$ и SiO_2 при $1180^\circ C$ в течение 30 минут

твердого раствора. При $x > 0,13$ образуется твердый раствор $Zn_{2-2x-8}Mn^{2+}_{2x-2\delta}Mn^{3+}_{2\delta}SiO_4$ замещения-вычитания [3], в котором наряду с ионами Mn^{2+} присутствуют ионы Mn^{3+} .

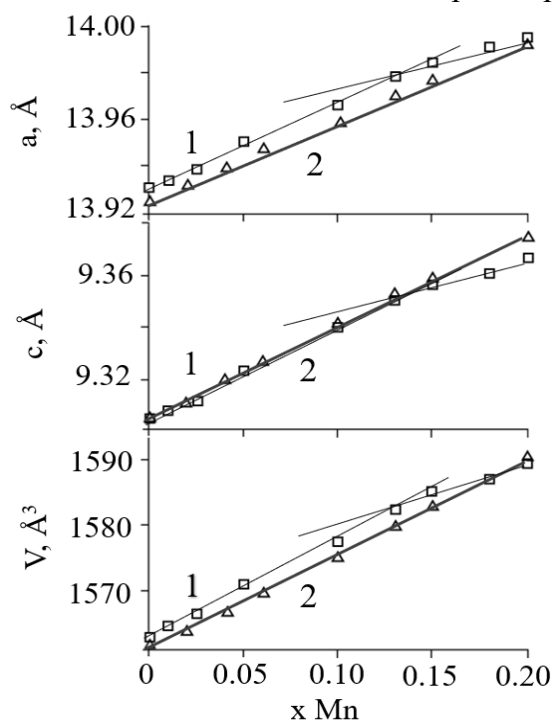


Рисунок 13 – Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (2)

$(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ в сравнении с $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Темпы роста линейных параметров и объемов элементарных ячеек с увеличением содержания марганца в области твердых растворов замещения близки. Замещение части ионов цинка 4 мол.% магния в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ понижает параметр a и объем элементарной ячейки V , параметр c при любых одинаковых концентрациях марганца совпадает. При замещении ионов цинка на большие ионы марганца металл-кислородные тетраэдры увеличиваются в размерах, что

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

При $x > 0,13$ наблюдается перегиб на концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, что связано с изменением механизма образования

Смена механизма дефектообразования обусловлена соотношением размеров катионов матрицы и замещающего его допанта. За счет разницы в размерах ионов цинка и марганца ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$) 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 ($r_i(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$).

Поскольку при увеличении x деформации решетки $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ уменьшаются за счет окисления части ионов-активаторов Mn^{2+} до Mn^{3+} с меньшим ионным радиусом, замещение части ионов цинка в структуре Zn_2SiO_4 ионами магния ($r(Mg^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$), позволит ввести в структуру большее количество ионов Mn^{2+} .

Также на рисунке 13 представлена концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора

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) (рисунок 14). Параметр c при этом определяется 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.

