

## СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ ПИРОГЕННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ / $\alpha$ , $\beta$ - $Zn_2SiO_4:Mn$

Е.И. Оранская, В.М. Богатырев, А.В. Бричка, С.Я. Бричка, Ю.И. Горников

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: el\_oranska@mail.ru*

*Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, оптической спектроскопии были изучены структура, морфология, элементный состав, флуоресцентные свойства композитов пирогенный кремнезем /  $\alpha$ ,  $\beta$ - $Zn_2SiO_4:Mn$ , синтезированных путем модифицирования поверхности кремнезема ацетатами Zn и Mn с последующим отжигом на воздухе при 930 и 1050°C. Показано, что композиты пирогенный  $SiO_2$  /  $\alpha$ ,  $\beta$ - $Zn_2SiO_4:Mn$ , отожженные при 1050°C, обладают флуоресценцией с длинами волн 528 и 550 нм, интенсивность которой определяется соотношением модификаций и совершенством кристаллической структуры силиката цинка, зависящим от способа нанесения ацетатов металлов на поверхность  $SiO_2$ , содержанием Mn.*

### Введение

Многие силикаты металлов, допированные ионами переходных и редкоземельных элементов, обнаруживают флуоресцентные свойства и используются в качестве фотолюминофоров при производстве плазменных дисплеев, дисплеев с полевой эмиссией, ламп и катодно-лучевых трубок [1–8]. Такие материалы также обладают хорошими механическими свойствами, химической и термической стабильностью, что способствует их практическому применению. К наиболее известным относятся материалы, которые содержат силикат цинка, допированный ионами марганца, ванадия, европия, самария и др. В зависимости от кристаллической модификации силиката цинка, природы и концентрации допирующих ионов, энергии возбуждения описываемые материалы приобретают фотолюминесцентные свойства с излучением в голубой, желтой, зеленой, красной области видимого света [7–15]. Наибольшее применение получили материалы на основе термодинамически стабильной и высококристаллической  $\alpha$ -модификации силиката цинка, допированного ионами марганца, излучающие зеленый свет. Сложнее получение материалов на основе  $\beta$ -модификации  $Zn_2SiO_4$ , излучающих желтый свет, что связано с превращением  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  в  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  при  $\sim 900^\circ C$  [13–17].

В настоящее время внимание исследователей обращено к созданию нанокристаллических материалов, в том числе к силикату цинка [7, 9, 16, 19–21]. Силикат цинка получают твердофазным методом [22], золь-гель методом [9, 17] с использованием полимерных прекурсоров [23] и мезопористых кремнеземных матриц [24, 25], спрей-пиролизом [26], гидротермальным методом [27] и др. При этом стремятся к достижению максимальной однородности распределения и контакта реагентов в реакционной смеси [7, 9, 11, 12]. Источниками цинка и допирующего элемента обычно служат их органические и неорганические соли. В качестве источника кремния выбирают тетраэтилортосиликат, оксид кремния в виде кварца, аэрогеля, а также пирогенного кремнезема [16].

Ранее в наших работах по нанесению на поверхность пирогенного кремнезема нанокристаллических оксидов переходных и редкоземельных металлов (композиты

$Me_xO_y/SiO_2$ ,  $Me = Mn, Fe, Cu, Zn, Zr, Ce$ ) [28–32] в условиях жидкофазного модифицирования с использованием органических солей металлов (ацетатов и ацетилацетонатов) и последующего термолиза при  $600^\circ C$  было отмечено взаимодействие данных оксидов с кремнеземной матрицей при более высоких температурах с образованием кристаллического  $SiO_2$  и силикатов металлов. Нагрев композитов  $ZnO/SiO_2$  до  $800^\circ C$  сопровождался образованием слабокристаллического  $\beta-Zn_2SiO_4$ , распределенного в массе аморфного кремнезема, и сохраняющего термическую стабильность до  $1000^\circ C$ . Избыток  $SiO_2$  оказывает стабилизирующее действие на  $\beta-Zn_2SiO_4$  в композитах  $ZnO/SiO_2$ , полученных другими методами [9, 32–36]. Эти данные послужили основой для исследования процессов синтеза композитов  $SiO_2/Zn_2SiO_4$ ,  $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn$  с использованием пирогенного кремнезема и ацетата цинка и изучения оптических свойств таких композитов.

