

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ OPTICAL ENGINEERING

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-387-395

УДК 618.7.03 + 628.58 + 57.083

Интенсификация золь-гель синтеза Mn-содержащих материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Сергей Константинович Евстропьев¹, Валентина Леонидовна Столярова²,
Дмитрий Владимирович Булыга³✉, Артем Сергеевич Саратовский⁴,
Николай Бабкенович Князян⁵, Гоарик Габриэловна Манукян⁶

^{1,3} АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация

^{1,3,4} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^{2,4} Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

^{5,6} Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА, Ереван, 0051, Армения

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² stvl08@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

³ dmbulyga@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁴ saratovskija@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>

⁵ knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

⁶ gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

Аннотация

Введение. Стеклообразные и стеклокристаллические материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеют множество практических применений, в том числе их использование в качестве люминофоров. Актуальной задачей является понижение температуры синтеза таких материалов. **Метод.** В работе золь-гель методом синтезированы Mn-содержащие материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Аналитический химический состав, кристаллическая структура, морфология и спектры люминесценции исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и люминесцентной спектроскопии. **Основные результаты.** Установлено, что введение фторидного компонента в золи существенно ускоряет кристаллизацию Mn-содержащих гелей в процессе их термообработки и оказывает существенное влияние на морфологию ксерогелей. Фториды играют роль дополнительных центров зародышеобразования и обеспечивают формирование многочисленных мелких оксидных кристаллов. Энергодисперсионный анализ показал, что фтор полностью удаляется из структуры материалов при термообработке гелей до 900 °С. По данным рентгенофазового анализа внедрение ионов марганца в структуру формирующихся оксидных кристаллов и деформация их кристаллической решетки происходит на начальных стадиях процесса кристаллизации. В спектрах фотолюминесценции ксерогелей наблюдаются полосы эмиссии как ионов марганца, так и структурных дефектов, сформировавшихся в кристаллической решетке оксидных кристаллов. **Обсуждение.** Показано, что, помимо использования широко известного золь-гель метода, введение фтор-содержащего прекурсора значительно ускоряет кристаллизацию гелей системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, способствует формированию дисперсной структуры материалов, повышает интенсивность и улучшает разрешение полос эмиссии в спектрах люминесценции.

Ключевые слова

золь-гель метод, термическая обработка, структурные дефекты, люминесценция, фтор

Ссылка для цитирования: Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Булыга Д.В., Саратовский А.С., Князян Н.Б., Манукян Г.Г. Интенсификация золь-гель синтеза Mn-содержащих материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 3. С. 387–395.
doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-387-395

Intensification of sol-gel synthesis of Mn-containing $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system materials

Sergey K. Evstropiev¹, Valentina L. Stolyarova², Dmitry V. Bulyga^{3✉},
Artem S. Saratovskii⁴, Nikolay B. Knyazyan⁵, Goharik G. Manukyan⁶

^{1,3} RPA "Vavilov State Optical Institute", Saint Petersburg, 192171, Russian Federation

^{1,3,4} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^{2,4} Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

² St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

^{5,6} Institute of General and Inorganic Chemistry named after Academician Manvelyan (NAS RA), Erevan, 0051, Armenia

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² stvl08@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

³ dmbulyga@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁴ saratovskija@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>

⁵ knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

⁶ gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

Abstract

Glass and glass-crystalline $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system materials have many practical applications including their use as luminophores. To lower the synthesis temperature of such materials is an actual task. In this work, Mn-containing materials of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system were synthesized by sol-gel method. The analytical chemical composition, crystal structure, morphology and luminescence spectra were investigated by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis and luminescence spectroscopy. It was found that the introduction of fluoride component into sols significantly accelerates the crystallization of Mn-containing gels during their heat treatment and has a significant effect on the morphology of xerogels. Fluorides play the role of additional nucleation centers and ensure the formation of numerous small oxide crystals. Energy dispersive analysis showed that fluoride is completely removed from the structure of materials during heat treatment of gels up to 900 °C. According to the data of X-ray phase analysis, the introduction of manganese ions into the structure of forming oxide crystals and deformation of their crystal lattice occurs at the initial stages of the crystallization process. Emission bands of both manganese ions and structural defects formed in the crystal lattice of oxide crystals are observed in the photoluminescence spectra of xerogels. It was shown that in addition to using the sol-gel method, which is a well-known approach, the addition of fluorine-containing precursor significantly accelerates crystallization of gels of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system, promotes formation of dispersed structure of materials, increases intensity, and improves resolution of emission bands in luminescence spectra.

Keywords

sol-gel method, thermal treatment, structural defects, luminescence, fluorine

For citation: Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Bulyga D.V., Saratovskii A.S., Knyazyan N.B., Manukyan G.G. Intensification of sol-gel synthesis of Mn-containing $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system materials. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 387–395 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-3-387-395

Введение

Разработка новых и совершенствование известных методов получения различных оксидных материалов является традиционной и актуальной проблемой. Стекла и стеклокристаллические материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ перспективны и широко используются в различных практических приложениях [1–9]. Традиционная методика синтеза требует применения высоких температур (не менее 1550 °C) [5, 6]. Исходя из этого, для получения материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ часто используются добавки фторидов в исходную шихту, понижающие температуру плавления компонентов, или низкотемпературные методы синтеза [7, 8].

Хорошо известно, что применение золь-гель метода позволяет существенно понизить температуру синтеза различных оксидных материалов [7–14]. Так, в работах [12, 13] низкотемпературным золь-гель синтезом были получены наночастицы люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ и исследованы их структура и оптические свойства.

В работе [4] показано, что фторидные добавки способствуют кристаллизации стекол системы $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

SiO_2 , понижая температуру начала кристаллизации и повышая механические свойства полученных материалов. В [14] установлено, что добавки фторидов ускоряют кристаллизацию цинковоборосиликатных стекол. В работе [15] описано влияние добавки фторида лития на ускорение образования кристаллов форстерита (Mg_2SiO_4) при их твердотельном синтезе из порошков оксида магния (MgO) и диоксида кремния (SiO_2).

