

УДК 546.161

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ Mn^{2+} -СОДЕРЖАЩИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$

© 2024 г. С. К. Евстропьев^{a, b, c, *}, В. Л. Столярова^{d, e}, А. С. Саратовский^{c, d}, Д. В. Булыга^{a, b}, К. В. Дукельский^{a, b, f}, Н. Б. Князян^g, Д. А. Юрченко^d

^aАО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

^bУниверситет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49, лит. А, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр-т, 24–26/49, лит. А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^dИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^fСанкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, пр-т Большевииков, 22, корп. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

^gИнститут общей и неорганической химии НАН республики Армения, ул. Аргутяна, 10, 2 переулок, Ереван, 0051 Армения

*e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 19.09.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В работе золь-гель методом синтезированы Mn^{2+} -содержащие материалы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, исследована их структура, морфология, химический состав и люминесцентные свойства. Для изучения материалов использованы методы рентгенофазового, электронно-микроскопического, энергодисперсионного анализа и люминесцентной спектроскопии. Показано, что применение золь-гель метода обеспечивает высокую однородность химического состава по объему синтезированных материалов. Введение Mn в состав золь-гель материалов существенно ускоряет протекание в них процессов кристаллизации в ходе термообработки. В спектрах люминесценции материалов наблюдается несколько групп полос эмиссии, расположенных в синей и желто-красной частях видимого спектрального диапазона. Полученные материалы перспективны для применения в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства.

Ключевые слова: дефекты, марганец, алюмомагниева шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X24030134 **EDN:** YDOMTQ

ВВЕДЕНИЕ

Различные люминесцентные оксидные материалы, содержащие ионы Mn^{2+} , имеют широкое практическое применение [1–12]. Ионы Mn^{2+} могут занимать в этих материалах различные структурные позиции ($[MnO_4]$ или $[MnO_6]$), и спектрально-люминесцентные свойства этих ионов очень чувствительны к структуре их ближайшего окружения [8–16]. Это обуславливает эффективность применения ионов Mn^{2+} в качестве компонента различных люминесцентных материалов.

Расщепление электронных уровней Mn^{2+} под действием кристаллического поля ближайшего окружения определяет особенности спектрально-люминесцентных свойств этих ионов в твердых матрицах. Диаграмма Танабе–Сугано [17] часто используется

для описания этого явления в различных матрицах [4, 12, 15–19].

На рис. 1 приведена иллюстративная диаграмма Танабе–Сугано, построенная на основании данных [18, 20] и иллюстрирующая влияние силы кристаллического поля (crystal field strength (CFS)) на расщепление энергетических уровней ионов Mn^{2+} . Согласно диаграмме Танабе–Сугано, спектральное положение полосы эмиссии иона Mn^{2+} зависит от силы кристаллического поля его окружения. CFS ионов Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении заметно слабее, чем в октаэдрическом [12, 20].

Из рис. 1 видно, что полосы люминесценции ионов Mn^{2+} в обоих структурных положениях связаны с электронным переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$, но эти полосы расположены в разных областях видимой

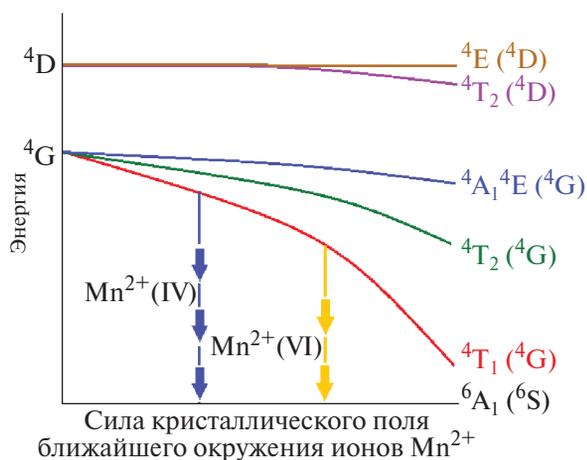


Рис. 1. Иллюстративная диаграмма Танабе–Сугано, построенная на основании данных [18, 20] и демонстрирующая характер влияния силы кристаллического поля ближайшего окружения на расщепление энергетических уровней ионов Mn^{2+} .

