

УДК 544.22

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА В СТРУКТУРЕ КОРУНДА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева

(кафедра физической химии; e-mail: Ivakin@kge.msu.ru)

Исследованы кинетика и механизм образования легированного корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) из гидраргиллита ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) в сверхкритическом водном флюиде (СКВФ) в присутствии ионов марганца. Установлено, что благодаря обратимому дегидроксилированию в водной среде происходит твердофазное превращение гидраргиллита в бемит ($\gamma\text{-AlOOH}$) и затем в корунд с образованием хорошо ограненных микрокристаллов корунда, равномерно легированных марганцем. Обнаружено, что при добавлении в реакционную среду ионов Mn^{2+} или анионов MnO_4^- в синтезированном корунде присутствуют ионы Mn^{5+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} . При этом ионы марганца образуют в структуре корунда комплексный дефект, включающий кислородные вакансии и гидроксильные группы. Дефекты в корунде, возникающие при легировании марганцем в СКВФ, отличны от дефектов корунда, легированного при высокотемпературном синтезе.

Ключевые слова: *сверхкритический водный флюид, легированный марганцем корунд, фотолюминесценция, диффузное отражение света.*

Введение ионов марганца в структуру оксида алюминия обычно производится высокотемпературными методами [1–7]. Однако мелкокристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, корунд, может быть получен при температурах 380–410°C [8–16] путем термообработки гидраргиллита, бемита или переходных форм оксида алюминия в среде сверхкритического водного флюида. Установлено, что синтез корунда в СКВФ из гидраргиллита протекает с промежуточным образованием бемита [8, 10, 12, 16]. При введении в реакционную среду соединений марганца формирующиеся кристаллы бемита и корунда захватывают ионы марганца в свою структуру [17]. Было обнаружено, что независимо от степени окисления ионов марганца, добавленных в реакционную среду (Mn^{2+} или MnO_4^-), в синтезированном корунде различными спектральными методами регистрируются ионы марганца Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} [17]. При этом ионы марганца участвуют в образовании комплексного дефекта, включающего кислородные вакансии и гидроксильные группы [17].

Настоящая работа посвящена исследованию механизма вхождения ионов марганца в структуру корунда и их состояния в корунде, формирующемся при обработке гидраргиллита в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) в присутствии соединений с различной степенью окисления марганца.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества использован $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, гидраргиллит, марки ГД00 Пикалевского

глиноземного комбината. Легирующими веществами служили $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) и KMnO_4 (“х.ч.”). Гидраргиллит и водный раствор легирующего вещества, допанта, помещались в автоклав в контейнере из нержавеющей стали. Давление водяного пара создавалось при нагревании воды в автоклаве. Автоклав нагревался до температуры в диапазоне 380–440°C. При заполнении свободного пространства автоклава водой на 20% давление водного флюида при этих температурах составляло от 23,2 до 33,8 МПа.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза выполнен на дифрактометрах “Stoe STADI-P” и “ДРОН-3М” с Cu-K_α излучением. Степень превращения рассчитывали как отношение интегральных интенсивностей дифракционных пиков, соответствующих синтезируемой фазе, к их максимальному значению в конце превращения. Размер и форма кристаллов определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа “JSM-6390LA”. Фотолюминесценция (ФЛ) образцов исследовалась при комнатной температуре на спектрометре СДЛ-2М с использованием в качестве источников света ламп ДРК 120 (в режиме тлеющего разряда с основной полосой 254 нм) и ДКСШ 150 (в области 210–800 нм). Диффузное отражение (ДО) в области 210–860 нм регистрировалось на спектрометре Specord M40 с использованием сульфата бария в качестве эталона. Спектры дополнительного поглощения строились путем вычитания спектра ДО образца с меньшей концентрацией легирующего иона из спектра ДО образца с большей концентрацией.

Содержание легирующих ионов Mn^{n+} в реакционной среде рассчитано по отношению к оксиду алюминия. В работе описаны результаты исследования состояния ионов марганца в корунде, синтезированном в водном флюиде с содержанием ионов марганца в реакционной среде от 0 до 0,05%. Для создания восстановительных условий синтеза на дно автоклава вне контейнера добавлялся раствор с содержанием мочевины 0,1% от оксида алюминия.

Отжиг образцов синтезированного корунда на воздухе производился при температурах 1200°C или 1400°C, а в вакууме при 1400 или 1900°C.

Результаты и их обсуждение

При нагревании в водной среде до температур около 200°C из гидраргиллита ($\gamma-Al(OH)_3$) образуется бемит ($\gamma-AlOOH$), который при температурах выше 380°C превращается в корунд ($\alpha-Al_2O_3$). На рис. 1 показана кинетическая кривая превращения бемита в корунд в изотермических условиях при 417°C в присутствии в реакционной среде 0,04% ионов Mn^{2+} (допант $MnCl_2$). Образованию корунда предшествует индукционный период, в течение которого содержание воды в бемите уменьшается [13, 20] и его структура упорядочивается [13, 18–20]. При снижении содержания воды в бемите менее стехиометрического начинается образование кристаллов корунда. Ионы марганца, присутствующие в реакционной среде, встраиваются в алюмоокислородную матрицу уже на стадии образования бемита [17].