### Материалы и методы

Синтез  $Zn_2SiO_4$  в кремнеземной матрице осуществляли двумя способами. Способ I состоял в жидкофазном нанесении на поверхность пирогенного кремнезема ( $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ , Калушское экспериментальное производство ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины) ацетата цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  («х.ч.» ГОСТ 5823-78) по методике, описанной в [28], с последующим нагревом на воздухе до  $800\text{--}1000^\circ C$  и отжигом в течение 1 ч. Концентрация Zn составляла 3 ммоль/г  $SiO_2$ , мольное соотношение  $Zn : Si = 3 : 16$ , содержание  $SiO_2$  в 10 раз превышало необходимое для синтеза  $Zn_2SiO_4$  по реакции  $2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$ , расчетное массовое содержание  $Zn_2SiO_4$  в композите составило 28%. Допирование материалов ионами  $Mn^{2+}$  осуществляли введением в реакционную смесь ацетата марганца  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  («ч.» ГОСТ 16538-79), мольное соотношение  $Mn : Zn$  составляло 1 : 19 и 1 : 9. Способ II заключался в сухом диспергировании кремнезема и ацетатов цинка, цинка и марганца при их суммарном содержании 3 ммоль/г  $SiO_2$  с последующим нагревом до 930 и  $1050^\circ C$  и отжигом в течение 1 ч. Состав полученных композитов приведен в таблице.

**Таблица.** Состав композитов  $SiO_2/Zn_2SiO_4$  и  $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn$

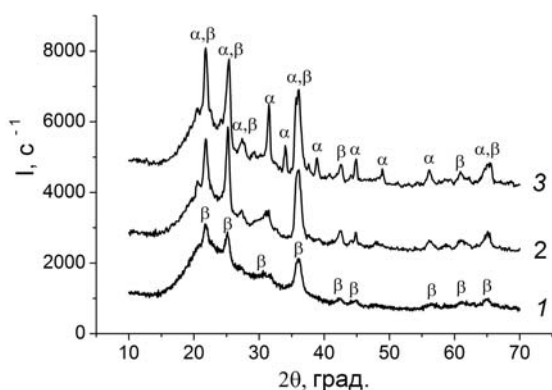
№ образца	Способ синтеза	Мольное соотношение $Zn(Zn:Mn) : Si$	Содержание Mn (в сумме Si, Zn, Mn), % ат.
1	Способ I	3 : 16	
2	-''-	(2,85 : 0,15) : 16	0,79
3	-''-	(2,70 : 0,30) : 16	1,58
4	Способ II	3 : 16	
5	-''-	(2,85 : 0,15) : 16	0,79

Структурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-4-07 (С.-Петербург, Россия) в отфильтрованном никелем  $Cu K\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.15418 \text{ нм}$ ) с геометрией  $\theta\text{--}2\theta$ , в угловом интервале  $10\text{--}80^\circ$ . Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера. Морфологию частиц композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе MIRA3 LMU, TESCAN (Чехия) с разрешением 1 нм. Энергодисперсионный спектроскопический химический анализ осуществляли с помощью приставки к СЭМ - Oxford X-MAX (Великобритания),  $80 \text{ мм}^2$  с неопределенностью приставки  $\pm 1\%$ . УФ-Вид спектры диффузного отражения регистрировали на UV-VIS-NIR-спектрофотометре UV-3600, Shimadzu (Япония), по которым рассчитывалось оптическое поглощение с помощью функции Кубелки–Мунка. Спектры флуоресценции регистрировали на флуоресцентном

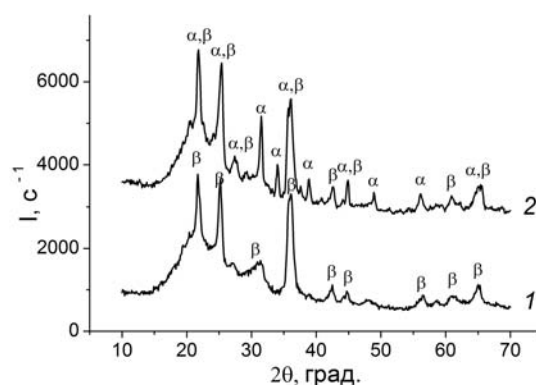
спектрометре LS-55, Perkin Elmer (США) при возбуждении светом длиной волны 266 нм. Высокотемпературный нагрев исследуемых композитов со скоростью 15 град/мин и отжиг в течение 1 ч осуществляли в муфельной печи СНОЛ-1.8.