Кроме воздействия на структуру материалов, добавки фторидов используются для повышения люминесцентных характеристик различных оксидных люминофоров [16–18]. Применение фторидов металлов в золь-гель композиционных покрытиях на основе SiO_2 рассмотрено в [19].

Mn-содержащие люминесцентные материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ перспективны для различных практических приложений [20–24]. Вместе с тем в настоящее время дальнейшая разработка и оптимизация методов их синтеза является актуальной проблемой. Однако исследования по влиянию добавок фторидов на формирование системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ золь-гель методом до настоящего времени не проводились.

Целью настоящей работы стало исследование влияния добавки фтора на процессы формирования при золь-гель синтезе кристаллической структуры, морфологии и люминесцентных свойств Mn-содержащих материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Материалы и методы

Композиционные золи были получены смешением в заданных объемах водных растворов нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), оксид-дихлорида циркония (ZrOCl_2), сульфата марганца и поливинилпирролидона (ПВП; молекулярная масса 25 000–35 000 г/моль) с тетраэтоксисилоаном (ТЕОС) и пропанолом-2. В качестве источника фторид-анионов использован водный раствор $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ (концентрация 5 масс.%). Химический состав исходных растворов представлен в табл. 1.

Процесс гелеобразования протекал при комнатной температуре в течение двух суток. После завершения гелеобразования образцы подвергались сушке при 70 °С с последующей термообработкой при температурах 900 °С или 1150 °С в воздушной атмосфере. Полученные образцы представляли собой белые однородные высокодисперсные порошки. Аналитический состав материалов, прокаленных при температуре 1150 °С, приведен в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в составе всех синтезированных материалов отсутствуют какие-либо соединения фтора. Это свидетельствует об улетучивании фтора в процессе термообработки гелей и объясняется высокой летучестью фторидных соединений.

Кристаллическая структура материалов была исследована методом рентгенофазового анализа на приборе Rigaku SmartLab 3 (излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,015418$ нм, 40 кВ, 44 мА)). Для оценки среднего размера кристаллитов в материалах применялась формула Шеррера. При этих расчетах использовались данные наиболее интенсивных пиков кристаллов.

Изучение морфологии и аналитического химического состава полученных материалов выполнялось методами электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов, используя прибор VEGA3 TESCAN с приставкой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments).

Измерения спектров фотолюминесценции образцов проводилось на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 50B в спектральном диапазоне.

Результаты и обсуждения

Рис. 1 представляет рентгенограммы гелей, термообработанных при различных температурах. На рентгенограммах гелей, прокаленных при 900 °С, наблюдаются пики, характерные для кубических кристаллов шпинели (MgAl_2O_4), ZrO_2 , твердых растворов со структурой β -кварца. В гелях, прокаленных при 1150 °С, также присутствуют фазы ZrSiO_4 , Mg_2SiO_4 , энстатита (MgSiO_3), кордиерита и SiO_2 . Видно также, что значительная часть материалов сохраняется в аморфном состоянии.

Известно [9], что кристаллы ZrO_2 формируются на начальных стадиях кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ и играют роль нуклеаторов для образования других кристаллов. Кристаллы MgAl_2O_4 и твердые растворы со структурой β -кварца также формируются на начальных стадиях кристаллизации стекол [2, 6, 9].

Следует отметить схожесть характера структурной эволюции материалов на начальных этапах кристаллизации гелей и стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Несмотря на близость химического состава гелей и стекол это явление не является очевидным. Начальные стадии процессов кристаллизации стекол протекают в объеме плотной аморфной среды, в то время как кристаллизация в гелях протекает в условиях высокой дисперсности материала с относительно большим пространственным разделением компонентов.

Образование в гелях кристаллов силикатов магния — MgSiO_3 и Mg_2SiO_4 наблюдается при повыше-

Таблица 1. Химический состав исходных растворов, масс.%

Table 1. Chemical compositions of the initial solutions, mol.%

Номер раствора	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	ZrOCl_2	H_2O	ПВП	Пропанол-2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$	ТЕОС
1	7,59	5,27	1,74	47,89	0,07	5,34	0,04	—	32,06
2	7,12	4,95	1,63	44,95	0,07	5,02	0,04	6,13	30,09
3	7,59	5,27	1,74	47,91	0,07	5,35	—	—	32,07

Таблица 2. Аналитический химический состав гелей, мол.%

Table 2. Analytical chemical composition of the gels, mol.%

Образец	Компоненты				
	SiO_2	Оксид алюминия (Al_2O_3)	Оксид циркония (ZrO_2)	MgO	Оксид марганца
1	58,3	11,5	6,0	23,2	1,0
2	68,6	16,4	2,4	12,0	0,6
3	58,9	11,6	6,1	23,4	—