части спектра. Ионы Mn^{2+} в тетраэдрической координации ($Mn^{2+}(IV)$) демонстрируют зеленую [15, 16, 20–22] эмиссию, в то время как ионы в октаэдрической координации ($Mn^{2+}(VI)$) люминесцируют в желто-красной области спектра [18, 20, 23, 24]. Авторы [25] также наблюдали люминесценцию под действием УФ-излучения ($\lambda_{ex} = 356$ нм) в кристаллах $CaYAl_3O_7 : Mn^{2+}$ в ближней УФ- и синей областях спектра (полосы с $\lambda_{max} = 389$ и 412 нм) и приписывали ее эмиссии ионов Mn^{2+} .

Вместе с тем внедрение ионов Mn^{2+} в кристаллическую решетку оксидных материалов приводит к ее деформации [26, 27] и формированию структурных дефектов, что влияет на люминесцентные свойства материалов [24, 27, 28]. При этом люминесцентными центрами в материалах, содержащих ионы Mn^{2+} , могут выступать как собственные структурные дефекты оксидных матриц [22, 24, 27], так и ионы марганца [28, 29].

Различные стеклокристаллические силикатные материалы, содержащие добавки соединений марганца, были получены и исследованы в ряде работ [1–3, 10, 11, 13, 20, 30]. Было показано, что эти материалы перспективны для применения в качестве люминесцентных конверторов излучения в светодиодах белого свечения [30]. Известно, что многие стеклокристаллические материалы содержат несколько различных кристаллов [12, 31, 32], и структурное конструирование открывает новые возможности для получения материалов, обладающих полосами люминесценции в различных областях спектра [10].

Кроме того, ионы Mn^{2+} , находящиеся в некоторых матрицах, например в $MgAl_2O_4$, могут окисляться, образуя ионы Mn^{4+} , замещающие ионы Al^{3+} и имеющие полосы люминесценции в красной области спектра [15, 33, 34].

Этот подход актуален для разработки люминесцентных материалов, перспективных для специальных светотехнических систем, используемых в растениеводстве. Известно, что для ускорения роста растений разработаны и используются светильники, излучающие в двух спектральных диапазонах – в синей и красной областях спектра [35–37]. Учитывая вышеописанные особенности люминесцентных свойств ионов Mn^{2+} , стеклокристаллические материалы, в которых эти ионы внедрены в различные кристаллы и находятся в них как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации, могут быть перспективны для светотехники растениеводства.

В работе [37] была экспериментально показана эффективность применения люминофоров системы $Ba_{1.3}Sr_{1.7}MgSi_2O_8$, содержащих два иона-активатора (Eu^{2+} и Mn^{2+}), в качестве компонента стеклокристаллических композитов для агротехнических систем освещения. Было показано, что при применении светильников с использованием этих люминофоров урожайность овощной культуры салат ромэн (*Romaine lettuce*) увеличивается более чем на 50% по сравнению с коммерческими светильниками для теплиц. Следует, однако, отметить, что содержание редкоземельного компонента (Eu) в люминофорах, разработанных в [37], составляет 6%, это определяет их довольно высокую стоимость и актуальность разработки материалов для систем технологического освещения теплиц, не содержащих дорогостоящих компонентов.

При кристаллизации стекол системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ формируются стеклокристаллические материалы, содержащие различные кристаллы [31, 32, 38]. Эти материалы могут рассматриваться в качестве стеклокристаллической матрицы для введения в нее ионов Mn^{2+} [3], обладают высокой термостойкостью и механической прочностью и используются в различных оптических приложениях [31, 32, 38, 39]. При введении в состав этих материалов соединений кобальта были получены термостойкие светофильтры и пассивные лазерные затворы [39].

Величины ионных радиусов Mg^{2+} и Mn^{2+} близки (0.72 и 0.83 Å соответственно [40]), и Mn^{2+} может замещать Mg^{2+} в структуре многих кристаллов [15, 41, 42]. В работе [3] было показано, что введение MnO в состав стеклокристаллических материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ дополнительно увеличи-

вает их высокую механическую прочность. В этой работе установлено, что введение оксида марганца несколько изменяет кристаллическую структуру ситаллов.