Экспериментальная зависимость степени превращения бемита в корунд в водном флюиде от времени может быть описана (рис. 1) уравнением Ерофеева [17, 21] для случая цепного зародышеобразования:

$$\alpha = 1 - \exp(-e^{k_N t + c} + e^c). \quad (1)$$

Здесь k_N – константа скорости образования зародышей корунда. Постоянная величина $c = k_G \cdot N_0$, где k_G – константа скорости роста кристалла корунда, а N_0 – число зародышей в конце индукционного периода. Константа скорости зародышеобразования может быть получена по углу наклона зависимости $\alpha = f(t)$, спрямленной в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$.

Энергия активации превращения, определенная по температурной зависимости константы скорости зародышеобразования нелегированного корунда [17], равна 209 ± 8 кДж/моль. Необходимо отметить, что продуктом дегидроксилирования гидраргиллита и бемита на воздухе при температурах около 400°C является метастабильный $\gamma-Al_2O_3$. Образование $\alpha-Al_2O_3$ из пере-

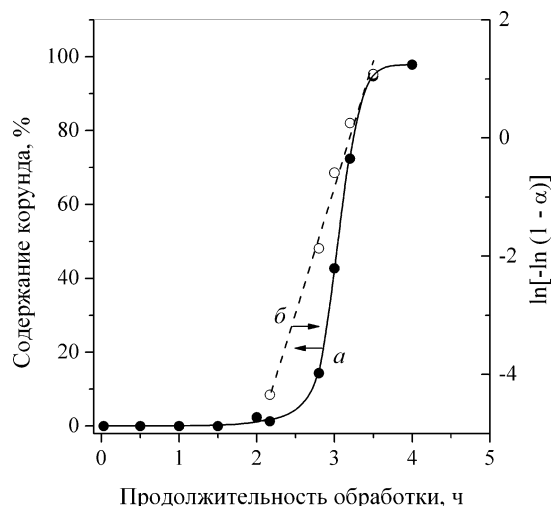


Рис. 1. Кинетическая кривая образования корунда (а) и ее анаморфоза (б) в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$

ходных оксидов алюминия на воздухе происходит при температурах выше 1200°C [22–24], а величины энергии активации образования $\alpha-Al_2O_3$ составляют 431–600 кДж/моль [22].

Образование кристаллов $\alpha-Al_2O_3:Mn$ из бемита в среде СКВФ при температуре 417°C показано на рис. 2. Первичные кристаллы корунда с узнаваемой огранкой имеют размер около 3–5 мкм (а). В конце превращения размер кристаллов корунда увеличивается до 30–50 мкм (в). На всех этапах роста (рис. 2, а, б, в) кристаллы имеют гладкие грани и четко выраженный габитус. Поскольку растворимость оксида алюминия в водном флюиде низкой плотности пренебрежимо мала [25], образование хорошо сформированных первичных кристаллов корунда и их последующий рост происходит благодаря повышенной твердофазной подвижности.

Механизм повышенной твердофазной подвижности структуры можно объяснить, учитывая следующие факты. Бемит образуется при дегидроксилировании гидраргиллита, а затем дегидроксилирование бемита в среде СКВФ приводит к образованию корунда. Если исходным веществом является переходный оксид алюминия, то он сначала гидроксидируется в СКВФ до бемита, который затем превращается в корунд. Следовательно, в среде СКВФ протекают два противоположных процесса: гидроксидирование твердой фазы за счет диссоциативной адсорбции воды, а также обратный процесс – дегидроксилирование. После выравнивания скоростей стадий дегидроксилирования и гидроксидирования, более медленный результирующий процесс дегидроксилирования

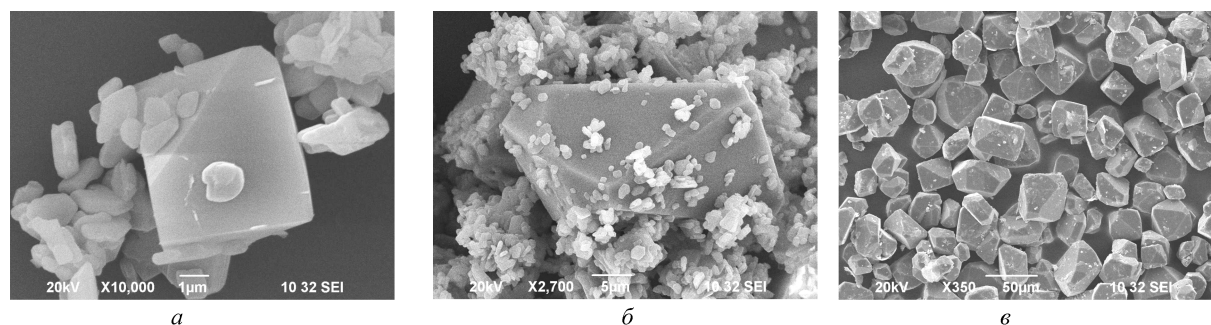


Рис. 2. Морфология продуктов превращения бемита при 417°C в СКВФ: (а) первичный кристалл, появившийся в конце индукционного периода; (б) кристалл, выросший за 2,8 ч; (в) кристаллы корунда после 4,5 ч превращения в СКВФ