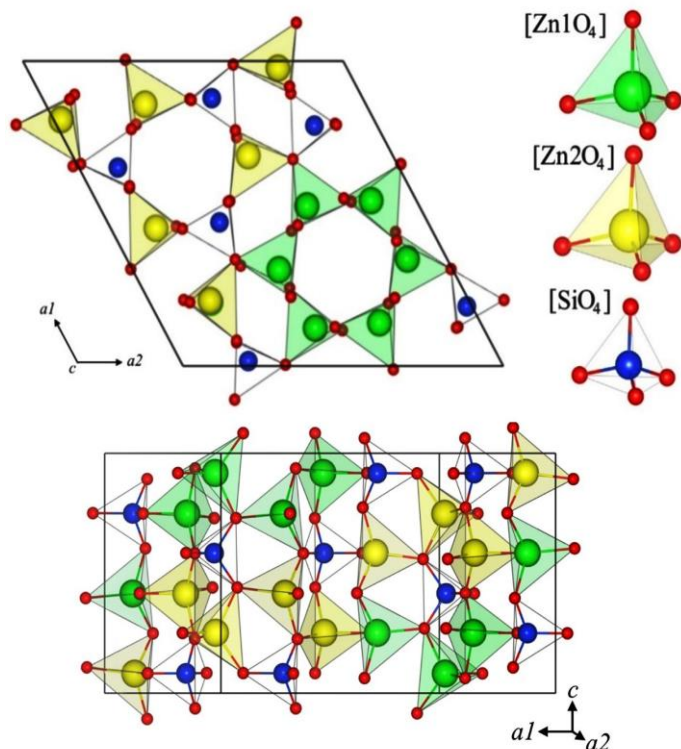


Рисунок 14 – Проекция структуры виллемита Zn_2SiO_4 на плоскость (ab) и схема расположения металл-кислородных колец вдоль оси c

Для определения зарядового состояния ионов марганца были получены спектры поглощения образцов $\text{Zn}_{1,74}\text{Mn}_{0,26}\text{SiO}_4$, $(\text{Zn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1,60}\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$ (рисунок 15). 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 ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E_1({}^4D)$, ~ 380 нм - $A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$, 421 нм - $A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E_1({}^4G)$, 435 нм - $A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$, ~ 480 нм - $A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ [4]. Все полосы поглощения образцов принадлежат d-d переходам ионам Mn^{2+} (координационное число = 4), образующихся при расщеплении уровней 4D и 4G . Помимо перечисленных полос на кривой 2 присутствует полоса поглощения вблизи 570 нм, указывающая на присутствие ионов Mn^{3+} в образце $\text{Zn}_{1,60}\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$. Отсутствие этого сигнала на кривой 3 свидетельствует об отсутствии Mn^{3+} в образце $(\text{Zn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$.

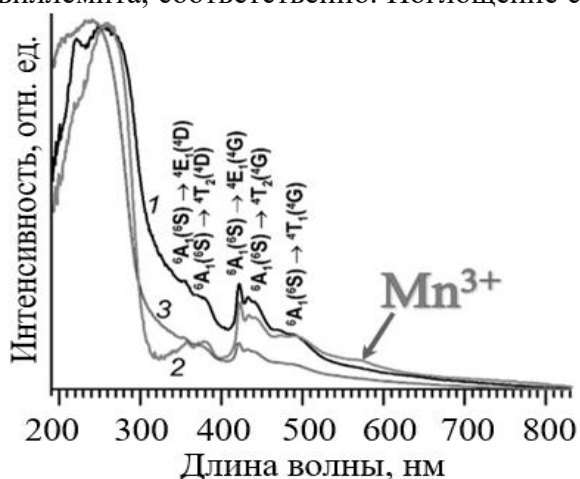


Рисунок 15 – Спектры поглощения образцов: $\text{Zn}_{1,74}\text{Mn}_{0,26}\text{SiO}_4$ (1), $\text{Zn}_{1,60}\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$ (2), $(\text{Zn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,40}\text{SiO}_4$ (3)

Спектры люминесценции однофазных образцов протяженного твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$, измеренные под действием возбуждающего излучения с длиной вол-

ны 260 нм, представлены на рисунке 16. На 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 16а). При замещении ионов цинка большими по размеру ионами марганца возрастают анизотропные концентрационные деформации матричной кристаллической решетки. 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 и росту вероятности излучательного перехода за счет прогрессирующей асимметрии тетраэдрического поля лигандов.