В кристаллических фазах, формирующихся при кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (алюмомагниева шпинель, кварцеподобные твердые растворы), могут присутствовать собственные структурные дефекты, определяющие люминесценцию материалов в ближней УФ- и синей частях спектра. Так, в алюмомагниева шпинели под действием коротковолнового УФ-излучения наблюдаются интенсивные полосы люминесценции с максимумами при 316, 380, 400 и 460 нм [43]. В этой области спектра также может наблюдаться люминесценция детально описанных в работе [44] структурных дефектов, характерных для кремнезема, полученного золь-гель методом. Кроме того, результаты исследования люминесцентных свойств алюмосиликатных стекол, приведенные в [29], свидетельствуют о высокой эффективности (>85%) переноса энергии возбуждения от структурных дефектов $[\text{SiO}_{4-x}]$ к ионам Mn^{2+} . На основании литературных данных можно сделать вывод об актуальности исследования Mn^{2+} -содержащих материалов $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Цель настоящей работы – синтез и исследование Mn^{2+} -содержащих материалов на основе системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, не содержащих дорогостоящих редкоземельных компонентов. Традиционный способ варки стекол этой системы и последующего получения стеклокристаллических материалов требует использования высоких температур синтеза, в связи с этим получение однородных образцов данным методом затруднительно. Поэтому в настоящей работе для получения Mn^{2+} -содержащих материалов $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ был использован низкотемпературный золь-гель метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов проводили золь-гель методом на основе растворимых солей металлов и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Водные растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 и MnSO_4 в заданном соотношении смешивали при комнатной температуре с ТЭОС, диметилформамидом и пропанолом-2.

После гелеобразования образцы материала высушивали при 70°C в сушильном шкафу и подвергали термообработке в электрической муфельной печи в течение 2 ч при температурах 600, 900 или 1150°C . Химический состав полученных материалов представлен в табл. 1. Гель 1 синтезирован без добавления марганца, гель 2 содержит марганец.

Таблица 1. Химический состав полученных оксидных композитов, мол. %

| Образец | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | MnO |
|---------|------|-------------------------|----------------|-----|
| 1 | 11.2 | 16.5 | 72.3 | – |
| 2 | 9.9 | 16.9 | 68.8 | 4.4 |

Примечание. Приведен номинальный химический состав композитов, выраженный в оксидах элементов и рассчитанный на основании химического состава зольей.

Исследование кристаллической структуры полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Морфологию частиц порошка исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega3 Tescan, снабженного приставкой для энергодисперсионного анализа Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводили на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 50B.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов, термообработанных при различных температурах. Видно, что исходные гели и порошки, прокаленные при 600°C , являются аморфными. Термообработка при 1150°C приводит к формированию различных кристаллических фаз: кордиерита, энстатита, ZrO_2 , твердых растворов β -кварца. Известно, что образование этих кристаллов часто наблюдается при кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ и формировании ситаллов [3, 32]. Отметим, что характер термической эволюции кристаллической структуры синтезированных золь-гель методом материалов аналогичен изменениям, наблюдаемым при кристаллизации стекол $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, описанным в [32].

Из сопоставления рис. 2а и 2б видно, что введение марганца в состав материалов приводит к значительному ускорению протекания в них кристаллизационных процессов. Существенное влияние добавок марганца на процессы кристаллизации силикатных материалов отмечалось ранее в работах [3, 41].

