

PACS: 73.90.+f

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF ULTRAFINE PARTICLES Zn_2SiO_4 -Mn, PRECIPITATED FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON THE SUBSTRATE IN ELECTRIC OR MAGNETIC FIELDS

V.I. Tyutyunnikov

*Pryazovskyi State Technical University
Mariupol, St. Universitetskaya, 7, 87500, Ukraine
e-mail: vladimir-tjutjunnikov@rambler.ru*

Received December 2, 2016

The spectral parameters ultrafine particles Zn_2SiO_4 -Mn, precipitated on the substrate in a magnetic or electric field have been investigated. For getting fine particles industrial phosphor K-60 (Zn_2SiO_4 -Mn) was used. Luminescence spectra were obtained on a sample when exposed to ultraviolet light or a beam of charged oxygen ions. When excited by ultraviolet spectral characteristics have difference for samples with different dimensions of the crystals. As for the industrial design luminescence spectrum had a band with $\lambda_{max} = 521$ nm, and for the ultrafine crystals willemite spectral band had $\lambda_{max} = 550$ nm. Analysis ionoluminescence spectra showed that the reduction of crystal size Zn_2SiO_4 -Mn not affect the spectral characteristics of the excitation beam with low energy oxygen ions. The luminescence spectrum when exposed to low-energy ions (1-3 KeV) has a band with $\lambda_{max} = 521$ nm and a half-width $\Delta\lambda = 41$ nm. When measuring the width of the forbidden zone has been established bandgap dependence on the size of the phosphor crystals. The width of the band gap increases with decreasing crystal size to nanoscale sizes. A significant effect was obtained when deposited on a substrate in the nanoscale crystal magnetic or electric field. As for the industrial design the bandgap was 4.16 eV, and for the besieged in the magnetic and electric field of 4.27, 4.29 eV, respectively.

KEY WORDS: the spectrum, ultra-fine crystals, photoluminescence, ionoluminescence, magnetic field, electric field

СПЕКТРАЛЬНІ ПОКАЗНИКИ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК Zn_2SiO_4 -Mn, ОСАДЖЕНИХ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ НА ПІДЛОЖКУ У ЕЛЕКТРИЧНОМУ ТА МАГНІТНОМУ ПОЛІ

В.І. Тютюнников

*Приазовський Державний Технічний Університет
м. Маріуполь, вул. Університетська, 7, 87500, Україна*

Досліджувалися спектральні параметри ультрадисперсних частинок Zn_2SiO_4 -Mn, осаджених на основу в магнітному або в електричному полі. Для отримання дрібнодисперсних частинок використовували промисловий люмінофор К-60 (Zn_2SiO_4 -Mn). Спектри люмінесценції отримували за впливом на зразок ультрафіолетом або пучком заряджених іонів кисню. При збудженні ультрафіолетом спектральні характеристики мали відмінність для зразків з різною розмірністю кристалів. Отже для промислового зразка спектр люмінесценції мав смугу з $\lambda_{max} = 521$ нм, а для ультрадисперсних кристалів вилеміта спектральна смуга була $\lambda_{max} = 550$ нм. Аналіз спектрів іоніолюмінесценції показав, що зменшення розмірів кристалів Zn_2SiO_4 -Mn не впливає на спектральні показники при збудженні пучком іонів кисню низьких енергій. Спектр люмінесценції під час дії іонами низьких енергій (1-3 KeV) має смугу з $\lambda_{max} = 521$ нм і напівшириною $\Delta\lambda = 41$ нм. Під час вимірювання ширини забороненої зони була встановлена залежність ширини забороненої зони від розмірів кристалів люмінофора. Ширина забороненої зони збільшується під час зменшення розмірів кристалів до нанорозмірних величин. Значний ефект був отриманий під час осадження на підложку нанорозмірних кристалів в магнітному або електричному полі. Отже для промислового зразка ширина забороненої зони склала 4,16 еВ, а для осаджених у магнітному та електричному полі 4,27; 4,29 еВ відповідно.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: спектр, ультрадисперсні кристали, фотолюмінесценція, іоніолюмінесценція, магнітне поле, електричне поле

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ Zn_2SiO_4 -Mn, ОСАДЖЁННЫХ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА ПОДЛОЖКУ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ИЛИ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.И. Тютюнников

*Приазовский Государственный Технический Университет
г. Мариуполь, ул. Университетская, 7, 87500, Украина*