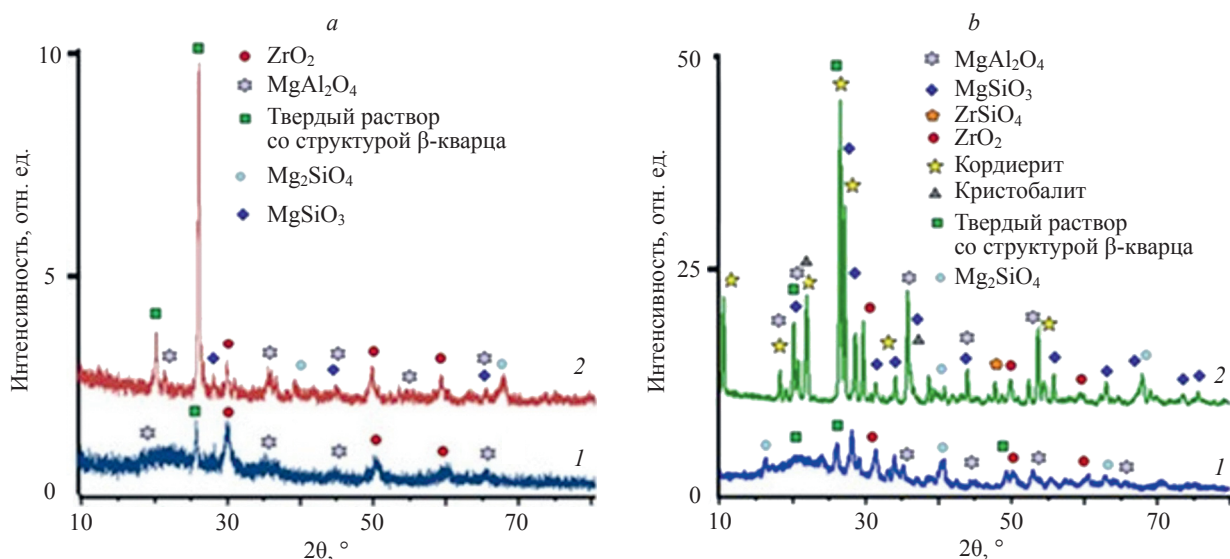


Рис. 1. Рентгенограммы гелей 1 (a) и 2 (b), термообработанных при температурах 900 °С (кривые 1) и 1150 °С (кривые 2)
 Fig. 1. XRD patterns of gels 1 (a) and 2 (b), calcined at 900 °С (curves 1) and 1150 °С (curves 2)

нии температуры термообработки до 1150 °С. Пики кордиеритовых кристаллов проявляется на рентгенограмме геля 2 после его термообработки при 1150 °С. Аналогичное явление получено ранее в [8] при кристаллизации кордиеритовых гелей при 1100 °С.

Сопоставление дифрактограмм, приведенных на рис. 1, показывает существенное различие между кристаллическими структурами гелей 1 и 2. Количество пиков различных кристаллов и их интенсивность значительно выше на дифрактограмме геля 2, полученного с применением фторидной добавки.

Средние размеры некоторых кристаллов, сформировавшихся в гелях, приведены в табл. 3. Размеры кристаллов MgAl_2O_4 и твердых растворов со структурой β -кварца, сформировавшихся при термообработке гелей 1 и 2 при 1150 °С составляют 30–34 нм. Учитывая, что интенсивность пиков на дифрактограмме геля 2 (рис. 1, b) значительно выше, чем у геля 1 (рис. 1, a) можно предположить, что фтор играет роль нуклеатора на начальных стадиях кристаллизации гелей. Это определяет формирование на начальных стадиях кристаллизации значительного большего количества различных мелких кристаллов в геле 2 по сравнению с гелем 1.

Отметим отсутствие пиков каких-либо соединений марганца на дифрактограммах (рис. 1). Учитывая низкое содержание марганца в гелях, можно предположить, что это явление связано со способностью ионов марганца встраиваться в структуру кристаллов при кристаллизации материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [20–23].

Результаты сопоставления позиций наиболее интенсивных пиков кубических кристаллов MgAl_2O_4 на дифрактограммах приведены в табл. 4. Из полученных результатов видно, что наблюдается заметный сдвиг пиков в сторону меньших значений 2θ по сравнению со стандартными величинами (JCPDS 89-1627).

Это явление объясняется некоторым увеличением объема элементарной ячейки кристаллов MgAl_2O_4 при замещении небольших ионов Mg^{2+} (ионный радиус 0,0057 нм [25]) на большие по размеру ионы Mn^{2+} (ионный радиус 0,066 нм [25]). Следует также отметить, что этот сдвиг пиков наблюдается и на дифрактограммах гелей, термообработанных при 900 °С. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что внедрение ионов марганца в структуру кристаллов MgAl_2O_4 протекает уже на начальных этапах кристаллизации.

Таблица 3. Средние размеры кристаллов, сформировавшихся в гелях при их термообработке, нм

Table 3. Average sizes of crystals formed in the gels during the calcination, nm

Материал	Кристаллическая фаза	При температуре термообработки	
		900 °С	1150 °С
Гель 1	ZrO_2	22	36
	MgAl_2O_4	26	30
	Твердый раствор со структурой β -кварца	30	33
Гель 2	ZrO_2	15	26
	MgAl_2O_4	10	34
	Твердый раствор со структурой β -кварца	16	31
	Кордиерит	—	30

Таблица 4. Результаты сопоставления положения на дифрактограммах гелей наиболее интенсивных пиков кубических кристаллов MgAl_2O_4 , 2θ , град.

Table 4. Results of the comparison of the most intense peaks position of MgAl_2O_4 in the XRD patterns of gels, 2θ , degree

(hkl)	Положение пика согласно стандарту JCPDS 89-1627	Гель 1		Гель 2	
		при температуре термообработки			
		900 °C	1150 °C	900 °C	1150 °C
(111)	19,30	19,14	19,07	19,10	19,14
(311)	36,96	36,76	36,79	36,85	36,68
(440)	65,70	65,54	65,39	65,50	65,53

Примечание. hkl — обозначения кристаллографических плоскостей.

Электронно-микроскопические снимки полученных материалов приведены на рис. 2. Сравнение снимков гелей, подвергнутых термообработке при различных температурах, демонстрирует существенное влияние фтора на морфологию материалов. Гель 1, термообработанный при 900 °C, состоит из частиц размером около 0,5 мкм (рис. 2, *a, b*). Повышение температуры термообработки до 1150 °C приводит к росту частиц размерами до 5 мкм (рис. 2, *c*) и их частичному спеканию (рис. 2, *c, d*).

Рис. 2, *e, f* показывает, что гель 2, полученный с использованием фторидной добавки имеет рыхлую структуру, состоящую из маленьких частиц размером около 0,1 мкм. Увеличение температуры термообработки приводит к формированию агрегатов частиц (рис. 2, *g, h*).