На рис. 3 и 4 представлены электронно-микроскопические снимки исходных гелей 1 и 2 (рис. 3а, 4) и гелей, термообработанных при 600°C (рис. 4б), 900°C (рис. 4в) и 1150°C (рис. 3б, 4г). Исходные гели содержат крупные агрегаты неправильной формы, состоящие из субмикронных частиц размером 100–200 нм. Размер частиц в порошках заметно изменя-

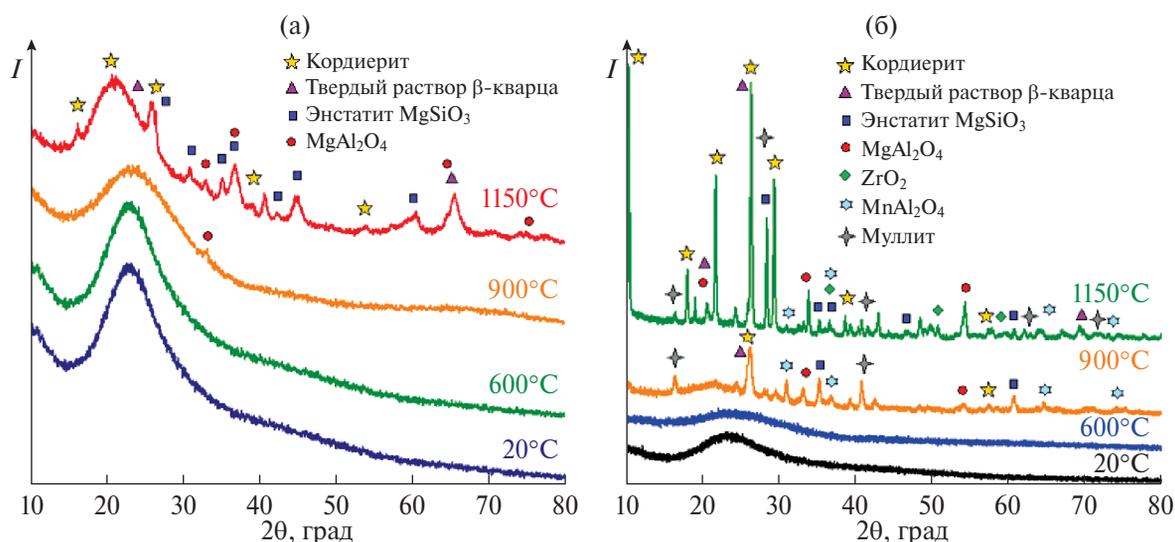


Рис. 2. Рентгенограммы золь-гель порошков системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, полученных из геля **1**, не содержащего Mn (а), и из геля **2**, содержащего Mn (б), термообработанных при различных температурах.

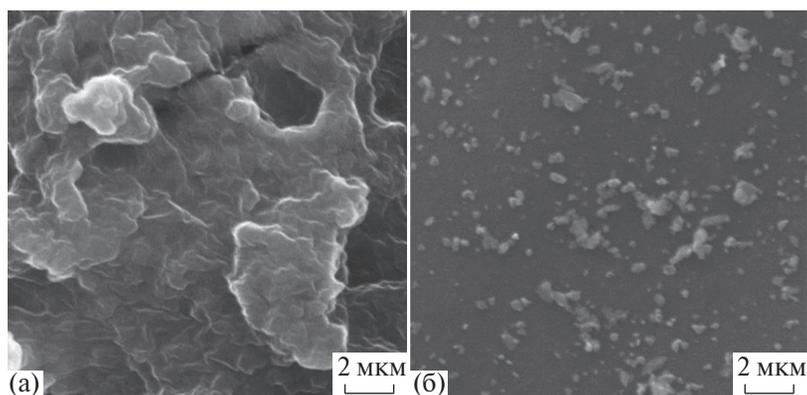


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки геля **1**, не содержащего Mn . Исходный гель до термообработки (а), гель **1**, термообработанный при $1150^\circ C$ (б).

ется при увеличении температуры термообработки, при этом структура термообработанных гелей состоит из субмикронных частиц.

На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции стеклокристаллического материала **2**, полученного после термообработки при 900 (а) и $1150^\circ C$ (б). В спектре люминесценции присутствуют полосы эмиссии, расположенные в синей ($\lambda_{max} \sim 410$ нм) и желто-красной ($\lambda_{max} = 560-640$ нм) областях спектра. Наблюдаемая форма полос эмиссии позволяет предположить, что они имеют сложную структуру и являются результатом наложения нескольких полос люминесценции разной интенсивности. Многочисленность различных кристаллических фаз в структуре полученных материалов (рис. 2), изменчивость валентного и координационного состояния ионов марганца и взаимное наложение различных полос эмиссии в спектрах делают их идентификацию сложной.