Исследовались спектральные параметры ультрадисперсных частиц Zn_2SiO_4 -Mn, осаджённных на подложку в магнитном или в электрическом поле. Для получения мелкодисперсных частиц использовали промышленный люминофор К-60 (Zn_2SiO_4 -Mn). Спектры люминесценции получали при воздействии на образец ультрафиолетом или пучком заряженных ионов кислорода. При возбуждении ультрафиолетом спектральные характеристики отличались для образцов с различной размерностью кристаллов. Так для промышленного образца спектр люминесценции имел полосу с $\lambda_{max} = 521$ нм, а для ультрадисперсных кристаллов вилемита спектральная полоса имела $\lambda_{max} = 550$ нм. Анализ спектров ионіолюмінесценції показав, что уменьшение размеров кристаллов Zn_2SiO_4 -Mn не влияет на спектральные характеристики при возбуждении пучком ионов кислорода низких энергий. Спектр люминесценции при воздействии ионами низких энергий (1-3 кэВ) имеет полосу с $\lambda_{max} = 521$ нм и полушириной $\Delta\lambda = 41$ нм. При измерении ширины запрещённой зоны была установлена зависимость ширины запрещённой зоны от размеров кристаллов люминофора. Ширина запрещённой зоны увеличивается при уменьшении размеров кристаллов до наноразмерных величин. Значительный эффект был получен при осаждении на подложку наноразмерных кристаллов в магнитном или электрическом поле. Так для промышленного образца ширина запрещённой зоны составила 4,16 эВ, а для осаджённных в магнитном и электрическом поле 4,27, 4,29 эВ соответственно.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: спектр, ультрадисперсные кристаллы, фотолюминесценция, ионолюминесценция, магнитное поле, электрическое поле

Исследования оптическими методами структур с пониженной размерностью интенсивно развиваются в последние десятилетия. Наночастицы, как отмечается в литературе, обладают огромным потенциалом в области приложений фотоники [1]. Исследование оптических свойств ионов переходных металлов и наночастиц, а также изучение динамики возбуждённого состояния ионов переходных металлов в ультрадисперсных средах имеет важное научное и практическое значение. Цинксиликаты, допированные ионами марганца, показывают хорошие люминесцентные свойства, что даёт возможность использовать их в качестве люминофоров при производстве плазменных дисплеев, дисплеев с полевой эмиссией, люминесцентных ламп и катодо-лучевых трубок [2,3]. Эти материалы, также, обладают хорошими механическими свойствами, химической и термической стабильностью. Но в связи с постоянным возрастанием требований к используемым материалам проводятся усовершенствования данных люминофоров, что открывает новые области для их применения [4]. Актуальными остаются поиски стабильных зелёных кристаллофосфоров для применения и в других областях, таких как дозиметрия, радары и др. Для повышения яркости и разрешения этих дисплеев важно синтезировать люминофоры с высокой квантовой эффективностью [5]. Однако ещё не получен зелёный люминофор на основе виллемита, эффективно излучающий при возбуждении в области ВУФ и имеющий длительность послесвечения менее 10мс. В зависимости от кристаллической модификации силиката цинка, природы и концентрации примесных ионов, энергии возбуждения, эти материалы приобретают фотолюминесцентные свойства с излучением в зеленой или жёлтой области видимого света [6-11]. Наибольшее применение получили материалы на основе термодинамически стабильной и высококристаллической α -модификации силиката цинка, допированные ионами марганца и излучающие зелёный свет. Сложнее получение материалов на основе β -модификации Zn_2SiO_4 -Mn, излучающих жёлтый свет, что связано с превращением $\beta - Zn_2SiO_4$ в $\alpha - Zn_2SiO_4$ при $\sim 900^\circ C$ [10,11]. Силикат цинка получают твердофазным методом [12], золь-гель методом [13,14] с использованием полимерных прекурсоров [15] и мезопористых кремнеземных матриц [16,17], спрей-пиролизом [18,19], гидротермальным методом [20] и др. Как правило наноматериалы наносятся на специально подготовленную подложку.