### Результаты и обсуждение

Дифракционные данные образца 1, полученного способом I и отожженного при 800°C (рис.1, кривая 1), указывают на присутствие в композите слабокристаллического  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ , кристалличность которого несколько увеличивается при повышении температуры отжига до 1000°C (рис. 1, кривая 2). При дальнейшем повышении температуры до 1050°C наблюдается формирование  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  (виллемит), как следствие полиморфного превращения силиката цинка, реализующегося не в полной мере в данных условиях отжига (рис. 1, кривая 3).

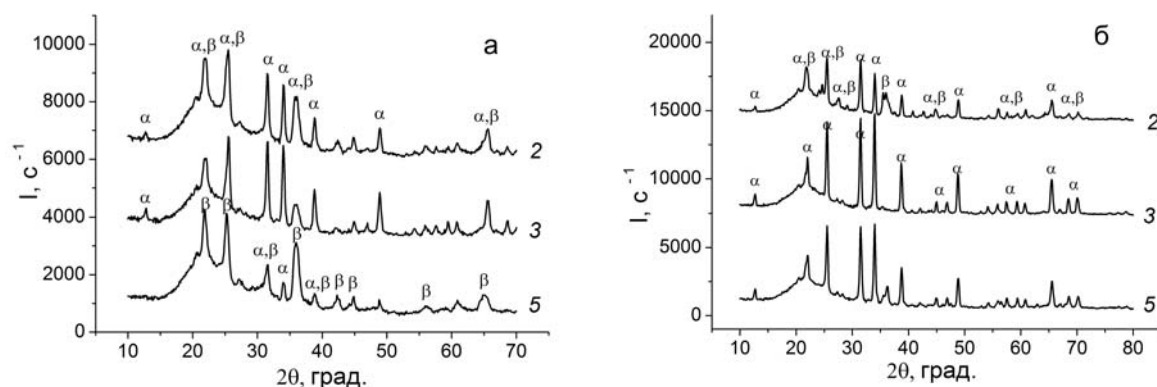


**Рис. 1.** Дифрактограммы образца 1, отожженного при 800 (1), 1000 (2) и 1050 °С (3). Обозначения:  $\alpha$  –  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ ,  $\beta$  –  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ .



**Рис. 2.** Дифрактограммы образца 4, отожженного при 930 (1) и 1050 °С (2). Обозначения:  $\alpha$  –  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ ,  $\beta$  –  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ .

Аналогичные фазовые превращения происходят и в образце 4, полученном способом II и последовательно нагретом и отожженным при температурах 930 и 1050°C (рис. 2).



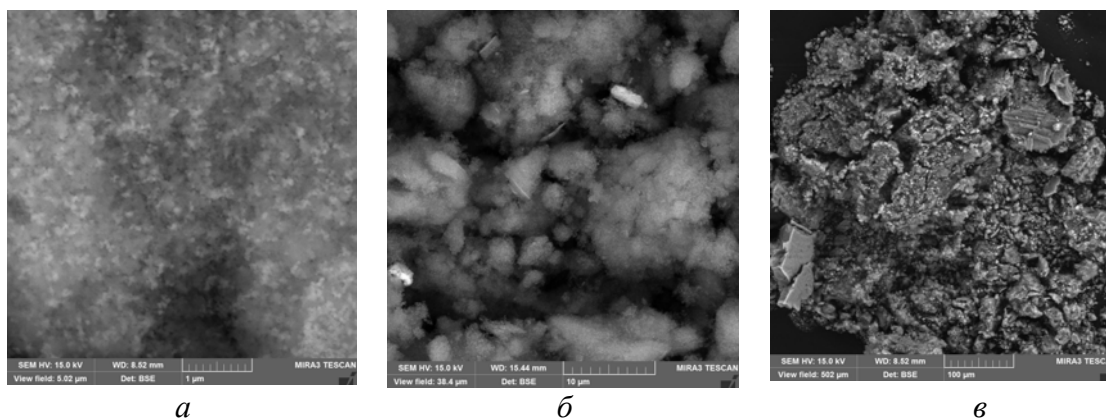
**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов 2, 3, 5, отожженных при 930 (а) и 1050 °С (б). Обозначения:  $\alpha$  –  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ ,  $\beta$  –  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ .

Введение ионов  $Mn^{2+}$  в обоих способах синтеза композитов способствует формированию одновременно двух модификаций силиката цинка, как следует из дифракционных данных образцов 2, 3, 5, отожженных при 930 °С (рис. 3а). С повышением температуры отжига до 1050 °С содержание и кристалличность виллемита значительно увеличивается (рис. 3б), в большей мере в случае синтеза по способу I.

