

И. В. Иванова¹, Д. Р. Сафина²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

e-mail: iwanova.irina21@yandex.ru

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$Zn_{2-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4^*$

Активированный марганцем α - $Zn_2SiO_4:Mn$ со структурой виллемита представляет интерес как люминофор зеленого свечения, востребованный благодаря своей химической и термической стабильности.

Структура матрицы Zn_2SiO_4 , образованная чередующимися тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$, может претерпевать деформации при замещении цинка ионами большего и меньшего радиуса, что оказывает влияние на оптические свойства твердого раствора $Zn_2SiO_4:Mn,Mg$. При допировании катионной подсистемы ионами двухвалентных металлов образуются протяженные твердые растворы, однако систематических исследований влияния иона-содопанта магния на кристаллохимические свойства $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ранее не проводились.

Цель настоящей работы – определение влияния содопирования $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ на его кристаллохимические и оптические свойства в присутствии содопанта магния.

Образцы $Zn_2SiO_4:Mn,Mg$ и $Zn_2SiO_4:Mn$ синтезировали из оксидов по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА с помощью дифрактометра Shimadzu ($CuK\alpha$ – излучение, интервал углов 2θ от 10 до 60°). Расчет кристаллохимических параметров элементарных ячеек осуществляли методом Ритвельда в программной среде Fullprof 2010. Спектры излучения регистрировали с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (ксеноновая лампа 75 кВт).

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и

* © Иванова И. В., Сафина Д. Р., 2020

$Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ (2). Показано, что наличие Mg^{2+} увеличивает протяженность твердого раствора-замещения $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$, где $0 \leq x \leq 0,2$, и не оказывает влияние на кристаллохимические параметры. Возможно, содопирование приводит к стабилизации деформированной структуры виллемита. Стоит отметить, что область гомогенности твердого раствора-замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, установленная ранее, соответствовала $0 \leq x \leq 0,13$.

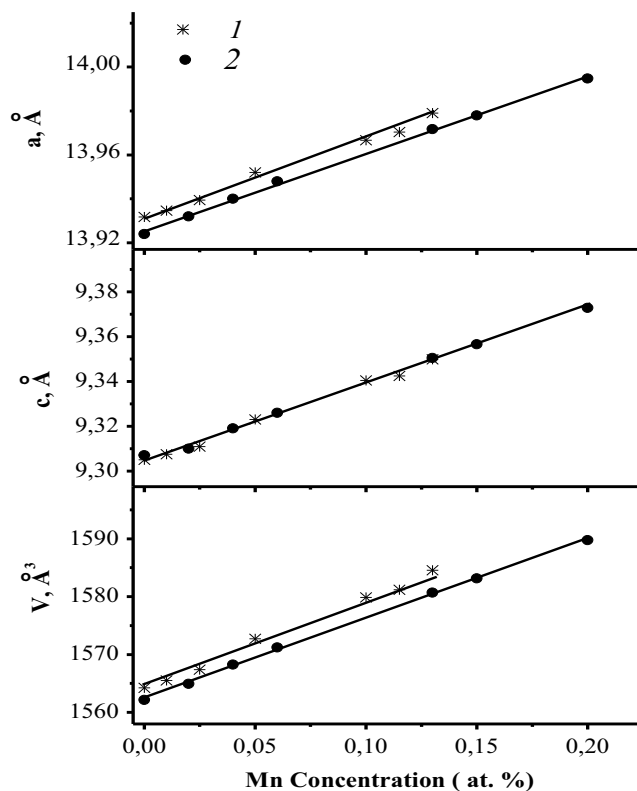


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ (2)

Сравнительный анализ показывает, что при $x < 0,08$ интенсивность свечения $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ выше, чем для твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при аналогичном содержании марганца (рис. 2).

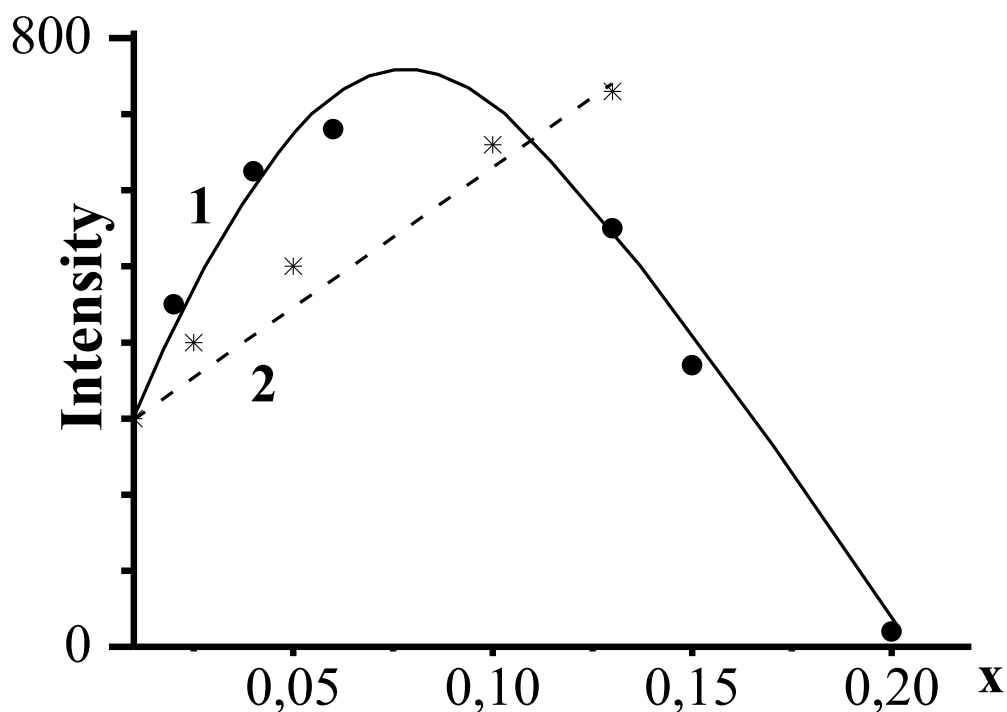


Рис. 2. Концентрационные зависимости люминесценции $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ (1) и $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (2)

При концентрациях марганца $0,08 < x \leq 0,20$ в присутствии магния происходит тушение люминесценции, что может быть связано с увеличением концентрации оптически неактивных кластеров $Mn^{2+}-Mn^{2+}$. Образование кластеров, вероятно, вызвано сближением ионов марганца при замещении ионом магния (меньшего радиуса) в неэквивалентные позиции цинка.

Можно предположить, что рост интенсивности свечения твердого раствора $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ при $0 \leq x < 0,08$ и ее превышение по сравнению с таковой для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ могут быть связаны с искажениями структуры виллемита. Структура $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ при $0 \leq x < 0,08$ менее деформирована, чем при замещении только Mn^{2+} , что приводит к уменьшению диссипации энергии на искажениях решетки матрицы и увеличению интенсивности свечения твердого раствора-замещения $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$.