Целью данной работы является исследование спектральных характеристик материалов, полученных при осаждении мелкодисперсных кристаллов Zn_2SiO_4 -Mn на подложку не требующую специальной подготовки в электрическом и магнитном поле. Процесс выполняется в открытой атмосфере, что даёт возможность использовать большую гибкость для производства материалов на основе виллемита.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектральные характеристики исследовались на высоковакуумной установке, технические параметры которой представлены в работе [21]. Экспериментальная установка позволяет изучать спектры ионолюминесценции (ИЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Микрофотографии образцов были получены на электронном микроскопе - JSM-6390LV. Коэффициент пропускания измеряли на спектрофотометре СФ-46, затем полученные данные использовали для определения ширины запрещённой зоны. Методика определения ширины запрещённой зоны полупроводников представлена в работах [22,23]. Мелкодисперсные кристаллы Zn_2SiO_4 -Mn получали путём разделения на фракции в коллоидном водном растворе промышленного люминофора К-60. Коллоидный раствор выдерживался в пробирке примерно три недели. После этого для исследований использовалась 1/3 раствора из верхней части пробирки. Образцы для исследования наносились на подложку из нержавеющей стали, или пластинки из кварцевого стекла, в виде эмульсии Zn_2SiO_4 -Mn водного раствора, затем вода удалялась путём выпаривания. Температура подложки, при удалении воды, поддерживалась в пределах $65^\circ C$. Такой режим испарения даёт возможность эффективнее удалить воду из образца и, в то же время, не способствует образованию конвективных потоков, которые не позволяют зафиксировать частицы в определённом положении. Процесс нанесения эмульсии производился 5-6 раз до образования матового налёта на подложке. Исследовались образцы Zn_2SiO_4 -Mn, нанесенные на подложку, как при обычных условиях, так и в магнитном и в электрическом поле. Осаждение ультрадисперсных частиц проводили в магнитном поле с индукцией магнитного поля: 0,30Тл. При осаждении частиц в электрическом поле напряжённость электрического поля составляла 10^5 В/м. Спектры получали с помощью монохроматора ЗМР-3 (обратная дисперсия в синей области спектра 0,5 нм/мм). В качестве регистрирующего устройства использовали фотоэлектронный усилитель (ФЭУ 84-3). Сигнал с ФЭУ усиливался усилителем У-5-11 и записывался на диаграмную ленту самописца (КСП-4). Для возбуждения ФЛ применялась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтром УФС-2 (область пропускания света $h\nu=3,35-5,00$ эВ). Для возбуждения ИЛ служила плазменная ионная пушка (кислород) с энергией ионов 0,5-3,0 кэВ, ионный ток от 0,004 до 3,5 μA . Индукция магнитного поля измерялась "измерителем магнитной индукции Ш1-8". Запись спектров производилась при комнатной температуре. Для сравнения записывались спектры ФЛ и спектры ионолюминесценции, полученные при воздействии ионами кислорода на образец ИЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были использованы фотолюминесценция и низкоэнергетическая ионолюминесценция, ко-

торые являются весьма информативными и широко применяются для изучения ультрадисперсных систем. На (рис.1) представлены спектры ФЛ образцов промышленного люминофора К-60 (линия-а) и образцов полученных при осаждении частиц ультрадисперсных кристаллов (УДК) при обычных условиях (линия-б), при осаждении в магнитном поле (линия-с), при осаждении в электрическом поле (линия- d). Полученный в данной работе спектр ФЛ (рис.1а) промышленного люминофора Zn_2SiO_4-Mn (К-60) представлен полосой с длиной волны в максимуме: ($\lambda_{max}=521$ нм) и с полушириной $\Delta\lambda=41$ нм и охватывающей диапазон от 460 до 610 нм. Анализ микрофотографии промышленного люминофора (рис.1б) показывает, что размеры кристаллов находятся в пределах 500-20нм. Спектр ФЛ для образца, полученного путём осаждения мелкодисперсных кристаллов Zn_2SiO_4-Mn при обычных условиях на подложку представлен линией (рис.1б) с $\lambda_{max}=550$ нм и с полушириной $\Delta\lambda=40$ нм и охватывающей диапазон от 490 до 620 нм. Спектры ФЛ для образцов, полученных путём осаждения УДК виллемита на подложку в магнитном поле (рис.1с) имеют параметры с $\lambda_{max}=546$ нм и с полушириной $\Delta\lambda=40$ нм охватывающей диапазон от 480 до 620 нм. Спектры ФЛ для образцов, полученных путём осаждения УДК Zn_2SiO_4-Mn в электрическом поле (рис.1д) на подложку имеют параметры с $\lambda_{max}=551$ нм и с полушириной $\Delta\lambda=38$ нм и имеют диапазон от 490 до 620 нм.