Полученные ксерогели 1, 2 и 3 являются высокодисперсными материалами и состоят из различных нанокристаллов и остаточной аморфной фазы. Известно, что такие дисперсные материалы содержат множество собственных поверхностных и объемных структур-

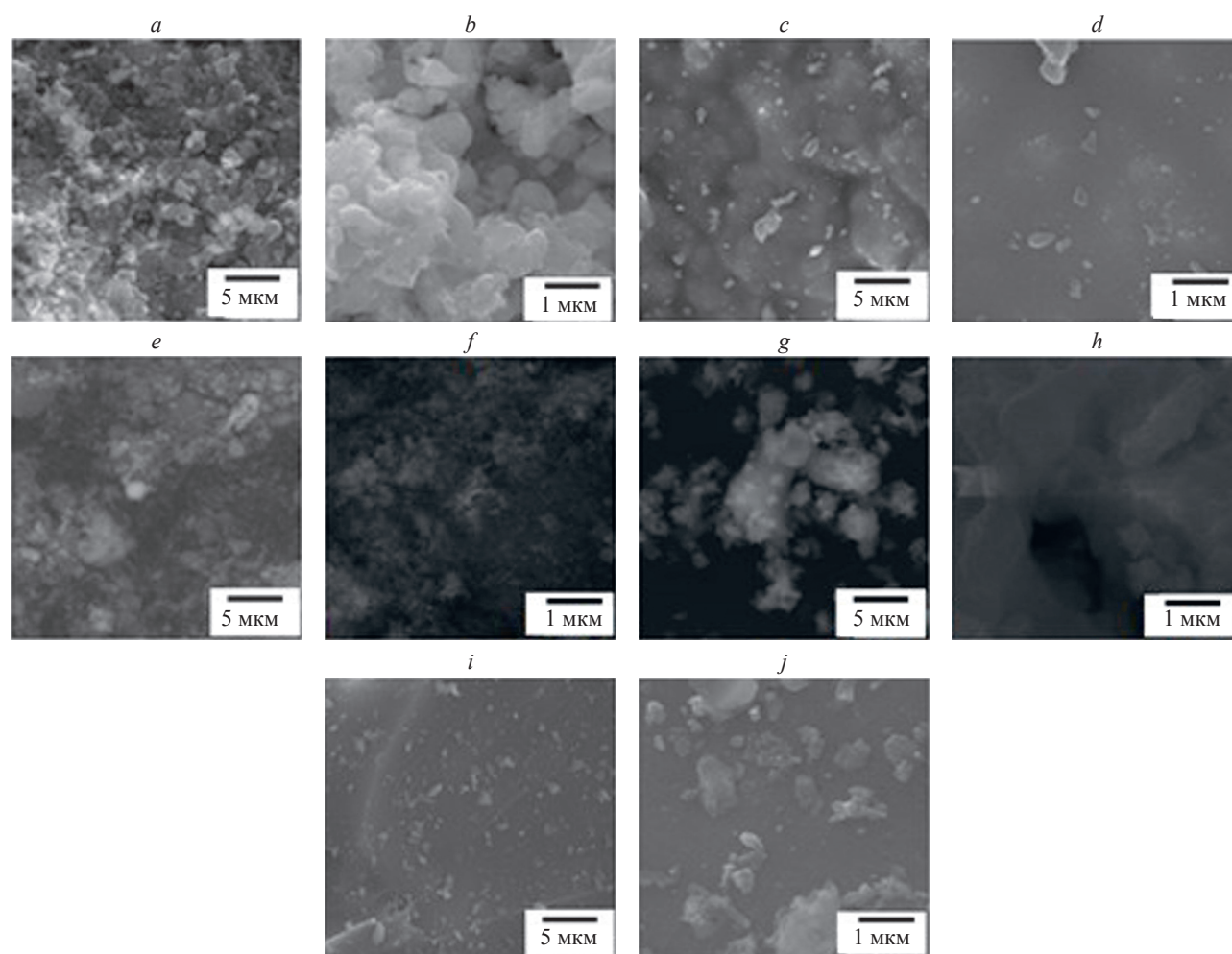


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов гелей 1 (*a–d*), 2 (*e–h*) и 3 (*i, j*) при разном увеличении, термообработанных при 900 °C (*a, b, e, f*) и 1150 °C (*c, d, g, h, i, j*)

Fig. 2. SEM images of gel samples at different magnifications: 1 (*a–d*), 2 (*e–h*) and 3 (*i, j*), heat-treated at 900 °C (*a, b, e, f*) and 1150 °C (*c, d, g, h, i, j*)

ных дефектов [26]. Присутствие таких структурных дефектов часто определяет интенсивную люминесценцию дисперсных материалов в видимой части спектра [20, 27–29]. Кроме того, некоторая часть нанокристаллов в Mn-содержащих гелях деформирована из-за внедрения в их кристаллическую решетку ионов марганца.

Рис. 3 демонстрирует спектры фотолюминесценции гелей, термообработанных при 900 °C в видимом спектральном диапазоне. В спектрах наблюдаются многочисленные пики эмиссии ионов марганца и собственных дефектов в структуре нанокристаллов. Невысокая интенсивность пиков и их взаимное наложение затрудняют их точную идентификацию. Тем не менее, сравнение спектров фотолюминесценции Mn-содержащих гелей 1 (кривые 1) и 2 (кривые 2) со спектрами геля 3, не содержащего марганца (кривые 3), позволяет идентифицировать полосы эмиссии, связанные с ионами марганца.

Полосы эмиссии, расположенные в видимой области спектра (455–460 нм), наблюдаются в спектрах всех

гелей и могут относиться к структурным дефектам в кристаллах MgAl_2O_4 [26, 29]. Так, полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм наблюдалась в спектре эмиссии MgAl_2O_4 кристаллов под действием ультрафиолетового излучения [30]. В [26] наличие этой полосы предположительно связано с процессами возбуждения и рекомбинации положительно заряженных кислородных вакансий в кристалле MgAl_2O_4 .