бемита протекает в квазиравновесных условиях и заканчивается образованием термодинамически равновесного продукта – корунда. Квазиравновесное дегидроксилирование по всему объему частиц бемита сопровождается многократным разрывом и восстановлением связей Me-OH и Me-O . Кроме того, накопление «связей Me-O » сопровождается перестройкой алюмоокислородной матрицы, дефектообразованием и изменением ближайшего окружения [20]. Такой характер взаимодействия твердой фазы с водным флюидом обеспечивает понижение температуры обратимого разрыва связей Me-O по сравнению с разрывом связей при обычном прогреве оксида алюминия. При прогреве на воздухе или в вакууме температура начала обратимого разрыва связей Me-O и появления самодиффузии в оксиде алюминия (в соответствии с эмпирической формулой Таммана [26]) составляет $0,5T_{\text{пл}} \text{ K} \sim 890^\circ\text{C}$. При этих температурах начинается спекание оксида алюминия [24]. Таким образом, облегчение обратимого разрыва связей Me-O в среде СКВФ приводит к появлению повышенной твердофазной подвижности алюмоокислородной матрицы уже при температурах около 300°C и понижению энергии активации превращения. Следует отметить, что каталитическое влияние воды на твердофазные превращения оксидов хорошо известно [27–32]. Установлено также, что в присутствии паров воды значительно ускоряется образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из переходных оксидов алюминия в вакууме и на воздухе [28–30]. С другой стороны, обратимый разрыв связей Me-OH на этапе квазиравновесного дегидроксилирования бемита определяет его твердофазную подвижность и возможность легирования бемита. Легирующий ион адсорбируется на частицах твердой фазы и вовлекается в перестройку структуры наряду с ионами алюминия. В результате ионы марганца равномерно распределяются как в структуре бемита,

так и в структуре формирующихся кристаллов корунда. Другим следствием описанного механизма твердофазной подвижности является характер дефектности синтезированных продуктов. Наиболее типичными дефектами структуры оксидов, легированных в процессе синтеза в водном флюиде, являются остаточные гидроксильные группы [33–35] и кислородные вакансии в виде F-центров [19, 34, 36–39]. Участие ионов марганца в твердофазном преобразовании структуры оказывает влияние на процессы дефектообразования и приводит к изменению продолжительности индукционного периода образования корунда и увеличению константы скорости образования зародышей корунда [17].

Встраивание ионов марганца в структуру корунда отличается для соединений с различной степенью окисления ионов марганца. При формировании структуры корунда в реакционной среде, содержащей хлорид марганца (Mn^{2+}), отношение содержания марганца в образующемся корунде к исходному содержанию марганца в среде в 14 раз выше, чем в случае перманганата калия (MnO_4^-), 0,52 и 0,036 соответственно [17]. Однако состояние ионов марганца может измениться в реакционной среде еще до встраивания в твердую фазу. Хорошо известно, что в нейтральной среде устойчивой степенью окисления ионов марганца является IV. Переходу в это состояние иона MnO_4^- способствуют стальные стенки контейнера, а также влияние мочевины (при нагревании в автоклаве мочевина возгоняется из водного раствора и затем разлагается). Следует отметить, что ионы марганца, добавленные в реакционную среду, адсорбируются на поверхности гидраргиллита и образующегося из него бемита. Степень окисления ионов марганца, адсорбированных на поверхности алюмоокислородной матрицы, определяется окислительно-восстановительными условиями на границе с водной

средой, находящейся в контакте с материалом стенок вкладыша и автоклава и содержащей растворенные вещества и газы (в том числе кислород). Поскольку содержание добавленных ионов марганца мало по сравнению с остальными компонентами, то спектр зарядовых состояний ионов марганца на границе алюмокислородной матрицы определяется в основном средой, а не типом допанта. Пониженный коэффициент распределения ионов марганца (0,036) в случае допанта KMnO_4 свидетельствует о важной роли в процессе легирования ионов Mn^{2+} и затрудненном образовании их из MnO_4^- . Степень окисления ионов марганца при встраивании в алюмокислородную матрицу зависит также от их окружения, т.е. тетрагональной (для Mn^{2+}) или гексагональной (для Mn^{4+}) координации, и механизма компенсации разности зарядов ионов при замещении Al^{3+} на ионы Mn^{n+} . Возможность обратимого преобразования ионов марганца на границе твердая фаза–водная среда можно объяснить реакцией: $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + 2\text{OH}^-$.

Присутствие ионов Mn^{2+} в корунде установлено методом электронного парамагнитного резонанса [17, 40]. Ионы марганца в других степенях окисления могут быть обнаружены методами люминесценции и поглощения света.