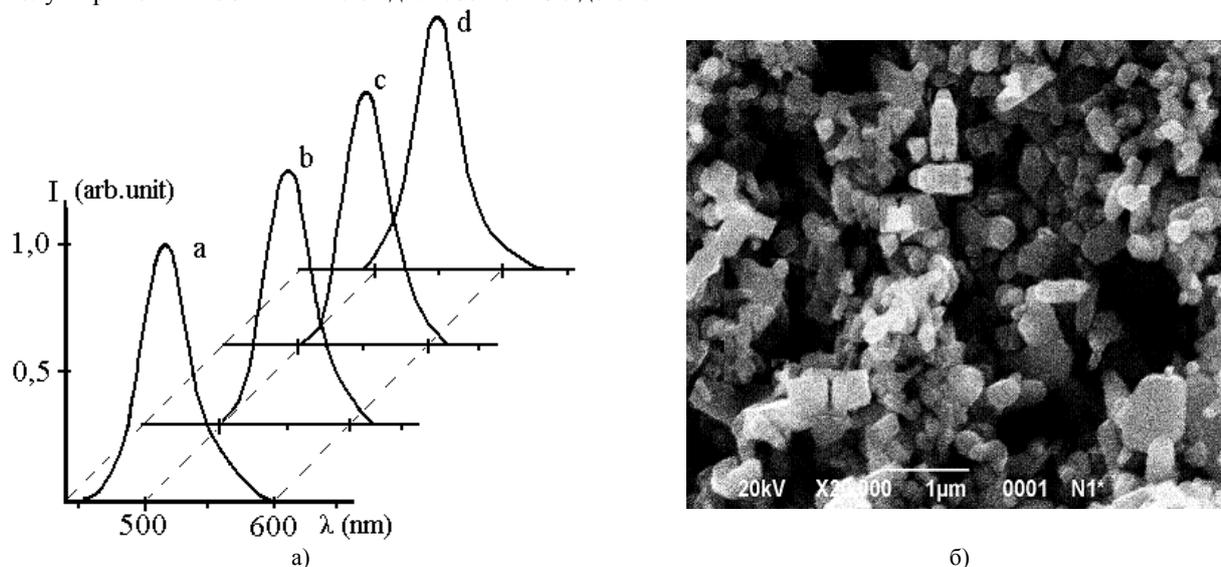


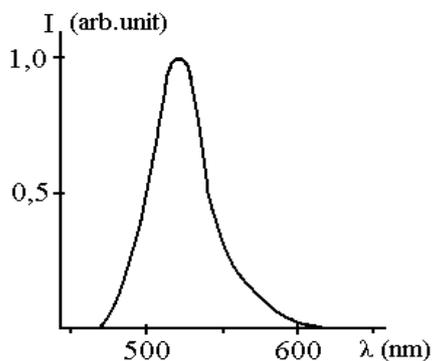
Рис.1. Спектры ФЛ для образцов Zn_2SiO_4-Mn и микрофотография исходного образца

а) а-промышленный люминофор (К-60) Zn_2SiO_4-Mn , б- микрочастицы, осаждённые при обычных условиях, с- микрочастицы, осаждённые в магнитном поле, д- микрочастицы, осаждённые в электрическом поле, б) микрофотография промышленного образца К-60 (Zn_2SiO_4-Mn)