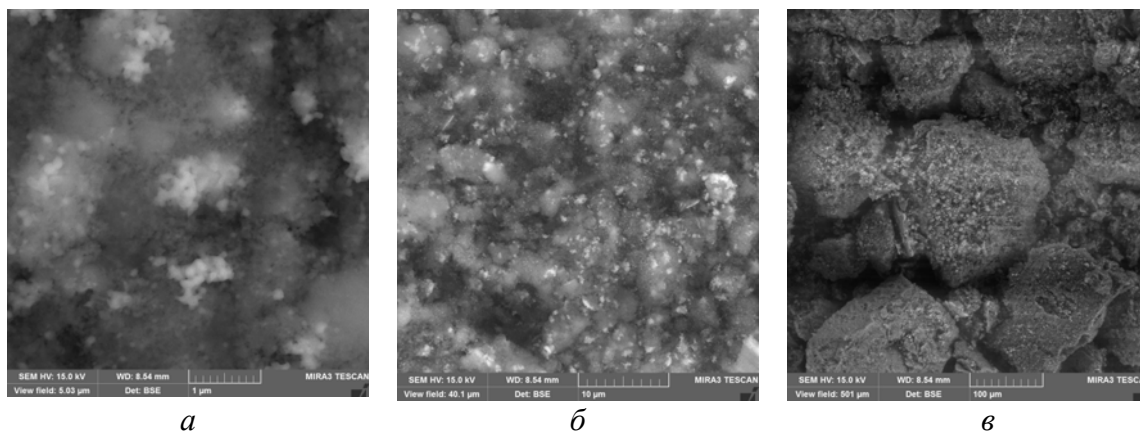
Увеличение содержания ионов  $Mn^{2+}$  (образец 3) также способствует образованию и увеличению кристалличности виллемита. Во всех случаях не зарегистрировано образование кристаллического оксида цинка.

Таким образом, при обоих способах синтеза композитов  $SiO_2/Zn_2SiO_4$  при температуре отжига до  $1000^\circ C$  образуется  $\beta-Zn_2SiO_4$  с размером кристаллитов 10–15 нм. Отжиг образцов при более высокой температуре приводит к полиморфному превращению  $\beta-Zn_2SiO_4$  в  $\alpha-Zn_2SiO_4$  с размером кристаллитов  $\sim 22$  нм. В композитах, содержащих  $Mn^{2+}$ , при тех же условиях высокотемпературного отжига достигается более полное превращение с образованием высококристаллического виллемита с размером кристаллитов 28 нм.

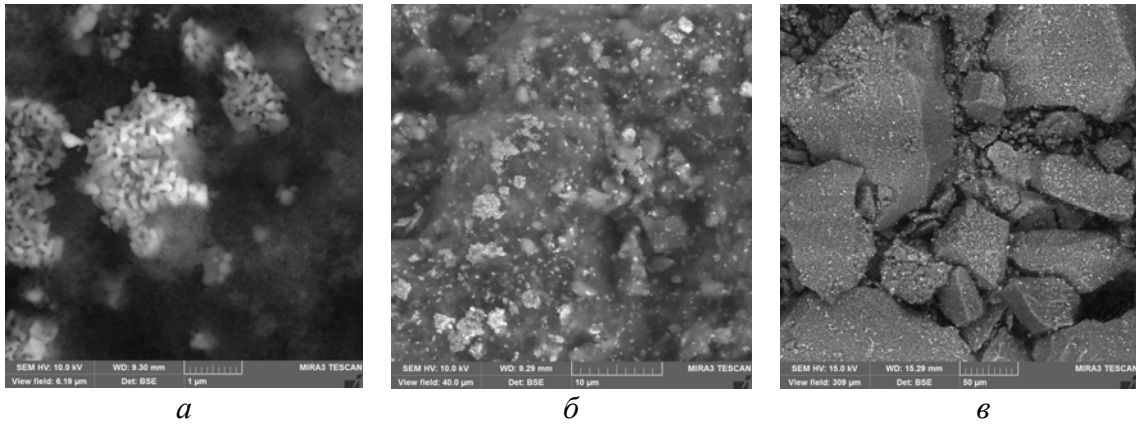
На СЭМ изображениях композита  $SiO_2/Zn_2SiO_4$  (образец 4), полученного сухим диспергированием (способ II) и отожженного при  $930^\circ C$ , прослеживается образование слабоспеченных агрегатов первичных частиц, имеющих округлую форму и размер 50–100 нм (рис. 4). Данные элементного анализа и распределения элементов показывают равномерное распределение цинка в образце, что свидетельствует о соответствующем распределении  $\beta-Zn_2SiO_4$  в матрице кремнезема. В  $Mn^{2+}$ -содержащих композитах, полученных обоими способами при температуре отжига  $1050^\circ C$  (образцы 2 и 5), форма части первичных частиц изменяется до палочкообразной, что характерно для кристаллов ромбоэдрического виллемита, с размером вдоль оси  $\sim 100$ – $200$  нм. Как показывают данные элементного анализа частицы  $Zn_2SiO_4$  равномерно распределены в объеме образца. Для данных образцов характерно формирование более плотных (спеченных) агрегатов различной формы с размерами в десятки и сотни мкм (рис. 5 и 6).