Легирование корунда марганцем в водном флюиде приводит к появлению характерной люминесценции в красной области спектра с основной полосой при 678 нм (рис. 3, I). Спектр люминесценции ионов марганца не зависит от типа использованного легирующего агента. Полосу люминесценции при 678 нм связывают [1, 4, 6] с излучательными переходами (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) в ионах Mn^{4+} , которые замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры корунда. В спектре возбуждения полосы люминесценции при 678 нм синтезированных образцов корунда присутствует (рис. 3, II) широкая интенсивная полоса с положением максимума для разных образцов в области от 300 до 325 нм со слабым плечом около 380 нм и слабая полоса с тонкой структурой около 470 нм, а также полоса при 630 нм. Похожий спектр возбуждения ионов Mn^{4+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с основной полосой около 320 нм и слабой полосой около 470 нм описан в работе [3]. Аналогичный спектр возбуждения люминесценции с основной полосой при 325 нм и слабой полосой при 485 нм имеют ионы Mn^{4+} , замещающие ионы алюминия в LaAlO_3 [3] и перовските $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ [41, 42]. Полоса при 325 нм отнесена к полосе переноса заряда от лиганда к иону металла O– Mn^{4+} , а слабые полосы при 470 нм и 485 нм приписывают

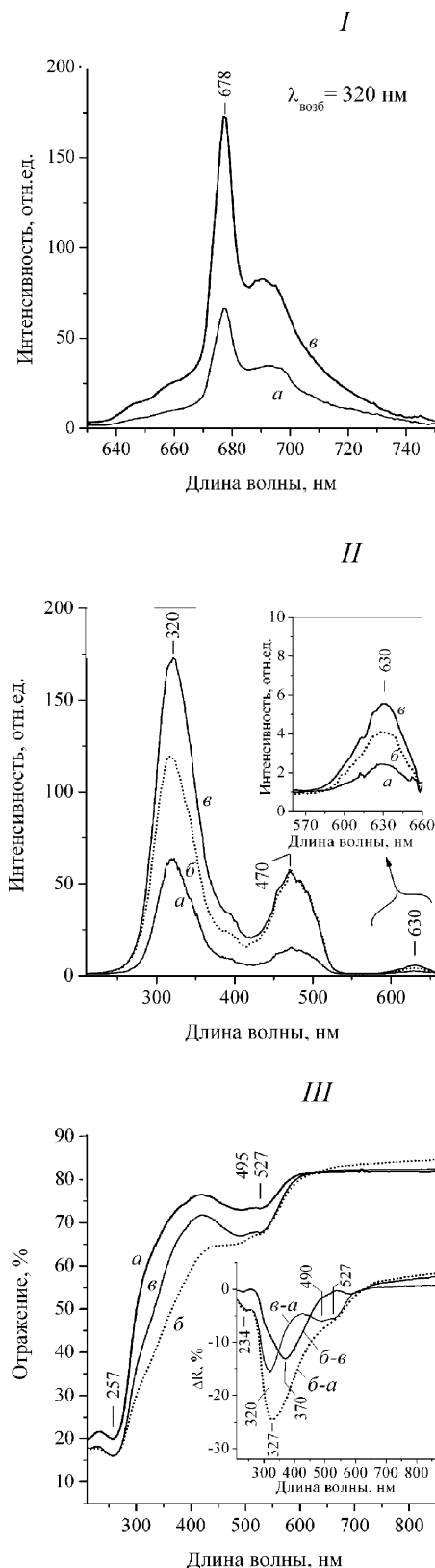
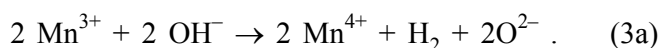
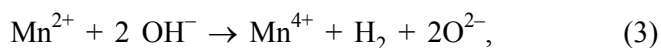
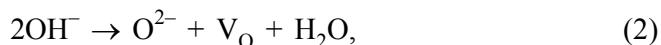


Рис. 3. Спектры люминесценции ионов Mn^{4+} (I) и возбуждения полосы 678 нм (II), а также спектры ДО (III): исходный образец – а, после его отжига на воздухе при 1200°C – б и 1400°C – в. Содержание марганца в среде синтеза корунда 0,025%, допант MnCl_2 (на вставке рис. III показаны спектры дополнительного поглощения)

переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ в ионах Mn^{4+} [1, 3, 41, 42]. По нашим представлениям [17], возбуждение люминесценции ионов Mn^{4+} при 678 нм в полосе с максимумом около 320 нм обусловлено поглощением света кислородными вакансиями (в форме F-центров), взаимодействующими с ионами марганца в комплексном дефекте. Для отнесения других полос возбуждения люминесценции ионов марганца в корунде нужно отметить следующее. В перовските $YAlO_3:Mn$ установлено присутствие ионов Mn^{5+} , которым были приписаны полосы поглощения при 384 нм, 555, 666 и 833 нм [41, 43]. В соответствии с этим полосу возбуждения при 630 нм и слабую полосу около 380 нм можно отнести к ионам Mn^{5+} в структуре корунда, легированного при синтезе в СКВФ.