Наиболее интенсивная полоса люминесценции с $\lambda_{max} \sim 410$ нм (рис. 5а, 5б, кривая *I*) наблюдается при возбуждении материала излучением УФ-С спектрального диапазона ($\lambda_{ex} = 250$ нм). По данным [22], возбуждение люминесценции (рис. 5а, 5б, кривая *I*) УФ-С излучением связано с фундаментальным поглощением матрицы [22].

В кристаллах, образующихся при кристаллизации материалов системы $RO-Al_2O_3-SiO_2$ (алюмомагневая шпинель; кварцеподобные твердые растворы), могут присутствовать собственные структурные дефекты, определяющие люминесценцию материалов в ближней УФ- и синей областях спектра. Так, в алюмомагневой шпинели при возбуждении коротковолновым УФ-излучением в спектрах люминесценции наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 316, 380, 400 и 460 нм [43]. В этой области спектра может наблюдаться люминесценция детально описанных в [44] структурных дефектов,

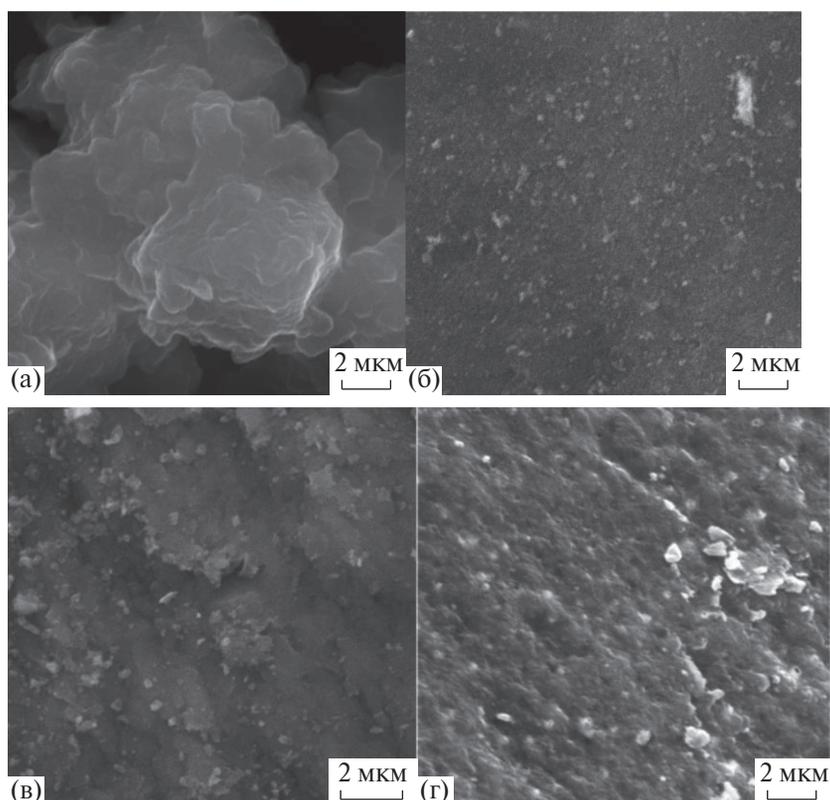


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки геля **2**, содержащего Mn. Исходный гель до термообработки (а), гель, термообработанный при 600 (б); 900 (в); 1150°C (г).