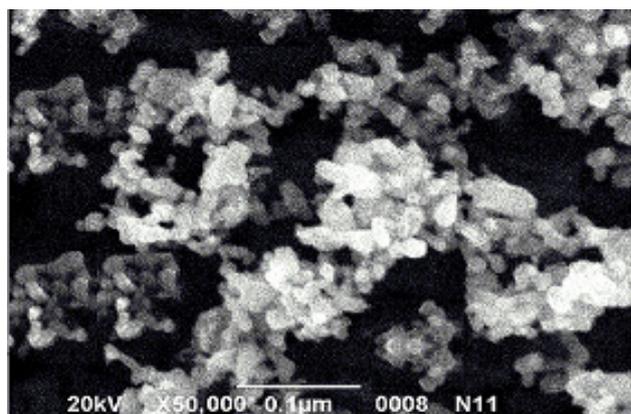
Анализ спектров (рис.1а) показывает различие между спектрами ФЛ для исходного образца, нанесённого на подложку обычным способом и спектрами УДК, нанесённых на подложку в электрическом и магнитном поле. Видно, что исходный образец имеет спектр присущий кристаллической структуре $\alpha-Zn_2SiO_4-Mn$ (решётка ромбоэдрическая R^V). Этой структуре присуще излучение в видимой области с $\lambda_{max}=510-530$ нм и хорошо известно в литературе [24-26]. В данной работе спектры ФЛ УДК (рис.1б,с,д) имеют спектральные характеристики с $\lambda_{max}=546-551$ нм. Есть работы в которых люминофоры с подобными спектрами относят к $\alpha-Zn_2SiO_4$ кристаллической структуре [27,28]. В большинстве работ отмечается, что виллемит со структурой $\beta-Zn_2SiO_4-Mn$ имеет спектр с $\lambda_{max}=570-580$ нм [13,17,26,29,30]. Это объясняется тем, что люминесценция иона Mn^{2+} в кристалле $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (переход ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$) наблюдается в зеленой области (490-540 нм) для соединений с координационными числами к.ч. 4 и 8 и в оранжево-красной (570-640 нм) для соединений с к.ч. 6 [25]. Если принять то, что спектры (рис.1б,с,д) получены от смеси виллемита со структурами α - и $\beta-Zn_2SiO_4$, то полуширина этих спектров должна быть в пределах $\Delta\lambda=70-80$ нм. В данной работе получены спектры с полушириной $\Delta\lambda=38-40$ нм. Уменьшение полуширины полос свидетельствует о структурированности спектральных линий, что в свою очередь указывает на улучшение люминесцентных характеристик кристалла. Этому, видимо, способствует направленная определённым образом ориентация кристаллов в магнитном или электрическом поле. Виллемит является диамагнетиком, что способствует его поляризации в магнитном поле. При попадании УДК Zn_2SiO_4-Mn в сильное электрическое поле (10^5 В/м) частицы приобретают электрический дипольный момент, что так же способствует их определённой ориентации. Уровень поляризации ультрадисперсных кристаллов в данном случае выше, чем кристаллов исходного образца так, как согласно микрофотографии размеры УДК находятся в пределах 10-40 нм (рис.2в). На поляризацию наночастиц в электрическом и магнитном поле указывается и в работах [21,31-33].

При воздействии на исходный люминофор К-60 и УДК Zn_2SiO_4-Mn ионами кислорода (энергия 1-3 кэВ) были получены спектры ИЛ (рис. 2а), по внешнему виду напоминающие спектры ФЛ (рис. 1а). В отличие от спектров ФЛ, которые отличались и λ_{max} и полушириной $\Delta\lambda$, спектры ИЛ для всех образцов имеют схожие

параметры $\lambda_{\max}=520$ - 522 нм и $\Delta\lambda=41$ нм.



а)



б)

Рис.2. Спектр ионolumинесценции и микрофотография мелкодисперсных частиц виллемита
а) спектральные характеристики ИЛ образцов Zn_2SiO_4 -Mn, б) микрофотография УДК Zn_2SiO_4 -Mn.

Отличие спектров ФЛ и ИЛ можно объяснить тем, что ФЛ это объёмная люминесценция кристалла, а люминесценция вызванная ионами низких энергий (до 3кэВ) – поверхностная люминесценция. Ионы низких энергий $\sim 1\text{кэВ}$ рассеиваются почти полностью на поверхностном слое и широко используются для исследования "первого монослоя" атомов кристалла [34]. Глубина воздействия ультрафиолетового излучения на кристаллические материалы до нескольких микрон. Схожие параметры спектров при ионolumинесценции указывают на то, что кристаллическое окружение активатора (иона марганца) в приповерхностном слое остаётся неизменным при измельчении виллемита. Также необходимо учитывать, что механизм взаимодействия ионов с кристаллической решёткой твёрдого тела отличается от механизма взаимодействия электро-магнитного поля УФ излучения с веществом. По данным УФ-спектроскопии ультрадисперсные кристаллы Zn_2SiO_4 -Mn прозрачны в видимом диапазоне длин волн. Для того чтобы определить ширину запрещённой зоны УДК Zn_2SiO_4 -Mn на спектрофотометре СФ-46 были определены коэффициенты пропускания в необходимой области длин волн. Затем по известной методике определили коэффициенты поглощения и построили графики в координатах $(ah\nu)^2 - h\nu$ [22, 23]. Значение ширины запрещённой зоны (E_g) получили путём линейной интерполяции прямолинейного участка графика на ось абсцисс.