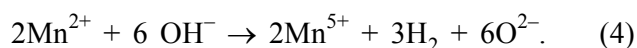
Отжиг образцов легированного корунда на воздухе при 1200°C или при 1400°C в течение 2 ч приводит к увеличению интенсивности люминесценции (рис. 3, I), изменению соотношения полос в спектре возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} (рис. 3, II) и изменению спектров ДО (рис. 3, III). Изменения оптических свойств, происходящие при отжиге образцов $\alpha-Al_2O_3:Mn$, синтезированных в СКВФ, вызваны удалением из корунда остаточных гидроксильных групп при температурах выше 800°C с образованием воды и водорода по реакциям:



Возможность присутствия гидроксильных групп в корунде известна. Они наблюдались по полосам ИК-поглощения синтетических [44, 45] и природных [46, 47] образцов. Выделение воды и водорода при отжиге образцов корунда, синтезированного в СКВФ, установлено авторами ранее методом масс-спектрометрии [17, 19]. Дегидроксилирование корунда без участия ионов марганца по реакции (2) приводит к образованию кислородных вакансий, которые могут превращаться в F^+ -центр при захвате одного электрона и в F^- -центр при захвате двух электронов [48]. Образованию F^+ -центров соответствует появление слабой полосы дополнительного поглощения при 257 нм (рис. 3, III, вставка). Однако основные полосы дополнительного поглощения расположены при 320 нм и 327 нм (рис. 3, III, вставка). Очевидно, они соответствуют F^+ -центрам, образовавшимся из гидроксильных групп в окрестностях ионов марганца. Длинноволновый сдвиг полосы поглощения обусловлен эффектом об-

легчения электронного переноса [49] при замещении иона Al^{3+} на Mn^{4+} , приводящего к смещению электронной плотности к иону марганца.

Образование при отжиге корунда дополнительных F^+ -центров вблизи ионов марганца проявляется в увеличении интенсивности полосы возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} при 320 нм (рис. 3, II). О дополнительном образовании ионов Mn^{4+} свидетельствует рост полосы возбуждения при 470 нм. Причем из одинаковой интенсивности этой полосы после отжига при 1200 и 1400°C (рис. 3, II, спектры б и в) следует, что образование ионов Mn^{4+} при отжиге корунда завершается уже при температуре 1200°C. Повышение температуры отжига до 1400°C вызывает подавление широкой полосы дополнительного поглощения при 370 нм (рис. 3, III, спектр б-в) и рост полос возбуждения при 320 нм и около 380 нм (рис. 3, II, спектр в). При температуре отжига 1400°C термоактивированная подвижность структуры корунда уже достаточно высока и благодаря этому снимается часть напряжения в ближайшем окружении комплекса ионов марганца с кислородными вакансиями, вызывая подавление полосы дополнительного поглощения при 370 нм и увеличение эффективности передачи поглощенной энергии от F^+ -центров к люминесцирующим ионам Mn^{4+} (рис. 3, II, спектры б и в). Отжиг приводит также к росту полос при 630 нм и около 380 нм возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} (рис. 3, II). Рост интенсивности полос при 630 нм и около 380 нм при неизменности полосы возбуждения при 470 нм, а также полосы поглощения с максимумами 490 и 527 нм (рис. 3, III), позволяют заключить, что образование ионов Mn^{5+} возможно за счет окисления ионов Mn^{2+} по реакции, аналогичной (3):



Это свидетельствует о том, что гидроксильные группы могут располагаться в комплексном дефекте около Mn^{2+} ионов.

Аналогичные изменения спектральных свойств вызывает отжиг образцов $\alpha-Al_2O_3:Mn$ (с разным содержанием марганца) в вакууме при 1400°C (рис. 4, I): рост полос возбуждения люминесценции отражает образование F^+ -центров вблизи ионов марганца (полоса около 320 нм), а также образование ионов Mn^{4+} и Mn^{5+} (полосы при 470 и 630 нм соответственно). Отжиг в вакууме при 1900°C приводит к резкому изменению состояния ионов марганца в корунде (рис. 4, II, III, спектры г). Интенсивные процессы дефектообразования и разупорядочения

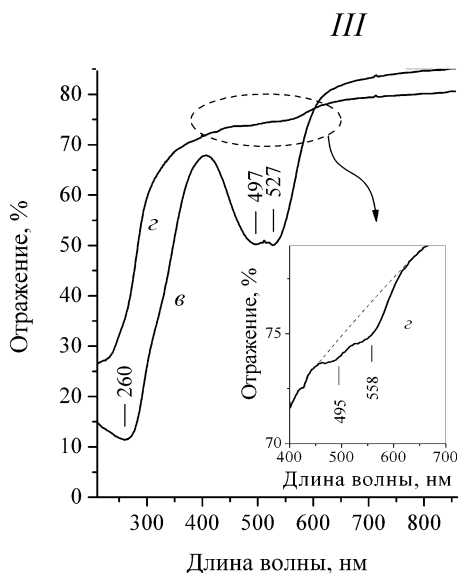
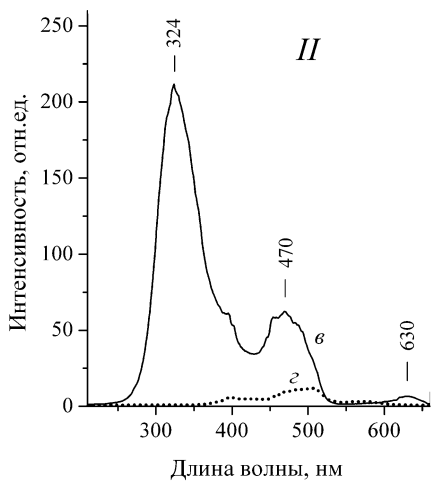
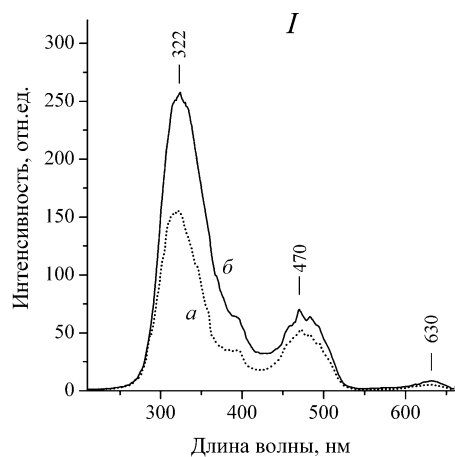