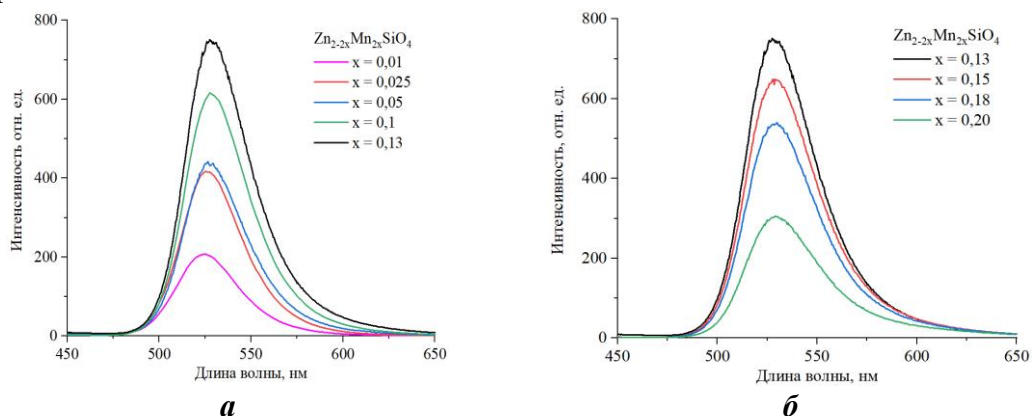


Рисунок 16 – Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 260$ нм) твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$: возрастание (а) и уменьшение (б) интенсивности люминесценции

При больших значениях x наблюдается тушение люминесценции (рисунок 16б). 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 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.

Спектры люминесценции $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ приведены на рисунке 17. Спектры эмиссии содержат, также как и для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, интенсивную полосу в области ~ 528 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 падение интенсивности люминесценции (рисунок 17). Следует отметить, что уменьшение интенсивности люминесценции $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ не связано с окислением ионов-активаторов Mn^{2+} на всей протяженности твердого раствора. 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 $x \geq 0,13$ [5].

Все полученные спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ несимметричны (рисунки 16, 17). В качестве примера на рисунке 17б 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. Неэлементарность люминесцентных пиков связана с особенностями структуры виллемита и определяется тем, что катионы Zn^{2+} занимают

две неэквивалентные кристаллографические позиции $Zn1$ и $Zn2$ (рисунок 14). Такие максимумы складываются из сигналов от нескольких ионов-активаторов и могут быть описаны суперпозицией соответствующих гауссиан (рисунок 17б).

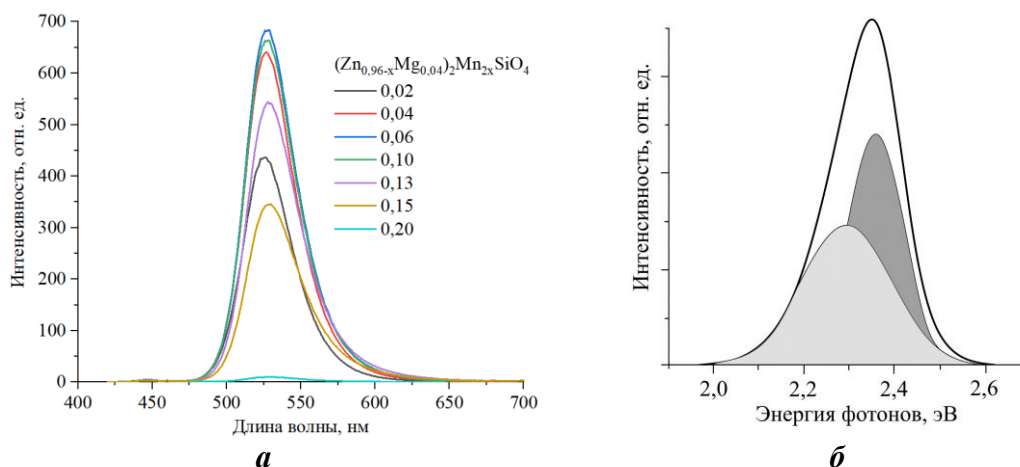


Рисунок 17 – Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 260$ нм) твердого раствора $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (a) и образца $(Zn_{0,94}Mg_{0,04})_2Mn_{0,04}SiO_4$ (б)

Сопоставление концентрационных зависимостей интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (рисунок 18) показывает, что введение ионов магния в катионную подрешетку марганец-замещенного виллемита приводит к смещению максимума интенсивности люминесценции в область меньших значений x , и максимальная интенсивность достигается при различной концентрации иона-активатора. 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 ионов Mn^{2+} .