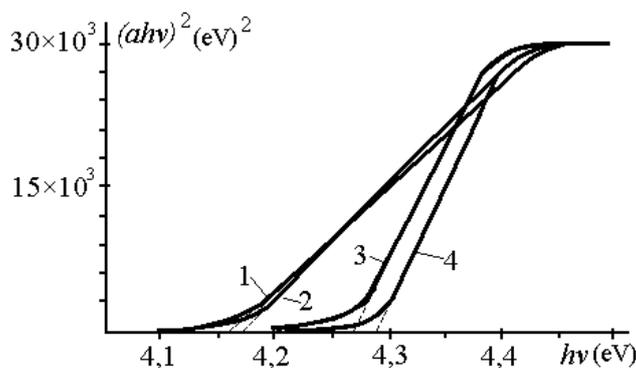


Рис.3. Спектры поглощения образцов Zn_2SiO_4 -Mn

Определение ширины запрещённой зоны образцов в координатах $(ah\nu)^2 - h\nu$; 1-промышленный люминофор (К-60), 2-УДК, осаждённые при обычных условиях, 3- УДК, осаждённые в магнитном поле напряжённостью $0,3\text{Тл}$, 4- УДК, осаждённые в электрическом поле напряжённостью 10^5В/м

На рис.3. показаны графики промышленного и УДК Zn_2SiO_4 -Mn. Значение ширины запрещённой зоны образца К-60 равно $4,16\text{эВ}$, для УДК Zn_2SiO_4 -Mn (при осаждении в обычных условиях) $4,17\text{эВ}$, для УДК Zn_2SiO_4 -Mn (при осаждении в магнитном поле напряжённостью $0,3\text{Тл}$) $4,27\text{эВ}$ и для УДК Zn_2SiO_4 -Mn. (при осаждении в электрическом поле, напряжённостью 10^5В/м) $4,29\text{эВ}$. Данные значения ширины запрещённой зоны получены при комнатной температуре. Наблюдается зависимость значения ширины запрещённой зоны E_g от размеров кристаллов и способа осаждения. В литературе отмечается, что уменьшение размеров нанокристаллов приводит и к изменению их спектров свечения. Влияние размеров наночастиц на их спектральные характеристики наиболее ярко проявляется при размерах наночастиц в области 10нм . Сдвиг спектральных линий в данном случае можно объяснить размерным эффектом. Размерным эффектом

объясняется сдвиг полос в работах [35-39].