Рис. 4. Спектры возбуждения ионов Mn^{4+} (I, II) и спектры ДО (III) образцов $\alpha-Al_2O_3:Mn$. До отжига – а, в. После 2 ч отжига в вакууме при $1400^\circ C$ – б, $1900^\circ C$ – г. Содержание марганца в среде синтеза корунда 0,025% (I) и 0,05% (II, III). Допант $KMnO_4$

структуры корунда при температуре $1900^\circ C$, близкой к температуре плавления, изменяют окружение ионов марганца: исчезают полосы возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} при 320 нм, 630 нм и полоса поглощения света F^+ -центрами при 260 нм, а также резко подавляется полоса поглощения света ионами марганца с максимумами при 497 и 527 нм (рис. 4, II, III). При этом положение полос несколько смещается.

Полоса поглощения, состоящая из двух максимумов около 497 нм и 527 нм, ассоциируется с присутствием ионов Mn^{3+} [2, 3, 6]. Характерную форму полосы с провалом при 500 нм наблюдали также для $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{3+}$ [50] и $YAlO_3:Mn^{3+}$ [51]. Такая форма полосы может быть обусловлена проявлением эффектов Фано антирезонанса или Яна–Теллера [50, 51]. В целом спектральные характеристики обсуждаемых дефектов корунда суммированы в таблице.

Интересно, что полосы, характеризующие ионы Mn^{4+} (полоса возбуждения при 470 нм) и Mn^{3+} (полоса поглощения с максимумами при 497 и 527 нм), изменяются одинаково после отжига при температурах 1200 и $1400^\circ C$ (рис. 3, II, III): их интенсивность сначала увеличивается, а при повышении температуры до $1400^\circ C$ не изменяется (на фоне изменения интенсивности других полос). Это указывает на то, что ионы марганца являются частью одного комплексного дефекта, состояние которого определяет спектральные свойства легированного корунда. Причем зарядовое состояние ионов марганца может проявляться по-разному при использовании различных спектральных методов наблюдения. Можно предположить [17], что комплекс, включающий ионы марганца, кислородные вакансии и гидроксильные группы, содержит фрагмент $Mn^{2+}-V_O-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}-F^+-Mn^{5+} \leftrightarrow Mn^{3+}-F^+-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{4+}-F-Mn^{4+}$, в котором перенос электронов (при поглощении света или нагревании) изменяет зарядовое состояние ионов марганца. Следует отметить, что, анализируя зарядовое состояние и распределение ионов марганца в легированном марганцем $\alpha-Al_2O_3$, в [53] также пришли к выводу об образовании кластеров из катионов марганца и установили промежуточное между $Mn(III)$ и $Mn(IV)$ зарядовое состояние катионов. Важно, что объединение различных дефектов в сложном комплексе обеспечивает зарядовую компенсацию, необходимую при замещении в структуре корунда ионов Al^{3+} на Mn^{4+} . В ряде работ [1, 2, 4, 6, 54] при легировании корунда марганцем в условиях высокотемпературного синтеза специально используется добавка двухзарядных катионов с целью зарядовой компенсации и стабилизации

Спектральные характеристики дефектов структуры α -Al₂O₃

Дефект	Полоса			Метод регистрации
	Поглощения	Возбуждения	Люминесценции	
Mn ⁴⁺	УФ и 470	320–327, 380, 470, 630	678	ОП, ФЛ
F	205 [48] (199 [52])	205 [48]	420 [48, 39]	ОП, ФЛ
F ⁺	210 [52], 260 [48]	230, 260 [48]	330 [39, 48]	ОП, ФЛ
F ⁺ (Mn), F(Mn)	320–327	–	440 [17]	ОП, ФЛ
Mn ³⁺	495; 527	–	–	ОП
Mn ²⁺	–	–	– (*)	ЭПР [17, 40]
Mn ⁵⁺	380, 630 [41, 43]	380, 630	–	ФЛ

ОП – оптическое поглощение, ФЛ – фотолюминесценция; F(Mn), F⁺(Mn) – незаряженные и заряженные кислородные вакансии, взаимодействующие с ионами марганца; * – в корунде люминесценция ионов Mn²⁺ не наблюдается, а в других оксидных матрицах интенсивная полоса люминесценции расположена при 505 нм.