Зеленая люминесценция в Mn-содержащих материалах обычно приписывается эмиссии ионов Mn^{2+} , находящихся в тетраэдрической координации [11, 13, 20, 21, 23, 24]. Сопоставление спектров эмиссии гелей 1 и 2, содержащих ионы марганца (кривые 1, 2 на рис. 3, а, б) и геля 3, не содержащего марганца, позволяет предположить, что полосы с $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм определяются эмиссией ионов марганца. Полоса с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм, связанная с люминесценцией ионов Mn^{2+} в тетраэдрической координации, наблюдалась в [11, 13] при возбуждении синим светом ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм) Mn-содержащих кристаллов

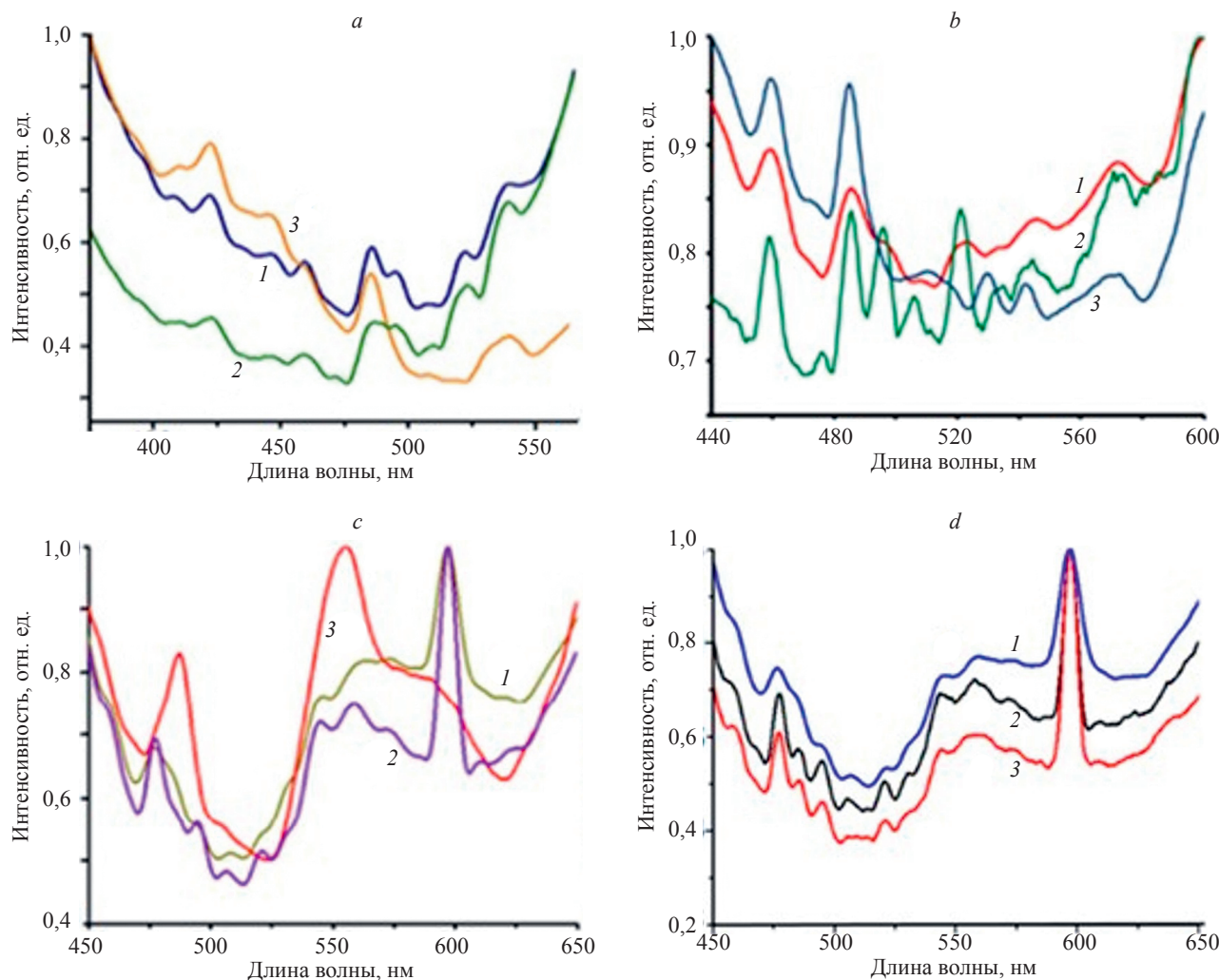


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции, полученные после термообработки при 900 °C для гелей: 1 (кривая 1), 2 (кривая 2) и 3 (кривая 3) при длинах волн возбуждения: 300 нм (а), 350 нм (б) и 400 нм (с), и геля 1 после термообработки при 1150 °C (кривая 1), геля 2 — при 900 °C (кривая 2) и геля 2 — при 1150 °C (кривая 3) при длине волны возбуждения 400 нм (д)

Fig. 3. Photoluminescence spectra obtained after heat treatment at 900 °C for gels: 1 (curve 1), 2 (curve 2) and 3 (curve 3) at excitation wavelengths: 300 nm (a), 350 nm (b) and 400 nm (c), and gel 1 after heat treatment at 1150 °C (curve 1), gel 2 at 900 °C (curve 2) and gel 2 at 1150 °C (curve 3) at an excitation wavelength of 400 nm (d)

MgAl₂O₄. Аналогичная полоса эмиссии проявлялась также в спектрах люминесценции нанокompозита SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn [31].

Эмиссия Mn-содержащих материалов в оранжево-красной области спектра определяется как эмиссией ионов марганца (ионы Mn²⁺ в октаэдрической координации и ионы Mn⁴⁺ [23]), так и собственных структурных дефектов кристаллов [20]. Полоса эмиссии, расположенная в спектральном диапазоне 560–608 нм наблюдалась ранее в нанокompозитах SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn [13] и нанокристаллах Zn₂SiO₄:Mn²⁺ и приписывалась электронному переходу ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) ионов Mn²⁺ [32]. Однако полоса эмиссии в этом спектральном диапазоне наблюдается и в спектре люминесценции геля 3, не содержащего марганца (рис. 3, а). Полученные результаты позволяют предположить, что данная полоса может иметь сложный характер и являться результатом наложения пиков эмиссии ионов Mn²⁺ и структурных дефектов кристаллов.