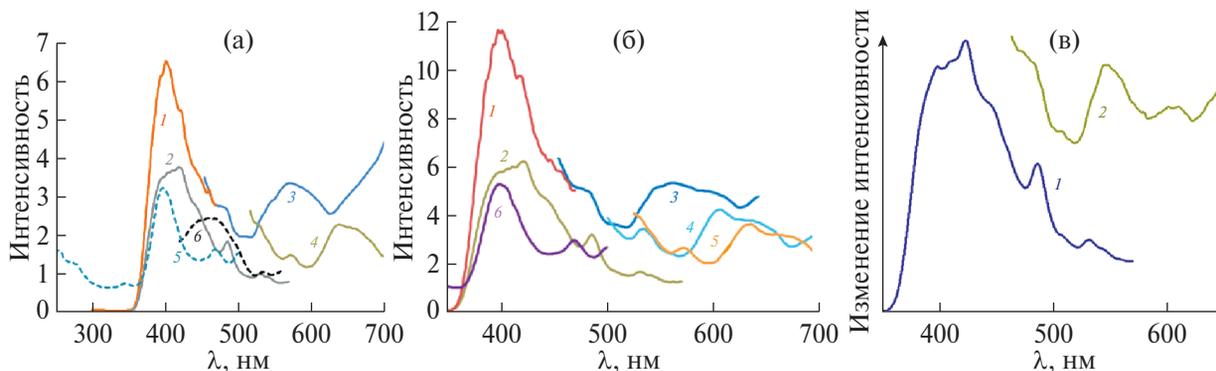


Рис. 5. (а) Спектры эмиссии (1–4) и возбуждения люминесценции (5, 6) геля **2**, термообработанного при 900°C. Длина волны возбуждения люминесценции: 250 (1); 350 (2); 400 (3); 480 нм (4). Длина волны эмиссии: 560 (5); 640 нм (6). (б) Спектры эмиссии (1–5) и возбуждения люминесценции (6) геля **2**, термообработанного при 1150°C. Длина волны возбуждения люминесценции: 250 (1); 300 (2); 400 (3); 450 (4); 480 нм (5). Длина волны эмиссии: 560 нм (6). (в) Разностные спектры эмиссии (длина волны возбуждения 350 (1) и 400 нм (2)) геля **2**, показывающие изменения в спектрах эмиссии геля при увеличении температуры термообработки от 900 до 1150°C.

характерных для кремнезема, полученного золь-гель методом. На основании этих данных также можно предположить, что структурные дефекты в полученных материалах вносят основной вклад в люминесценцию, наблюдаемую в синей части спектра.

Зеленая полоса люминесценции с максимумом при 525 нм, соответствующая Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении, наблюдалась в кристаллах MgAl_2O_4 при возбуждении синим светом [15, 45]. Квантовая

эффективность люминесценции, по данным [45], была довольно высокой (45%). В настоящей работе в зелено-желтой части спектра также наблюдаются полосы люминесценции (рис. 5а, 5б), однако их интенсивность невелика. Это явление можно объяснить относительно небольшим содержанием кристаллов шпинели в структуре полученного материала.

В Mn^{2+} -содержащих оксидных материалах возбуждение люминесценции в зеленой ($\lambda \sim 500\text{--}540$ нм;

рис. 5а, 5б, кривая 2) и желто-красной ($\lambda \sim 560$ – 660 нм; рис. 5а, кривые 3, 4; рис. 5б, кривые 3–5) областях спектра определяется полосами поглощения ионов Mn^{2+} , связанными с электронными переходами с уровня ${}^6A_1({}^6S)$ на уровни ${}^4T_2({}^4G)$, $[{}^4A_1({}^4G), {}^4E({}^4G)]$, ${}^4E({}^4D)$ и ${}^4T_2(D)$ (рис. 1) [20]. Кроме того, эмиссия, наблюдаемая в красной области спектра, может быть связана с частичным окислением ионов Mn^{2+} и вхождением образовавшихся ионов Mn^{4+} в решетку кристаллов шпинели [15, 33, 34]. Вместе с тем люминесценция в красной области спектра может быть обусловлена наличием структурных дефектов кремнезема [44].

Сопоставление полос эмиссии (рис. 5а, 5б, кривые 1, 2) в синей области спектра ($\lambda = 400$ – 460 нм) с полосами возбуждения люминесценции в желто-красной области спектра (рис. 5а, кривые 5, 6; рис. 5б, кривая 6) показывает их значительное перекрытие. Это позволяет предположить возможность протекания процессов переноса энергии возбуждения между разными люминесцентными центрами или реабсорбции излучения в материале.