состояния ионов Mn⁴⁺. В этих случаях в видимой области спектра наблюдается полоса поглощения с одним максимумом около 470 нм, положение которого смещается при внедрении различных компенсирующих ионов [2, 6]. Нужно отметить, что при этом исчезает спектральное проявление ионов Mn³⁺ (полоса ОП с максимумами при 495 и 527 нм). Характерная форма полосы поглощения света с провалом при 500 нм такая же, как в нашем случае, обнаружена для образцов α -Al₂O₃:Mn, синтез которых включал стадии отжига смеси нитратов сначала при 1250°C, а затем в атмосфере водорода с азотом при 1000°C [3]. Отжиг в водороде приводит к гидроксильной обработке образцов. Кристаллы α -Al₂O₃:Mn, синтезированные методом Вернейля [55], формируются при температуре близкой к T_{пл} = 2050°C, но обычно содержат гидроксильные группы [56]. Такие кристаллы имеют в видимой области спектра также две полосы поглощения, но со смещенным положением максимумов (около 420 и 550 нм). Таким образом, легирование корунда марганцем без добавления компенсаторов приводит к виду спектра поглощения, зависящего от присутствия в образце гидроксильных групп, т.е. спектральное проявление ионов Mn³⁺ обусловлено присутствием ОН-групп.

Различие структуры комплексного дефекта на основе ионов марганца в образцах корунда, с зарядовой компенсацией в присутствии или отсутствии гидроксильных групп, проявляется также в других свойствах этих образцов. Так, освещение в полосах поглощения света вызывает медленное изменение интенсивности люминесценции ионов Mn⁴⁺ [1, 5, 17, 54], которое объясняют перезарядкой ионов марганца [54]. В проявлении этого эффекта наблюдаются отличия спектральных и температурных областей [1, 5, 17] для двух групп образцов, в которых в зависимости от условий синтеза содержатся или не содержатся гидроксильные группы.

Заключение

В процессе синтеза корунда в СКВФ ионы марганца равномерно распределяются в структуре кристаллов, возникающих благодаря высокой твердофазной подвижности продуктов превращения гидраргиллита в условиях их квазиравновесного дегидроксильирования. В корунде, синтезированном при использовании в качестве легирующих агентов как MnCl₂, так и KMnO₄, различными методами регистрируются ионы Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ и Mn⁵⁺. Ионы марганца встраиваются в решетку бемита и корунда благодаря учас-

тию в преобразовании структуры и дефектообразовании.

Ионы марганца образуют в структуре корунда комплексный дефект, включающий кислородные вакансии в форме F-центров и гидроксильные группы. Спектральные свойства корунда, легированного марганцем в СКВФ, определяются наличием в комплек-

сном дефекте фрагментов типа $Mn^{2+}-V_O-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}-F^+-Mn^{5+} \leftrightarrow Mn^{3+}-F^+-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{4+}-F-Mn^{4+}$, состояние которых изменяется при поглощении света или нагреве. Комплексный дефект сохраняется после отжига при температурах 1200 и 1400°C, но его состояние изменяется. Отжиг при 1900°C приводит к разрушению сложного дефекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geschwind S., Kisliuk P., Klein M.P., Remeika J.P., Wood D.L.* // Phys. Rev. 1962. **126**. P. 1684.
2. *Валяшко Е.Г., Грум-Гржимайло С.В., Кутовой И.М., Медникова В.Н., Свиридова Р.К.* // Спектроскопия кристаллов: Сборник. М., 1966. С. 211.
3. *Van Die A., van der Weg, Leenaers A.C.H.I., Blasse G.* // Mat. Res. Bull. 1987. **22**. P. 781.
4. *Jovanic B.R.* // J. Luminescence. 1997. **75**. P. 171.
5. *Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Kutsenko A.B., Zakharchenya R.I.* // J. Luminescence 1998. **76-77**. P. 217.
6. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры переходных металлов в кристаллах. М., 1976.
7. *Lopez-Navarrete E., Osana M.* // Dyes and Pigments. 2004. **61**. P. 279.
8. *Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.* // ЖНХ. 1990. **35**. С. 2464.
9. *Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.* // ЖНХ. 1990. **35**. С. 2741.
10. *Лазарев В.Б., Панасюк Г.П., Данчевская М.Н.* // Журнал ВХО им. Менделеева. 1991. **36**. С. 706.
11. *Усов Л.В.* // ЖНХ. 1996. **41**. С. 1447.
12. *Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Budova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. **35**. P. 3721.
13. *Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П.* // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1391.
14. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L.* // High Pressure Res. 2001. **20**. P. 229.
15. *Panda P.K., Jaleel V.A., Usha Devi S.* // J. Mater. Sci. 2006. **41**. P. 8386. DOI 10.1007/s10853-006-0771-7
16. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* // Неорганические материалы. 2005. **41**. С. 540.
17. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. **3**. С. 11.
18. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 21.
19. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Lobanov M.V., Kreisberg V.A.* // Proceeding of the 8-th Meeting on Supercritical Fluids. April 14–17. 2002. Bordeaux. France. **1**. P. 341.
20. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F.* // Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids Particles Design, Materials and Natural Products Processing. Antibes. France. 2000. **1**. P. 525.
21. *Ивакин Ю.Д., Зуй А.И., Муравьева Г.П., Данчевская М.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 258.
22. *Nordahl C.S., Messing G.L.* // Thermochemica Acta. 1998. **318**. P. 187.
23. *Pyzalski M., Wojcik M.* // J. Thermal Analysis. 1990. **36**. P. 2147.
24. *Куклина В.Н., Левицкий Э.А., Плясова Л.М., Жарков В.И.* // Кинетика и катализ. 1972. **XIII**. С. 1269.
25. *Walther J.V.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. **61**. P. 4955.
26. *Сюше Ж.* Физическая химия полупроводников. М., 1969.
27. *Леонов А.И.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 8. С. 1411.
28. *Yanagida H., Yamaguchi G., Kubota J.* // J. Ceram. Assoc. Japan. 1966. **74**. P. 371.
29. *Pijolat M., Dauzat M., Soustelle M.* // Thermochemica Acta. 1987. **122**. P. 71.
30. *Hrabe Z., Komarneni S., Pach L., Roy R.* // J. Mater. Res. 1992. **7**. P. 444.
31. *Wang Y., Li D.X., Thomson W.J.* // J. Mater. Res. 1993. **8**. P. 195.
32. *Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K.* // J. European Ceram. Soc. 2009. **29**. P. 3259.
33. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Овчинникова О.Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 287.
34. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Торбин С.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 312.
35. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P.* // J. Supercritical Fluids. 2007. **42**. P. 419.
36. *Зуй А.И.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1997.
37. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Ovchinnikova O.G., Smirnov V.N.* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. **149**. P. 46.
38. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P.* // J. Mater. Sci. 2006. **41**. P. 1377.
39. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В., Костомаров Д.В., Панасюк Г.П.* // Перспективные материалы. 2009. **4**. С. 28.
40. *Low W., Suss J., T.* // Phys. Rev. 1960. **119**. P. 132.
41. *Zhydachevskii Ya., Suchocki A., Sugak D., Luchechko A., Berkowski M., Warchol S., Jakiela R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. **18**. P. 5389.
42. *Zhydachevskii Ya., Durygin A., Drozd V., Suchocki A., Sugak D., Wrobel J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. **20**. 095204 (8pp) doi: 10.1088/0953-8984/20/9/095204.
43. *Loutts G.B., Warren M., Taylor L., Rakhimov R.R., Ries H.R., Miller G., Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P.* // Phys. Rev. B. 1998. **57**. P. 3706.
44. *Nubling R.K., Harrington J.A.* // Applied Optics. 1997. **36**. P. 5934.
45. *Engstrom H., Bates J.B., Wang J.C., Abraham M.M.* // Phys. Rev. B. 1980. **21**. P. 1520.
46. *Emmett J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthitt T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., Kane R.E.* // GEMS & GEMOLOGY. 2003. **39**. P. 84.