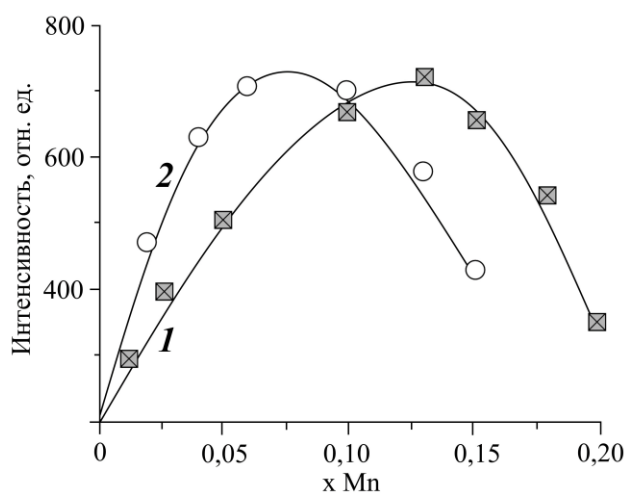


Рисунок 18 – Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (2), $\lambda_{ex} = 260$ нм

Увеличение интенсивности люминесценции может происходить за счет ослабления электрон-фононного взаимодействия. Уменьшение потерь излучательной энергии связано с особенностями формирования структуры содопированного твердого раствора. На рисунке 19 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 протяженная область искажений кристаллической решетки (рисунок 19б). Введение содопанта Mg^{2+} с меньшим, чем у цинка, радиусом может способствовать сокращению области деформаций регулярной структуры виллемита (рисунок 19в), тем самым уменьшая потери на безызлучательные переходы и увеличивая интенсивность люминесценции.

Уменьшение потерь энергии излучения находит свое подтверждение в результатах измерения времени затухания исследуемых 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. Введение содопанта-магния приводит к увеличению среднего времени

затухания, что подтверждает предположение о том, что уменьшение потерь энергии излучения возможно связано с нивелированием деформаций кристаллической решетки образца $(\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{0,12}\text{SiO}_4$ по сравнению со средним временем затухания образца $\text{Zn}_{1,88}\text{Mn}_{0,12}\text{SiO}_4$. 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.

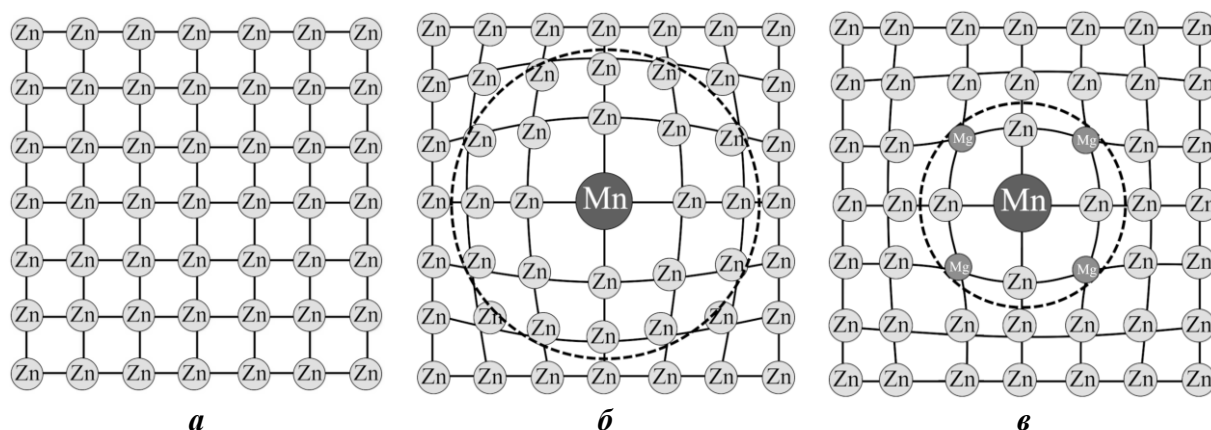


Рисунок 19 – Схема локальных искажений структуры Zn_2SiO_4 (а) и твердых растворов $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ (б) и $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ (в)