**Рис. 4.** СЭМ изображения образца 4, отожженного при  $930^\circ C$  (масштабная метка м.м. = 1 (а), 10 (б), 100 мкм (в)).

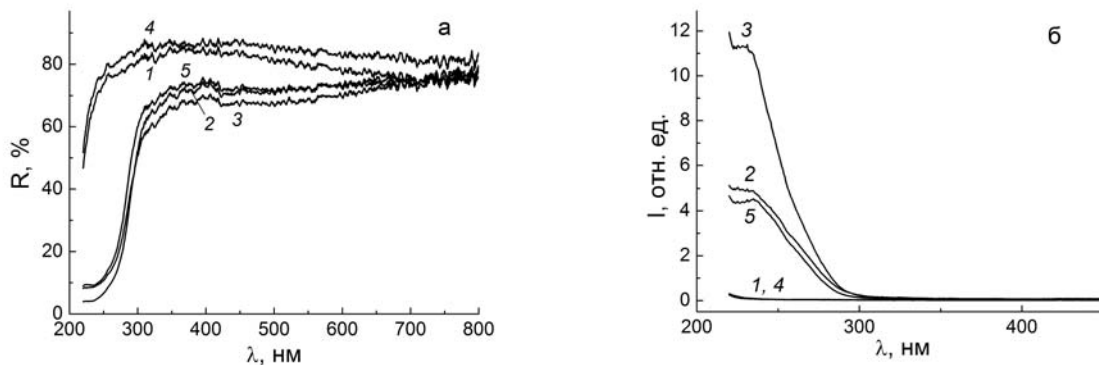


**Рис. 5.** СЭМ изображения образца 5, отожженного при  $1050^\circ C$  (масштабная метка м.м. = 1 (а), 10 (б), 100 мкм (в)).



**Рис. 6.** СЭМ изображения образца 2, отожженного при 1050 °С (масштабная метка м.м. = 1 (а), 10 (б), 50 мкм (в)).

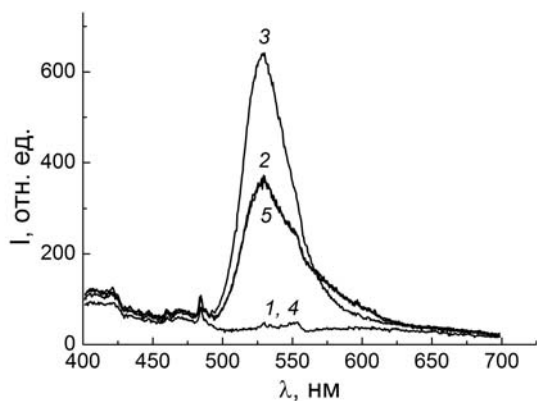
На рис. 7 приведены экспериментальные спектры диффузного отражения (а) и спектры поглощения (б) исследуемых образцов, полученные из спектров диффузного отражения путем преобразования Кубелки–Мунка.



**Рис. 7.** УФ-Вид спектры диффузного отражения (а) и спектры поглощения (б) образцов 1 и 4, отожженных при 930°С, и образцов 2, 3 и 5, отожженных при 1050°С.

В спектрах поглощения  $Mn^{2+}$ -содержащих образцов 2, 3 и 5, отожженных при 1050°С, наблюдается максимум с длиной волны около 230 нм. Положение его характерно для фотолуминофора  $\alpha-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ . Таким образом, полученные нами композиты  $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  имеют спектр, подобный спектру поглощения данного фотолуминофора. Наибольшую интенсивность поглощения имеет образец 3, полученный способом I с большим содержанием  $Mn^{2+}$  и отожженный при 1050°С. Интенсивность поглощения образцов 2 и 5 с одинаковым содержанием  $Mn^{2+}$ , полученных разными способами, практически одинакова. Для образцов 1 и 4, не содержащих  $Mn^{2+}$ , не наблюдается поглощение в данной области длин волн, что свидетельствует об УФ-поглощающих свойствах допирующего элемента Mn в композитах.