Таким образом, уменьшение размеров наночастиц позволяет кардинальным образом изменять спектральные характеристики материала. Ширина запрещённой зоны виллемита значительно увеличивается при осаждении УДК Zn_2SiO_4 -Mn в магнитном или электрическом поле. В данной работе было установлено, что осаждённые в магнитном или электрическом поле кристаллы Zn_2SiO_4 -Mn ультрадисперсных размеров улучшают свои спектральные свойства. Причём в настоящей работе для этого использовалась не специально подготовленная подложка. Результаты работы показывают, что на неориентированной подложке, при осаждении УДК в магнитном или в электрическом поле тоже можно получать образцы с высокими спектральными параметрами близкими к параметрам для кристаллов высокой чистоты и идеальной кристаллической решёткой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены спектральные характеристики при возбуждении Zn_2SiO_4 -Mn ультрафиолетом и пучком ионов кислорода. Анализ спектров показал, что уменьшение размеров кристаллов Zn_2SiO_4 -Mn не влияет на спектральные характеристики при возбуждении пучком ионов кислорода низких энергий. Спектр люминесценции при воздействии ионами низких энергий (1-3 кэВ) имеет полосу с $\lambda_{max}=521$ нм и полушириной $\Delta\lambda=41$ нм. При возбуждении ультрафиолетом спектральные характеристики имели отличие для образцов с различной размеромностью кристаллов. Так для промышленного образца спектр люминесценции имел полосу с $\lambda_{max}=521$ нм, а для ультрадисперсных кристаллов виллемита спектральная полоса имела $\lambda_{max}=550$ нм. Это указывает на то, что размерность кристаллов люминофора влияет на спектральные характеристики фотолюминесценции. При измерении ширины запрещённой зоны была установлена зависимость ширины запрещённой зоны от размеров кристаллов люминофора. Ширина запрещённой зоны увеличивается при уменьшении размеров кристаллов до наноразмерных величин. Значительный эффект был получен при осаждении на подложку наноразмерных кристаллов в магнитном или электрическом поле. Так для промышленного образца ширина запрещённой зоны составила 4,16 эВ, а для осаждённых в магнитном и электрическом поле 4,27 и 4,29 эВ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS // *J. Phys. Rev. Lett.* - 1994. - Vol. 72. - P. 416-419.
2. Ronda C.R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays // *J. Luminescence.* - 1997. - Vol. 72-74. - P. 49-54.
3. Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardıt M., Cruciani G., Dondi M. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties // *J. Europ.Ceram.Soc.* -2010. - Vol. 30. - P. 3319-3329.
4. Van der Kolk E. VUV phosphors for lamp and display application. -Amsterdam: Elsevier, 2001. -198 p.
5. Chandra Babu B., Buddhudu S. Dielectric properties of willemite α - Zn_2SiO_4 nano powders by sol-gel method//*Physics Procedia.*-2013.-Vol.49.-P.128-136.
6. Podbrscek P., Drazic G., Anzlovar A., Orel Z.C. The preparation of zinc silicate/ZnO particles and their use as an efficient UV absorber // *Mater. Res.Bul.* -2011. -Vol. 46. -P. 2105-2111.
7. El Mir L., Omri K. Photoconversion from UV-to-yellow in Mn doped zinc silicate nanophosphor material // *Superlat. Microstruc.* -2014. -Vol. 75. -P. 89-98.
8. Chandrappa G.T., Ghosh S., Patil K.C. Synthesis and Properties of Willemite, Zn_2SiO_4 and M^{2+} : Zn_2SiO_4 M = Co and Ni) // *J.Mater.Synt.Proc.* -1999. - Vol. 7, No 5. -P. 273-279.
9. 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. -Vol. 25. -P. 3165-3172.
10. Jiang Y., Chen J., Xie Z., Zheng L. Syntheses and optical properties of α - and β - Zn_2SiO_4 : Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol–water system // *Mater.Chem.Phys.* -2010. -Vol. 120. -P. 313-318.
11. El Mir L., Omri K., El Ghoul J., Al-Hobaib A.S., Dahman H., Barthou C. Yellow emission of SiO_2/Zn_2SiO_4 :Mn nanocomposite synthesized by sol–gel method // *Superlat.Microstruc.* -2014. -Vol. 65. -P. 248-255.
12. Babu K.S., Reddy A.R., Reddy K.V., Mallika A.N. High thermal annealing effect on structural and optical properties of ZnO– SiO_2 nanocomposite // *Mater.Sci. Semicond. Proc.* -2014. -Vol. 27. -P. 643-648.
13. Omri K, El Mir L. Effect of manganese concentration on photoluminescence properties of Zn_2SiO_4 :Mn nanophosphor material // *Superlattices and Microstructures.* -2014.-Vol.70.-P. 24-32.
14. Kong D.Y., YU M., Lin C.R., Liu X.M., Lin J., Fang J. Sol-gel synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 :Mn@ SiO_2 Spherical core-shell particles//*Journal of The Electrochemical Society.*-2005.-Vol.152, No. 9.-P146-151.
15. Dacanin L., Lukic S.R., Petrovic D.M., Antic Z., Krsmanovic R., Marinovic-Cincovic M., Dramicanin M.D. PMMA Zn_2SiO_4 :Eu³⁺(Mn²⁺) Composites: Preparation, Optical, and Thermal Properties // *J.Mater.Eng.Perform.* -2012. -Vol. 21, No. 7. - P.1509-1513.
16. Lu Q., Wang P., Li J. Structure and luminescence properties of Mn-dope Zn_2SiO_4 doped with extracted mesoporous silica // *Mater.Res.Bul.* -2011. -Vol. 46. -P. 791-795.
17. Li X., Chen F. Structure and luminescence properties of Zn_2SiO_4 -Mn phosphor prepared with MCM-48 // *Mater.Res.Bul.* - 2013. -Vol. 48. - P. 2304-2307.
18. Sang-Hun Nam, Myoung-Hwa Kim, Jun-Yong Lee, Sang Duck Lee, Jin-Hyo Boo. Spray pyrolysis of manganese doped zinc silicate phosphor particles //*Functional Materials Letters.*-2010.-Vol.3, No2.- H.97-100.
19. Sivakumar V., Lakshmanan A. Pyrolysis synthesis of Zn_2SiO_4 :Mn²⁺ phosphors -effect of fuel, flux and co-dopants // *J.Lumin.* -