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 меньшей интенсивности (рисунок 20). Наличие люминесценции на этой длине волны указывает на частичное снятие запретов на излучательный переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. На рисунке 20а представлены спектры люминесценции образцов твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x = 0,025; 0,050; 0,130$) при возбуждении излучением с длиной волны 260 нм. При увеличении концентрации марганца в этих образцах твердого раствора $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ интенсивность люминесценции неосновного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ возрастает, что должно было бы уменьшить интенсивности люминесценции основного перехода зеленого излучения ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Однако этого не происходит по причине увеличения концентрации оптически активных ионов Mn^{2+} . Введение содопанта-магния снижает эффективность синего свечения ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ (рисунок 20б). Это означает, что интенсивность люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ должна возрасти. Действительно, согласно полученным данным, интенсивность зеленого свечения содопированного образца $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ превышает таковую для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ при $x < 0,06$ (рисунок 18). Таким образом, для твердого раствора $(\text{Zn}_{0,96-x}\text{Mg}_{0,04})_2\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$ 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 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ являются 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.

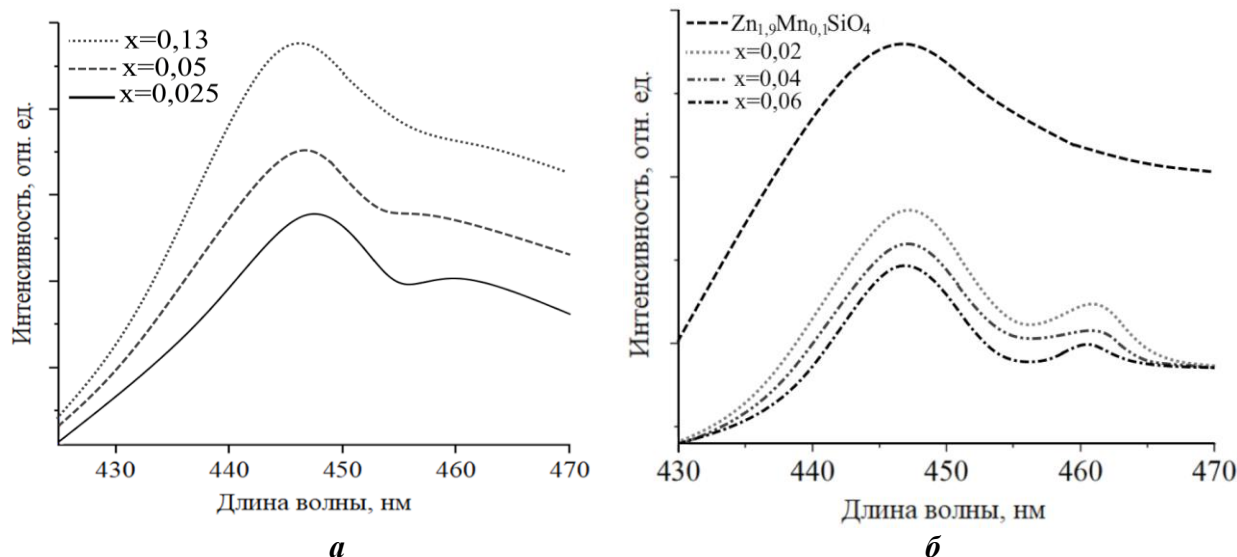


Рисунок 20 – Спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (а) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (б), $\lambda_{ex} = 260$ нм

На рисунке 21 представлена концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения 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 каждого из элементарных пиков смещаются в область меньших энергий. Для ионов Mn^{2+} в позиции $Zn1$ красный сдвиг значительно меньше, чем для гауссианы, соответствующей $Mn/Zn2$. 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 21). 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 22).