Спектры излучения флуоресценции (рис.8) характеризуются наличием максимумов различной интенсивности для различных образцов в области длин волн 528 и 550 нм. Для образца 3, полученного способом I с большим содержанием  $Mn^{2+}$  и отожженного при 1050°С, наблюдается одна полоса с длиной волны 528 нм (зеленый свет) наибольшей интенсивности. Согласно литературным данным излучение соответствует электронному переходу  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  в  $Mn^{2+}$ .



**Рис. 8.** Спектры излучения флуоресценции образцов 1, 4, отожженных при 930°C, и образцов 2, 3, 5, отожженных при 1050°C.

имеет меньшую интенсивность, а сама длина волны значительно отличается от приводимой в литературе 570–580 нм для желтого излучения материалов, содержащих  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  [17, 20]. Предположительно, это связано с координацией ионов  $Mn^{2+}$  в структуре  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ , распределенного в кремнеземной матрице. В то же время нельзя исключать влияния пирогенного кремнезема, как реагента в реакции синтеза силиката цинка, на характер излучения. В работе [16]  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$ , синтезированный сольвотермальным способом с использованием пирогенного кремнезема, имел флуоресценцию с длиной волны 560 нм, близкой к длине волны излучения образца в нашей работе. Для достоверного объяснения такого результата необходимы дополнительные исследования.

Незначительная интенсивность флуоресценции в образцах 1 и 4, отожженных при 930°C, в области 528 и 550 нм обусловлена, очевидно, наличием силиката цинка обеих модификаций. В то же время фаза  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  в данных образцах дифракционным методом не регистрируется. В этом случае спектры излучения флуоресценции являются более информативными в отношении определения малых количеств кристаллических фаз флуоресцентных веществ в образце.

## Выводы

Таким образом, с использованием пирогенного кремнезема и ацетатов цинка и марганца методами жидкофазного нанесения ацетатов на поверхность  $SiO_2$  (способ I) и сухого диспергирования компонентов (способ II) с последующим отжигом на воздухе при 930 и 1050°C были синтезированы композиты  $SiO_2/Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  с массовым содержанием силиката цинка 28%, обладающие фотолюминесценцией с длинами волн излучения 528 и 550 нм. Количество полос излучения и их интенсивность определяется кристаллическими модификациями силиката цинка и их совершенством, а также содержанием допирующих ионов  $Mn^{2+}$ . Наибольшей интенсивностью флуоресценции с длиной волны 528 нм (зеленый свет) обладает композит  $SiO_2/Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ , полученный способом I с наибольшим содержанием Mn, отожженный при 1050°C. Силикат цинка в его составе находится в  $\alpha$ -модификации с высокой степенью кристалличности и средним размером кристаллитов 28 нм. Композиты  $SiO_2/Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ , содержащие обе модификации  $Zn_2SiO_4$  и меньшее содержание Mn, излучают в области длин волн 528 и 550 нм (зеленый и желтый свет) меньшей интенсивности.

В случае композитов с одинаковым содержанием  $Mn^{2+}$ , полученных разными способами и отожженных при 1050°C, в практически одинаковых спектрах присутствуют две полосы с длинами волн 528 и 550 нм различной интенсивности, что, по-видимому, связано с присутствием в композитах  $\alpha$  и  $\beta$  модификации силиката цинка с преобладанием  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ , что следует из рентгенографических данных (рис.3). Длина волны 528 нм соответствует зеленому свету. Полоса с длиной волны 550 нм