Рис. 5в иллюстрирует изменения в спектрах эмиссии геля 2 при увеличении температуры его термообработки от 900 до $1150^\circ C$. Увеличение температуры термообработки, приводящее к развитию кристаллизационных процессов в материале (рис. 2), определяет почти одинаковый рост интенсивности люминесценции в синей и зелено-желтой областях спектра. Из сравнения разностных спектров, приведенных на этом рисунке, и спектров люминесценции, представленных на рис. 5а, 5б, видно, что пики эмиссии имеют одинаковое спектральное положение. Это позволяет сделать вывод о том, что при повышении температуры термообработки наблюдается увеличение концентрации уже сформированных люминесцентных центров.

Из рис. 5 видно, что полученные стеклокристаллические материалы на основе системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ демонстрируют сочетание синей ($\lambda \sim 410$ – 425 нм) и желто-красной ($\lambda \sim 560$ – 660 нм) люминесценции, что является оптимальным для их использования в агротехнических системах освещения для стимулирования роста и развития растений [36, 37]. Применение этих термостойких, химически устойчивых и недорогих люминесцентных материалов в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства является очень перспективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен золь-гель синтез и исследована морфология, структура и люминесцентные свойства Mn^{2+} -

содержащих материалов на основе системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$. Установлено, что введение Mn в состав материалов значительно ускоряет протекание кристаллизационных процессов при термообработке материалов до $1150^\circ C$. Показано, что использование Mn^{2+} -содержащих люминесцентных материалов системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства является очень перспективным.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Omri K., Alharbi F.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 12466. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05880-z>
2. *Geng R., Zhou B., Wang J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 7. P. 4709. <https://doi.org/10.1111/jace.18447>
3. *Li B., Xia Q., Wang Z.* // J. Australian Ceram. Soc. 2021. V. 57. P. 927. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00588-z>
4. *Ran W., Wang L., Liu Q. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 17612. <https://doi.org/10.1039/C7RA01623A>
5. *Lei B., Liu Y., Ye Z., Shi C.* // J. Lumin. 2004. V. 109. № 3–4. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.02.010>
6. *Lojpur V., Nikolić M.G., Jovanović D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 141912. <https://doi.org/10.1063/1.4824208>
7. *Liu W.-R., Huang C.-H., Yeh C.-W. et al.* // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 9023. <https://doi.org/10.1039/c3ra40471d>
8. *Liu W., Lin Q., Li H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14954. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08085>
9. *Xu X., Xing Y., Yang Z.* // Mater. Res. Express. 2022. V. 9. P. 015202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4b50>
10. *Fang Z., Peng W., Zheng S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1658. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2019.12.025>
11. *Li P., Peng M., Wondraczek L. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 14. P. 3406. <https://doi.org/10.1039/C5TC00047E>
12. *Batygov S.K., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1185. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>
13. *Qiu J., Igarashi H., Makishima A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2005. V. 6. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.12.002>