Сопоставление кривых 1 (рис. 3, а, б) и 2 (рис. 3, б) показывает, что добавки фторида в золь влияют на форму полос эмиссии, делая эти полосы более разрешенными. Такие различия в спектрах люминесценции могут объясняться существенно большей кристаллическостью ксерогеля 2 по сравнению с ксерогелем 1 (рис. 1).

Таким образом, полученные результаты показывают, что добавки фторида в исходную смесь могут существенно увеличить кристалличность полученных

золь-гель методом Mn-содержащих материалов системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ и оказывают заметное влияние на их люминесцентные свойства, повышая разрешение полос эмиссии в спектрах люминесценции.

Заключение

Mn-содержащие материалы системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ были синтезированы золь-гель методом. В работе изучено влияние фторидной добавки в золи на кристаллическую структуру, морфологию и люминесцентные свойства материалов. При термообработке гелей до температуры от 900 °C наблюдается формирование различных оксидных нанокристаллов (MgAl₂O₄; ZrO₂ и др.). Экспериментальные результаты показали, что добавка фторидов оказывает сильное влияние на кристаллическую структуру, морфологию и люминесцентные свойства Mn-содержащих материалов системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. Фторидная добавка значительно ускоряет кристаллизацию гелей при их термообработке при температурах от 900 °C. Данные рентгенофазового анализа показали, что при термообработке происходит внедрение ионов Mn²⁺ в кристаллическую решетку MgAl₂O₄ уже на начальных этапах кристаллизации гелей. Добавка фторида в золи оказывает заметное влияние на люминесцентные свойства полученных при термообработке ксерогелей, повышая разрешение полос эмиссии в спектрах люминесценции.

Литература

- Chen G.-H., Liu X.-Y. Sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing ZnO // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 431. N 1-2. P. 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.060>
- Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Polushkin A.Yu., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Golubkov V.V., B'en V.-B., Li K.-K., Pak E.-B., Pak K.H. Study of phase transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors // *Journal of Optical Technology*. 2002. V. 69. N 8. P. 558–594. <https://doi.org/10.1364/JOT.69.000588>
- Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Some features of the surface modification of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass and glass ceramics by Ag diffusion // *Ceramics International*. 2022. V. 48. N 17. P. 24517–24522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>
- Guo X., Yang H. Effects of fluorine on crystallization, structure and performances of lithium aluminosilicate glass ceramic // *Materials Research Bulletin*. 2006. V. 41. N 2. P. 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.002>
- Guo H., Liu X.Y., Li F., Wei R.F., Wei Y.L., Ma C. Enhanced white luminescence in mixed-valence Eu-doped BaAl₂Si₂O₈ glass ceramics for W-LEDs // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. V. 159. N 6. P. J223–J226. <https://doi.org/10.1149/2.jes113286>
- Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. Eu-doped BaO-Al₂O₃-SiO₂-MgF₂ glass and glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. V. 580. P. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystsol.2021.121386>
- Evstrop'ev S.K., Volynkin V.M., Saratovskii A.S., Danilovich D.P., Demidov V.V., Dukel'skii K.V., Bulyga D.V., Sysolyatin S.O. Modification of quartz ceramics by applying a sol-gel composition of MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ system // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2023. V. 96. N 2. P. 190–197. <https://doi.org/10.1134/S1070427223020090>
- Petrović R., Janačković D., Zec S., Drmanić S. Ž., Kostić-Gvozdenović L.J. Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels // *Journal*

References

- Chen G.-H., Liu X.-Y. Sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, vol. 431, no. 1-2, pp. 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.060>
- Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Polushkin A.Yu., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Golubkov V.V., B'en V.-B., Li K.-K., Pak E.-B., Pak K.H. Study of phase transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors. *Journal of Optical Technology*. 2002, vol. 69, no. 8, pp. 558–594. <https://doi.org/10.1364/JOT.69.000588>
- Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Some features of the surface modification of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass and glass ceramics by Ag diffusion. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 17, pp. 24517–24522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>
- Guo X., Yang H. Effects of fluorine on crystallization, structure and performances of lithium aluminosilicate glass ceramic. *Materials Research Bulletin*, 2006, vol. 41, no. 2, pp. 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.002>
- Guo H., Liu X.Y., Li F., Wei R.F., Wei Y.L., Ma C. Enhanced white luminescence in mixed-valence Eu-doped BaAl₂Si₂O₈ glass ceramics for W-LEDs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 6, pp. J223–J226. <https://doi.org/10.1149/2.jes113286>
- Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. Eu-doped BaO-Al₂O₃-SiO₂-MgF₂ glass and glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, vol. 580, pp. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystsol.2021.121386>
- Evstrop'ev S.K., Volynkin V.M., Saratovskii A.S., Danilovich D.P., Demidov V.V., Dukel'skii K.V., Bulyga D.V., Sysolyatin S.O. Modification of quartz ceramics by applying a sol-gel composition of MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ system. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2023, vol. 96, no. 2, pp. 190–197. <https://doi.org/10.1134/S1070427223020090>
- Petrović R., Janačković D., Zec S., Drmanić S. Ž., Kostić-Gvozdenović L.J. Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite

- of Sol-Gel Science and Technology. 2003. V. 28. N. 1. P. 111–118. <https://doi.org/10.1023/A:1025649406466>
9. Dittmer M., Rüssel C. Colorless and high strength $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent // *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 2012. V. 100. N 2. P. 463–470. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31972>
 10. Ni S., Chou L., Chang J. Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics // *Ceramics International*. 2007. V. 33. N 1. P. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.021>
 11. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinel ceramics containing some 3d ions // *Ceramics International*. 2020. V. 46. N 13. P. 21351–21359. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
 12. Lukić S.R., Petrović D.M., Dramićanin M.D., Mitrić M., Dačanin Lj., Optical and structural properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method // *Scripta Materialia*. 2008. V. 58. N 8. P. 655–658. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.11.045>
 13. Omri K., El Ghoul J., Alyamani A., Barthou C., El Mir L. Luminescence properties of green emission of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ nanocomposite prepared by sol-gel method // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2013. V. 53. P. 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.020>
 14. Kullberg A.T.G., Lopes A.A.S., Monteiro R.C.C. Effect of ZnF_2 addition on the crystallization behaviour of a zinc borosilicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 468. P. 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.030>
 15. Kan A., Hirabayashi R., Takahashi S., Ogawa H. Low-temperature crystallization and microwave dielectric properties of forsterite generated in MgO-SiO_2 system following LiF addition // *Ceramics International*. 2023. V. 49. N 6. P. 9883–9892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.163>
 16. Yoon S., Otal E.H., Maegli A.E., Karvonen L., Matam S.K., Ebbinghaus S.G., Walfort B., Hagemann H., Pokrant S., Weidenkaff A. Improved persistent luminescence of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ by fluorine substitution and thermochemical treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 613. P. 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.041>
 17. Yu Y., Wang H., Li L., Chen Y., Zeng R. Effects of various fluxes on the morphology and optical properties of $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:xCe}^{3+}$ green phosphors // *Ceramics International*. 2014. V. 40. N 9. Part A. P. 14171–14175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.004>
 18. Wang H., Mao F., Liu Y., Jiang X., Ma B., Wei L., Wu F., Li L. Effect of fluxes on luminescence properties of color-tunable $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor for Near-Ultraviolet white-LEDs // *Materials Research Bulletin*. 2020. V. 125. P. 110808. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110808>
 19. Fujihara S., Koji S., Kimura T. Structure and optical properties of $(\text{Gd,Eu})\text{F}_3$ -nanocrystallized sol-gel silica films // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. V. 14. N 8. P. 1331–1335. <https://doi.org/10.1039/b313784h>
 20. Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Саратовский А.С., Бульга Д.В., Дукельский К.В., Князьян Н.Б., Юрченко Д.В. Люминесцентные Mn^{2+} -содержащие золь-гель материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 3. С. 394–401. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030134>
 21. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N., Luminescence properties of spinels doped with manganese ions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. N 8. P. 1135–1141. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
 22. Song E., Zhou Y., Wei Y., Han X., Tao Z., Qiu R., Xia Z., Zhang Q. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ for wide color gamut backlight display application // *Journal of Materials Chemistry C*. 2019. V. 7. N 27. P. 8192–8198. <https://doi.org/10.1039/c9tc02107h>
 23. El Ghoul J., Omri K., Alyamani A., Barthou C., El Mir L. Synthesis and luminescence of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ and $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ composite with sol-gel methods // *Journal of Luminescence*. 2013. V. 138. P. 218–222. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.009>
 24. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. V. 32. N 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
 - gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, vol. 28, no. 1, pp. 111–118. <https://doi.org/10.1023/A:1025649406466>
 9. Dittmer M., Rüssel C. Colorless and high strength $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2012, vol. 100, no. 2, pp. 463–470. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31972>
 10. Ni S., Chou L., Chang J. Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics. *Ceramics International*, 2007, vol. 33, no. 1, pp. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.07.021>
 11. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinel ceramics containing some 3d ions. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 13, pp. 21351–21359. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
 12. Lukić S.R., Petrović D.M., Dramićanin M.D., Mitrić M., Dačanin Lj., Optical and structural properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method. *Scripta Materialia*. 2008, vol. 58, no. 8, pp. 655–658. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.11.045>
 13. Omri K., El Ghoul J., Alyamani A., Barthou C., El Mir L. Luminescence properties of green emission of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ nanocomposite prepared by sol-gel method. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2013, vol. 53, pp. 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.020>
 14. Kullberg A.T.G., Lopes A.A.S., Monteiro R.C.C. Effect of ZnF_2 addition on the crystallization behaviour of a zinc borosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 468, pp. 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.030>
 15. Kan A., Hirabayashi R., Takahashi S., Ogawa H. Low-temperature crystallization and microwave dielectric properties of forsterite generated in MgO-SiO_2 system following LiF addition. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 6, pp. 9883–9892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.163>
 16. Yoon S., Otal E.H., Maegli A.E., Karvonen L., Matam S.K., Ebbinghaus S.G., Walfort B., Hagemann H., Pokrant S., Weidenkaff A. Improved persistent luminescence of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ by fluorine substitution and thermochemical treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 613, pp. 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.041>
 17. Yu Y., Wang H., Li L., Chen Y., Zeng R. Effects of various fluxes on the morphology and optical properties of $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:xCe}^{3+}$ green phosphors. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 9, part A, pp. 14171–14175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.004>
 18. Wang H., Mao F., Liu Y., Jiang X., Ma B., Wei L., Wu F., Li L. Effect of fluxes on luminescence properties of color-tunable $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor for Near-Ultraviolet white-LEDs. *Materials Research Bulletin*, 2020, vol. 125, pp. 110808. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110808>
 19. Fujihara S., Koji S., Kimura T. Structure and optical properties of $(\text{Gd,Eu})\text{F}_3$ -nanocrystallized sol-gel silica films. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, no. 8, pp. 1331–1335. <https://doi.org/10.1039/b313784h>
 20. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Saratovskii A.S., Bulyga D.V., Dukelskii K.V., Knyazyan N.B., Yurchenko D.A. Luminescent Mn^{2+} -Doped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Materials. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 385–391. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603446>
 21. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N., Luminescence properties of spinels doped with manganese ions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, no. 8, pp. 1135–1141. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
 22. Song E., Zhou Y., Wei Y., Han X., Tao Z., Qiu R., Xia Z., Zhang Q. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ for wide color gamut backlight display application. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, vol. 7, no. 27, pp. 8192–8198. <https://doi.org/10.1039/c9tc02107h>
 23. El Ghoul J., Omri K., Alyamani A., Barthou C., El Mir L. Synthesis and luminescence of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ and $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ composite with sol-gel methods. *Journal of Luminescence*, 2013, vol. 138, pp. 218–222. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.009>
 24. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