## Литература

1. Van der Kolk E. VUV phosphors for lamp and display application. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 198p.
2. Ronda C. R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays // *J. Luminescence*. – 1997. – V. 72–74. – P. 49–54.
3. Naika R., Prashantha S.C., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana B.M, Nagaswarupa H.P., Premkumarfa H.B. Low temperature synthesis and photoluminescence properties of red emitting  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor for near UV light emitting diodes // *Sensors and Actuators B*. – 2014. –V. 195. – P.140–149.
4. Shinde S., Ghosh M., Singh S.G, Sen S., Gadkari S.C., Gupta S.K. Structural and optical properties of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  prepared from hydrothermally synthesized powder // *J. Alloys and Compounds*. – 2014. – V.592. –P. 12–18.
5. Songa Y., Lianga S., Lia F., Youa C. Synthesis and photoluminescence properties of  $(\text{Y,Gd})\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  under VUV excitation // *Ceram.Internat*. – 2014. – V.40. – P. 15985–15990.
6. Lojpur V., Nikolic M.G., Jovanovic' D., Medic M., Antic Z., Dramicanin M. D. Luminescence thermometry with  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  powder // *Appl.Phys.Let*. – 2013. – V. 103. – P. 141912.
7. Podbrscek P., Drazic G., Anzlovar A., Orel Z.C. The preparation of zinc silicate/ $\text{ZnO}$  particles and their use as an efficient UV absorber // *Mater. Res.Bul*. – 2011. – V. 46. – P. 2105–2111.
8. Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardit M., Cruciani G., Dondi M. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties // *J. Europ.Ceram.Soc*. – 2010. – V. 30. – P. 3319–3329.
9. Ramakrishna P.V., Murthy D.B.R.K., Sastry D.L. White-light emitting  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  composite microphosphor // *Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectroscopy*. – 2014. – V. 125. – P. 234–238.
10. Yang P., Lu M. K., Song C. F., Lu S.W., Gu F., Wang S.F. Photoluminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  ions in sol-gel derived  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  // *Inorg.Chem.Com*. – 2004. – № 7. – P. 268–270.
11. Chelouche A., Djouadi D., Aksas A. Structural characterization of  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$  nanocomposite obtained by sol gel method // *J.Assoc.Arab Univers.Bas.Appl.Sci*. – 2014. – V. 15, - P. 10–14.
12. El Mir L., Omri K. Photoconversion from UV-to-yellow in Mn doped zinc silicate nanophosphor material // *Superlat.Microstruc*. – 2014. – V. 75. – P. 89–98.
13. Ramakrishnan P.V., Murthy D.B.R.K., Sastry D.L. Synthesis, structural and luminescence properties of Ti co-doped  $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  composite phosphor // *Ceram.Inter*. – 2014. – V. 40. – P. 4889–4895.
14. Chandrappa G.T., Ghosh S., Patil K.C. Synthesis and Properties of Willemite,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{M}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (M = Co and Ni) // *J,Mater.Synt.Proc*. – 1999. – V. 7, № 5. – P. 273–279.
15. Pozas R., Orera V.M., Ocuna M. Hydrothermal synthesis of Co-doped willemite powders with controlled particle size and shape // *J.Europ.Ceram.Soc*. – 2005. – V. 25. – P. 3165–3172.
16. Jiang Y., Chen J., Xie Z., Zheng L. Syntheses and optical properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol–water system // *Mater.Chem.Phys*. – 2-1-. – V. 120. – P. 313–318.
17. El Mir L., Omri K., El Ghoul J., Al-Hobaib A.S., Dahman H., Barthou C. Yellow emission of  $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  nanocomposite synthesized by sol–gel method // *Superlat.Microstruc*. – 2014. – V. 65. – P. 248–255.