14. Томилин О.Б., Мурюнин Е.Е., Фадин М.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 310.
<https://doi.org/10.318857/S0044457X22601742>
15. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
16. Brekhovskikh M.N., Batygov S.K., Moiseeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1855.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600733>
17. Tanabe Y., Sugano S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
18. Zhuang Y., Ueda J., Tanabe S. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 191904.
<https://doi.org/10.1063/1.4901749>
19. Czaja M., Lisiecki R., Juroszek R. et al. // Minerals. 2021. V. 11. P. 1215. \ <https://doi.org/10.3390/min11111215>.
20. Lin S., Lin H., Ma C. et al. // Light: Sci. Appl. 2020. V. 9. P. 22.
<https://doi.org/10.1038/s41377-020-0258-3>.
21. Warner T.E., Bancells M.M., Brilner Lund P. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 434.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.038>
22. Luchenko A., Zhydachevskyy Y., Ubizskii S. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 9544.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-45869-7>
23. Wei Donglei, Seo Hyo Jin // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 7899. <https://doi.org/10.1039/D0TC01143F>
24. Yu C.F., Lin P. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7191.
<https://doi.org/10.1063/1.361435>
25. Selot A., Tripathi J., Tripathi S. et al. // Luminescence. 2014. V. 29. № 4. P. 362.
<https://doi.org/10.1002/bio.2553>
26. Bilgili O. // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. № 3. P. 460.
27. Dhanalakshmi A., Natarajan B., Ramadas V. et al. // Pramana J. Phys. 2016. V. 87. P. 57.
<https://doi.org/10.1007/s12043-016-1248-0>
28. Hu Q., Gao Z., Lu X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 11806. <https://doi.org/10.1039/c7tc04020b>
29. Hua Z., Tang G., Wei Q. et al. // Int. J. Appl. Glass Sci. 2023. V. 14. № 4. P. 573.
<https://doi.org/10.1111/ijag.16640>
30. Da N., Peng M., Krolkowski S. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 3. P. 2549.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.002549>
31. Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 17. P. 24517.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>
32. Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A. et al. // J. Opt. Technol. 2002. V. 69. № 8. P. 558.
33. Хайдукоев Н.М., Бреховских М.Н., Курикова Н.Ю. и др. // Опт. и спектр. 2023. Т. 131. Вып. 4. С. 450.
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.04.55547.56-22>
34. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21351.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
35. Yano A., Fujiwara K. // Plant Methods. 2012. V. 8. P. 46. <https://www.plantmethods.com/content/8/1/46>
36. Прикупец Л.Б. // Технологическое освещение в агропромышленном комплексе России. Светотехника. 2017. № 6. С. 6. Prikupets L.B. // L&E 2018. V. 26. № 1. P. 7.
37. Chen W., Zhang X., Zhou J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 3996.
<https://doi.org/10.1039/d0tc00061b>
38. Yurchenko D.A., Evstropiev S.K., Shashkin A.V. et al. // Dokl. Ross. Acad. Nauk, Khim., Nauki o Mater. 2021. V. 499. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1134/s0012500821080048>
39. Volk Yu.V., Denisov I.A., Mal'yarevich A.M. // Appl. Optics. 2004. V. 43. № 3. P. 682.
<https://doi.org/10.1364/AO.43.000682>
40. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
41. Catalano M., Bloise A., Pingitore V. et al. // Cryst. Res. Technol. 2014. V. 49. № 9. P. 736.
<https://doi.org/10.1002/crat.201400102>
42. Dlamini C., Mhlongo M.R., Koao L.F. et al. // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 75.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-3248-7>
43. Wang Y.-K., Xie X., Zhu C.-G. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 1267.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
44. Salh R. // Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon / Ed. Basu S. Properties and Uses. 2011. ISBN: 978-953-307-587-7
45. Song E., Zhou Y., Wei Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 27. P. 8192.
<https://doi.org/10.1039/C9TC02107/1>

LUMINESCENT Mn^{2+} -DOPED $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ SOL-GEL MATERIALS**S. K. Evstropiev^{a, b, c, *}, V. L. Stolyarova^{d, e}, A. S. Saratovskii^{c, d},
D. V. Bulyga^{a, b}, K. V. Dukelskii^{a, b, f}, N. B. Knyazyan^g, and D. A. Yurchenko^d**^a*RPA «Vavilov State Optical Institute», Saint Petersburg, 192171 Russia*^b*ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*^c*Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, 190013 Russia*^d*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, 199034 Russia*^e*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia*^f*The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications,
Saint Petersburg, 193232 Russia*^g*Armenian State Institute of Inorganic Chemistry, Yerevan, 0051 Armenia*^{*}*e-mail: evstropiev@bk.ru*

In present work Mn^{2+} -doped $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ materials were synthesized. Their structure, morphology, chemical composition and luminescent properties were studied using X-Ray diffraction, scanning electron microscopy, EDX analysis and luminescent spectroscopy. It was shown that the application of sol-gel method provides the high volume homogeneity of chemical composition of synthesized materials. Introduction of Mn into the composition of sol-gel materials accelerates significantly the crystallization processes during the thermal treatment. In the luminescence spectra several groups of emission bands are observed. These bands are situated in blue and yellow-red part of spectrum. this phenomenon is related with incorporation of Mn^{2+} into the structure of different crystals formed during the thermal treatment of gels. Obtained materials can be perspective for application as luminophores in the lighting for plant production.

Keywords: defects, manganese, aluminum-magnesium spinel