2014. -Vol. 145. -P. 420-424.
20. Li Q. H., Komarneni S., Roy R. Control of morphology of Zn_2SiO_4 by hydrothermal Preparation // *J.Mater.Sci.* -1995. -Vol. 30. -P. 2358-2363.
 21. Tyutyunnikov V.I. Spectra of ZnO Superdispersed Particles Polarized in an Electric Field // *East European Journal of Physics.* -2015.-Vol.2, No 3.-P.64-69.
 22. Kulak A.I., Streltsov E.A., Rabchynski S.M. Band gap determination of semiconductor electrodes from photopotential spectrum // *Sviridov Readings.* - Iss.7.-Minsk.-2011.-P.1-10.
 23. Troshin A.V., Kovalenko A.A., Dorofeev S.H., Baranov A.N. Sensitization ZnO nanorods CdSe quantum dots // *Inorganic materials.*-2012.-Vol.48, No7.-P.1-8. (in Russian).
 24. Bhatkar V.B., Omanwar S.K., Moharil S.V. Combustion synthesis of the Zn_2SiO_4 :Mn Phosphor // *Phys. Stat. Sol.*-2002.-Vol.191, No.1.-P.272-276.
 25. Shamshurin A.V., Efrushina N.P., Malinka E.V. Kinetika zatuhaniy lyuminescencii ionov marganca (II) in krisnallosforah na osnovu Zn_2SiO_4 and CaF_2 // *Transactions of the Odessa Polytechnic universiteta.* - 2003.-Issue.2(20).-C.1-5.
 26. Kang Z.T., Liu Y., Wagner B.K., Gilstrap R., Liu M., Summers C.J. Luminescence properties of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 phosphor films synthesized by combustion CVD // *Journal of luminescence.*-2006.-Vol.121.- P.595-600.
 27. Dubey V., Tiwari R., Pradhan M.K., Rathore G. S., Sharma C., Tamrakar R.K. Photoluminescence and thermoluminescence behavior of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} , Eu^{2+} phosphor // *Journal of luminescence and applications.* – 2014. – Vol.1. – No.1. – P.30-39.
 28. Alexanderovskiy A.S. Gudim I.A. Krylov A.S., Temerov V.L. Luminescence single crystals of yttrium aluminum borate, activated manganese // *Solid State Physics.*-2007.-Vol.49, No. 9.-P.1618-1621.
 29. Omri K., El Mir L. Dahman H., Barthou C. Synthesis and luminescence properties of yellow-emitting SiO_2 . Zn_2SiO_4 : Mn nanocomposite // *Sensors&Transducers.*-2014.-Vol.27, Special Issue May.-P.295-298.
 30. Bertail C., Maron S., Buissette V., Le Mercier T., Gacoin T., Boilot J.P. Structural and Photoluminescent properties of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} nanoparticles prepared by a protected annealing process // *Chemistry of materials.*-2011.-Vol.23.-P.2961-2967.
 31. Malyshev K.V. The polarization of the nanoparticles in the tunneling microscope // *Science and education.* - 2011.- No.10. - P.1-13(in Russian). <http://technomag.edu.ru/pdf/out/228079.pdf>
 32. Shirokov V.P., Biryukov S.V., Mukhortov V.M., Yuzyuk Y.I. The polarization of thin films of barium strontium titanate under the influence of an external electric field // *Technical Physics.* - 2011.-Vol.81. - Vyp.8.-P.115-121. (in Russian).
 33. Tyutyunnikov V.I. Spectra of ZnO Superdispersed Particles Polarized in an Magnetic Field // *East European Journal of Physics.*-2016.-Vol.3, No.1.-P.61-66.
 34. Oura K., Lifshiz V.H., Saranin A.A. et al. Introduction to the physics of surfacee. - M.: Nauka, 2006 - 490 p. (in Russian).
 35. Gusev A.I. Nanomaterials technology structure.- M: FIZMATLIT.- 2005.- 416p. (in Russian).
 36. Ivanov M.S, Kastyulina T.G, Soloviev V.G, Filippov V.A, Gerbreder V.I, Ogurcov A.S. Physical properties of nitrite and sodium nitrate in the nanoparticle matrices zeolites NaA and NaX // *Vestnik PskovGU Series «Natural, physical and mathematical sciences».*- 2014.-Vol.4.-P.153-161. (in Russian).
 37. Agekyan V.F., Akai I.V, Karasawa T. Morphology and optical spectra of microcrystals metal iodates in porous matrices // *Solid State Physics.* - 2003. - Vol. 45, No 6.-P.1115-1121.
 38. Ekimov A.I., Efros AL., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. // *Solid State Communication.*-1995. -Vol.56, No. 11. - P.921- 924.
 39. Feofilov S.P. Spectroscopy of dielectric nanocrystals doped with rare earth and transition metals // *Solid State Physics.*-2002.-Vol. 44, No. 8.-P.1348-1355.