25. Fidalgo A., Ilharco L.M., The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 283. N 1-3. P. 144–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00418-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00418-5)
26. Sawai S., Uchino T. Visible photoluminescence from MgAl₂O₄ spinel with cation disorder and oxygen vacancy // *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 112. N 10. P. 103523. <https://doi.org/10.1063/1.4767228>
27. Dlamini C., Mhloung M.R., Koao L.F., Motaung T.E., Hlatshwayo T.T., Motloung S.V. The effects of varying the annealing period on the structure, morphology and optical properties of MgAl₂O₄:0.1% Mn²⁺ nanophosphors // *Applied Physics A*. 2020. V. 126. N 1. P. 75. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3248-7>
28. Sandeep K.M., Bhat S., Dharmaprakash S.M. Structural defects and photoluminescence studies of sol-gel prepared ZnO and Al-doped ZnO films // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. N 11. P. 975. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0512-y>
29. Wang Y.K., Xie X., Zhu C.G. Self-propagating high-temperature synthesis of magnesium aluminate spinel using Mg-Al alloy // *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 15. P. 12617–12623. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
30. Lin J., Huang Y., Zhang J., Shi F., Wei S., Gao J., Ding X., Tang C. Synthesis and photoluminescence properties of MgAl₂O₄:Mn²⁺ hexagonal nanoplates // *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44. N 1. P. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.031>
31. Taghavia N., Lerondel G., Makino H., Yamanoto A., Yao T., Kawazoe Y., Golo T., Growth of luminescent Zn₂SiO₄:Mn²⁺ particles inside oxidized porous silicon: emergence of yellow luminescence // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 237–238. Part 1. P. 869–873. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02041-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02041-3)
32. Jiang Y., Chen J., Xie Z., Zheng L. Syntheses and optical properties of α- and β-Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol-water system // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. V. 120. N 2–3. P. 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.002>
25. Fidalgo A., Ilharco L.M., The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 283, no. 1-3, pp. 144–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00418-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00418-5)
26. Sawai S., Uchino T. Visible photoluminescence from MgAl₂O₄ spinel with cation disorder and oxygen vacancy. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no. 10, pp. 103523. <https://doi.org/10.1063/1.4767228>
27. Dlamini C., Mhloung M.R., Koao L.F., Motaung T.E., Hlatshwayo T.T., Motloung S.V. The effects of varying the annealing period on the structure, morphology and optical properties of MgAl₂O₄:0.1% Mn²⁺ nanophosphors. *Applied Physics A*, 2020, vol. 126, no. 1, pp. 75. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3248-7>
28. Sandeep K.M., Bhat S., Dharmaprakash S.M. Structural defects and photoluminescence studies of sol-gel prepared ZnO and Al-doped ZnO films. *Applied Physics A*, 2016, vol. 122, no. 11, pp. 975. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0512-y>
29. Wang Y.K., Xie X., Zhu C.G. Self-propagating high-temperature synthesis of magnesium aluminate spinel using Mg-Al alloy. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 15, pp. 12617–12623. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
30. Lin J., Huang Y., Zhang J., Shi F., Wei S., Gao J., Ding X., Tang C. Synthesis and photoluminescence properties of MgAl₂O₄:Mn²⁺ hexagonal nanoplates. *Materials Research Bulletin*, 2009, vol. 44, no. 1, pp. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.031>
31. Taghavia N., Lerondel G., Makino H., Yamanoto A., Yao T., Kawazoe Y., Golo T., Growth of luminescent Zn₂SiO₄:Mn²⁺ particles inside oxidized porous silicon: emergence of yellow luminescence. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 237–238, part 1, pp. 869–873. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02041-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02041-3)
32. Jiang Y., Chen J., Xie Z., Zheng L. Syntheses and optical properties of α- and β-Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol-water system. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 120, no. 2–3, pp. 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.002>

Авторы

Евстропьев Сергей Константинович — доктор химических наук, начальник отдела, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; ведущий научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Столярова Валентина Леонидовна — доктор химических наук, профессор, академик, начальник отдела, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация; профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, [sc 7005479531](https://orcid.org/0000-0001-7798-4405), <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>, stvl08@inbox.ru

Булыга Дмитрий Владимирович — младший научный сотрудник, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8861-2527), <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Саратовский Артем Сергеевич — инженер-исследователь, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация; инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-5171-6912), <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>, saratovskija@inbox.ru

Князян Николай Бабкенович — доктор технических наук, профессор, заместитель директора, Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА, Ереван, 0051, Армения, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-9500-0588), <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>, knigo51@mail.ru

Манукян Гоарик Габриеловна — кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА, Ереван, 0051, Армения, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8993-0471), <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>, gmanukyan@sci.am

Authors

Sergey K. Evstropiev — D.Sc. (Chemistry), Head of Department, RPA “Vavilov State Optical Institute”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation; Leading Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Valentina L. Stolyarova — D.Sc. (Chemistry), Professor, Academician, Head of Department, Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation; Professor, St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, [sc 7005479531](https://orcid.org/0000-0001-7798-4405), <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>, stvl08@inbox.ru

Dmitry V. Bulyga — Junior Researcher, RPA “Vavilov State Optical Institute”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation; Engineer-Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8861-2527), <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Artem S. Saratovskii — Engineer-Researcher, Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (ISC RAS), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation; Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-5171-6912), <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>, saratovskija@inbox.ru

Nikolay B. Knyazyan — D.Sc., Professor, Deputy Director, Institute of General and Inorganic Chemistry named after Academician Manvelyan (NAS RA), Erevan, 0051, Armenia, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-9500-0588), <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>, knigo51@mail.ru

Goharik G. Manukyan — PhD, Scientific Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry named after Academician Manvelyan (NAS RA), Erevan, 0051, Armenia, [sc 57217158694](https://orcid.org/0000-0001-8993-0471), <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>, gmanukyan@sci.am

Статья поступила в редакцию 31.10.2024
Одобрена после рецензирования 04.03.2025
Принята к печати 27.05.2025

Received 31.10.2024
Approved after reviewing 04.03.2025
Accepted 27.05.2025



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»