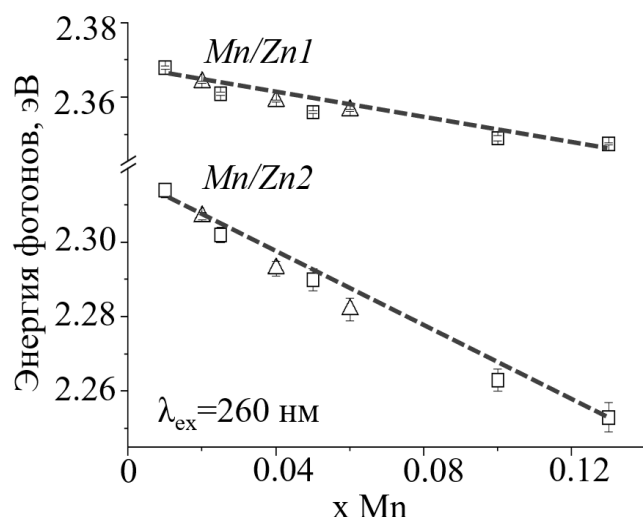


Рисунок 21 – Концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$ твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (квадраты) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (треугольники)

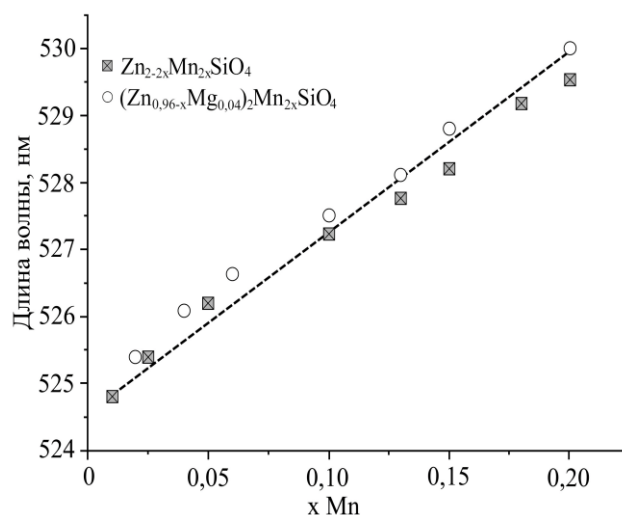


Рисунок 22 – Концентрационные зависимости длины волны максимума люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (квадраты) и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ (шары)

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, изменения 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 отжига 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 цветотметрические 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 регулироваться 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 закона Вегарда 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Crystallochemical and voltammetric characterization of the $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ lumiphosphor / 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.
4. Ghoul, J. El. Synthesis and characterization of Mn^{+2} -doped zinc silicate as potential green nanophosphor materials / J. El Ghoul, N. A. All // *Indian Journal of Physics*. – 2020. – V. 94. – P. 1343–1350.
5. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. The effect of Mg introduction on structural and luminescence properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor / T. 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.
5. 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.
6. Distinctive features of the crystal-chemical, thermal and luminescence properties of $(Zn_{0,94}Mg_{0,06})_2SiO_4:Mn$ phosphor / T. 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.

7. 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 T. I. Krasnenko // Optical Materials. – 2022. – V. 132. – P. 112788.

8. 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, T. I. Krasnenko // Solid State Science. – 2023. – V. 136. – P. 107110.

9. Пат. №2683432 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16 С 04 В 35/453. Способ получения диэлектрического материала на основе силиката цинка / **И.В. Иванова**, Т.И. Красненко, Р.Ф. Самигуллина, Н.А. Зайцева, Т.А. Онуфриева; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). – №2018109717; заявл. 20.03.18; опубл.28.03.2019, Бюл. № 10. – 6 с.

10. Пат. №2727633 Российская Федерация, МПК С 09 К 11/54. Силикат цинка, содопированный марганцем и магнием, и способ его получения / Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, Р.Ф. Самигуллина, Н.А. Зайцева, **И.В. Иванова**, И.В. Бакланова; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). – №2020107384; заявл. 19.02.20; опубл. 22.07.2020, Бюл. № 21. – 6 с.