18. Terraschke H., Wickleder C. UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Nanophosphors // - Chem.Rev. - 2015 - ACS Publications DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00223.
19. Diao C.C., Yang C.F., Wang R.L., Lin J.J., Fu M.Y. Prepare high efficiency  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  green phosphors in air using nano-particles // J.Lumin. – 2011. – V. 131. – P. 915–920.
20. Omri a, L. El Mir Effect of manganese concentration on photoluminescence properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  nanophosphor material K. Superlattices and Microstructures 70 (2014) 24–32.
21. El Mir L., Amlouka A., Barthoub C., Alaya S. Synthesis and luminescence properties of  $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  composite based on nanosized zinc oxide-confined silica aerogels // Phys. B. – 2007. – V. 388. – P. 412–417.
22. Babu K.S., Reddy A.R., Reddy K.V., Mallika A.N. High thermal annealing effect on structural and optical properties of  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  nanocomposite // Mater.Sci. Semicond. Proc. – 2014. – V. 27. – P. 643–648.
23. Dacanin L., Lukic S.R., Petrovic D.M., Antic Z., Krsmanovic R., Marinovic-Cincovic M., Dramicanin M.D. PMMA /  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{Mn}^{2+})$  Composites: Preparation, Optical, and Thermal Properties // J.Mater.Eng.Perform. – 2012. – V. 21, №7. – P.1509–1513.
24. Lu Q., Wang P., Li J. Structure and luminescence properties of Mn-doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  prepared with extracted mesoporous silica // Mater.Res.Bul. – 2011. – V. 46. – P. 791–795.
25. Li X., Chen F. Structure and luminescence properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  phosphor prepared with MCM-48 // Mater.Res.Bul. – 2013. – V. 48. – P. 2304–2307.
26. Sivakumar V., Lakshmanan A. Pyrolysis synthesis of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphors – effect of fuel, flux and co-dopants // J.Lumin. – 2014. – V. 145. – P. 420–424.
27. Li Q. H., Komarneni S., Roy R. Control of morphology of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  by hydrothermal Preparation // J.Mater.Sci. – 1995. – V. 30. – P. 2358-2363.
28. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокompозиты  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Химия, физика и технология поверхности. - 2009. - Вып. 15. - С. 294-302.
29. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства нанокompозитов  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  // Межведом.сб. Химия, физика и технология поверхности. - 2009. - Вып. 15. - С. 303-310.
30. Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M. Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia // Appl. Surf. Sci. - 2009. - V. 255. - P. 7818-7824.
31. Boratyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V., Borysenko M.V., Pokrovsky V.A., Oranska O.I., Sergeev V.S., Polshin E.V., Korduban O.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Synthesis and characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites // J. Col. Interface Sci. – 2009. - V.338, №2. – P.376-388.
32. Gun'ko V.M. Bogatyrov, O.I. Oranska, L.I. Borysenko, J. Skubiszewska-Zieba, A.Ksiazek, R. Leboda Structural features of  $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{nanosilica}$  composites // Appl. Surf. Sci. - 2013. - V. 276. - P.802-809.
33. El Ghou 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-gelmethods // J.Lumin. – 2013. – V. 138. – P. 218–222.



34. El Ghouli J., Omri K., Gymezi-Lopera S.A., El Mir L. Sol-gel synthesis, structural and luminescence properties of MT-doped SiO<sub>2</sub> / Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanocomposites // *Optic. Mater.* – 2014. – V. 36. – P. 1034–1039.
35. Lua Q., Yun G. Facile one-step solid-state reaction route to synthesize ordered mesoporous β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites // *Ceram. Inter.* – 2013. – V. 39. – P. 3533–3538.
36. Parmar M.C., Zhuang W.D., Murthy V.R., Huang X.W., Hu Y.S., Natarajan V. Role of SiO<sub>2</sub> in Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor used in optoelectronic materials // *Indian J. Eng. Mater. Sci.* -2009. –V. 16. – P.185-187.

## СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ ПІРОГЕННИЙ КРЕМНЕЗЕМ / α, β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn

**О.І. Оранська, В.М. Богатирьов, А.В. Бричка, С.Я. Бричка, Ю.І. Горніков**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
буль. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail :el\_oranska@mail.ru*

*З використанням методів рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії і оптичної спектроскопії були вивчені структура, морфологія, елементний склад, флуоресцентні властивості композитів пірогенний кремнезем / α, β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, синтезованих шляхом модифікування поверхні кремнезему ацетатами Zn і Mn з наступним відпалом на повітрі при 930 і 1050°C. Показано, що композити пірогенний SiO<sub>2</sub> / α, β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, відпалені при 1050°C, виявляють флуоресцентні властивості і випромінюють с довжиною хвилі 528 і 550 нм. Інтенсивність випромінювання визначається співвідношенням модифікацій і досконалістю кристалічної структури силкату цинка, що залежить від способу нанесення ацетатів металів на поверхню SiO<sub>2</sub>, і вмістом Mn.*

## STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITES FUMED SILICA / α, β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: MN

**O.I. Oranska, V.M. Bogatyrev, A.V. Brichka, S.Ya. Brichka, Yu.I. Gornikov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail:el\_oranska@mail.ru*

*The structure, morphology, elemental composition, the fluorescent properties of the composites synthesized by surface modifying fumed silica with zinc and manganese acetate, followed by annealing in air at 930 and 1050°C, were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical spectroscopy. It is proved that the composites fumed SiO<sub>2</sub> / α, β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn, annealed at 1050° C exhibit fluorescence at wavelengths of 528 and 550 nm. Its intensity is defined by the modifications and perfection of the crystal structure of zinc acetate, depending on the method of applying metal acetates on the surface of SiO<sub>2</sub>, the content of Mn.*