47. *Beran A., Rossman G.R.* // *European J. Mineralogy*. 2006. **18**. P. 441.
48. *Lee K.H., Crawford Jr. J.H.* // *Phys. Rev. B*. 1979. **19**. P. 3217.
49. *Zhou Y.H., Lin J., Wang S.B., Zhang H.* // *J. Optical Materials*. 2002. **20**. P.13.
50. *Kuck S., Hartung S., Hurling S., Petermann K., Huber G.* // *Phys. Rev. B*. 1998. **57**. P. 2203.
51. *Noginov M.A., Loutts G.B., Warren M.* // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1999. **16**. P. 475.
52. *Вайнштейн И.А., Кортов В.С.* // *ФТТ*. 2000. **42**. С. 1223.
53. *Lopez-Navarrete E., Caballero A., Gonzalez-Elise A.R., Osana M.* // *J. European Ceramic Society*. 2004. **24**. P. 3057.
54. *Geschwind S., Kisliuk P., Klein M.P., Remeika J.P., Wood D.L.* // *Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem*. 1962. **I**. P. 113.
55. *Баиук Р.П., Грум-Гржимайло С.В.* Спектроскопия кристаллов: Сборник. М., 1966. С. 204.
56. *Вольнец Ф.К., Сидорова Е.А., Цепенуров Н.А.* // *ЖПС*. 1972. **17**. С. 1088.

Поступила в редакцию 20.01.10

STATE OF MANGANESE IONS IN STRUCTURE OF CORUNDUM SYNTHESIZED IN SUPERCRITICAL WATER FLUID

Yu.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, G.P. Muravieva

(Division of Physical Chemistry)

Kinetics and mechanism of doped corundum formation in supercritical water fluid (SCW) from hydrargillite in the presence of manganese ions are investigated. It was established that due to the reversible dehydroxylation in a water medium happens the solid-phase transformations of hydrargillite into boehmite and then corundum with the formation of well-faceted corundum microcrystals uniformly doped with manganese. It was found that when the Mn^{2+} ions or MnO_4^- anions added to the reaction medium, in synthesized corundum the ions Mn^{5+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} and Mn^{2+} are observed. In this case in the corundum structure is formed a complex defect, including the manganese ions, oxygen vacancies and hydroxyl groups. Defects in corundum, doped with manganese in SCW, differ from defects in corundum doped with high-temperature synthesis.

Key words: *supercritical water fluid, Mn-doped corundum, photoluminescence, diffuse reflection.*

Сведения об авторах: *Ивакин Юрий Дмитриевич* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (Ivakin@kge.msu.ru); *Данчевская Марина Николаевна* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Муравьева Галина Петровна* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент.