



Một cách tiếp cận mới điều chế chất phát quang kẽm silicat pha tạp mangan theo phương pháp kết tủa

A novel approach to the preparation of manganese - doped zinc silicate luminescent material according to the precipitation method

Nguyễn Thị Thanh<sup>1,2</sup>, Phạm Thị Hà<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Quang<sup>4</sup>, Lê xuân Thành<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa CNHH&MT, Trường Đại học sư phạm kỹ thuật Hưng Yên

<sup>4</sup>Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội 2

\*Email: thanh.lexuan1@hust.edu.vn

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

#### ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 25/5/2021

Published: 30/6/2021

#### Keywords:

zinc silicate, luminescence, impregnation –precipitation,

#### ABSTRACT

The purpose of this work is to study the effect of some precipitation conditions on the luminescent properties of manganese-doped zinc silicate when synthesized in a new approach - impregnated precipitation method. The samples are characterized by thermal analysis, infrared IR, luminescent spectrum (PL), X-ray diffraction spectrum and scanning electron microscope (SEM). The results showed that manganese - doped zinc silicate luminescent material prepared by the impregnated precipitation method has higher luminescence than the traditional co-precipitation method. Samples with the highest luminescent properties were synthesized under the following conditions: concentration of Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> is 1M, the precipitate aging time of 20 minutes, the washed filtered precipitate, impregnated with Mn<sup>2+</sup> with a content of 1.5 % mol compared to the total metal, dried at 80 °C and then heat at 900 °C for 45 minutes. The obtained product is single-phase zinc silicate with composition of Zn<sub>1,97</sub>Mn<sub>0,03</sub>SiO<sub>4</sub>, rhombic structure with most particles varying in size of 0.3 - 0.5 μm, emitting green light with λ<sub>max</sub> = 525 nm when excited by UV rays with wavelength of 254 nm. Forming a single-phase Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal at 900 °C for 45 minutes allowed to reduce the energy required for the sintering process compared with the solid - phase reaction method.

#### Giới thiệu chung

Các chất màu phát quang đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng, do vậy luôn lôi cuốn sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học và

các cơ sở sản xuất. Chất màu phát quang kẽm silicat được sử dụng rộng rãi khi chế tạo các đèn huỳnh quang, ống tia catot, máy dò bức xạ hình ảnh y tế và màn hình plasma <sup>[1,2]</sup>. Kẽm silicat là chất nền có thể pha tạp nhiều chất kích hoạt, cho các sản phẩm có

đặc tính phát quang khác nhau [3-7]. Tuy nhiên, kẽm silicat pha tạp  $Mn^{2+}$  cho màu xanh lá được quan tâm hơn cả do có độ bền nhiệt, bền hóa và có độ phát quang cao [8-11].

Chất phát quang kẽm silicat pha tạp  $Mn^{2+}$  thường được tổng hợp theo phương pháp phản ứng pha rắn. Đây là phương pháp tổng hợp vật liệu truyền thống với kỹ thuật đơn giản, tuy nhiên tiêu tốn năng lượng lớn vì cần phải nghiền phối liệu và sau đó nung ở nhiệt độ cao trong thời gian dài. Sản phẩm thu được sau nung thường kết khối, cỡ hạt không đồng đều. Để tạo ra sản phẩm đơn pha, có thể cần phải nghiền lại và nung lần 2 [8]. Ngoài ra để bảo vệ ion  $Mn(II)$  không bị oxi hóa, cần nung phối liệu trong môi trường khí trơ [11-13]. Để khắc phục nhược điểm của phương pháp pha rắn, gần đây các nhà khoa học còn quan tâm nghiên cứu tổng hợp chất phát quang kẽm silicat pha tạp  $Mn^{2+}$  theo phương pháp sol gel [14-16], thủy nhiệt [17-18] hay kết tủa. Phương pháp kết tủa được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất chất màu vô cơ, chẳng hạn như chất màu lithopone, sachtolith, các chất màu oxit sắt, blue sắt, ... [19]. Ưu điểm của phương pháp này là tiền chất kết tủa tạo thành có cỡ hạt nano, có hoạt tính hóa học cao nên dễ tương tác với nhau khi nung tạo sản phẩm, do vậy có thể nung ở nhiệt độ thấp hơn so với phương pháp phản ứng pha rắn. Mặc dù đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp, tuy nhiên số công trình nghiên cứu tổng hợp chất phát quang kẽm silicat pha tạp  $Mn^{2+}$  theo phương pháp kết tủa là không nhiều [20,21]. Chẳng hạn theo công trình [20], chất phát quang màu lục  $Zn_2SiO_4:Mn$  đơn pha đã được tổng hợp thành công theo phương pháp đồng kết tủa đi từ dung dịch chứa đồng thời ion  $Zn^{2+}$  và  $Mn^{2+}$ , sử dụng tác nhân kết tủa là dung dịch gồm  $Na_2SiO_3$  và  $NH_3$ . Mặc dù có ưu điểm như được chỉ ra ở trên, theo phương pháp này, nhiều cấu tử ảnh hưởng đến đặc tính phát quang của sản phẩm, không tích hợp được vào trong thành phần của tiền chất kết tủa do chúng dễ tan. Nhược điểm này sẽ được khắc phục khi sử dụng phương pháp kết tủa - tẩm. Ngoài ra theo [22], bức xạ được xem là hiện tượng bề mặt, do vậy việc tẩm ion  $Mn(II)$  vào tiền chất kết tủa sẽ tạo ra sản phẩm sau nung với tỉ lệ phân bố ion kích hoạt này ở bề mặt lớn hơn so với phương pháp đồng kết tủa và do vậy góp phần làm tăng độ phát quang so với phương pháp kết tủa thuần túy. Xuất phát từ nhận định trên, mục đích của công trình này là nghiên cứu ảnh hưởng của một số điều kiện kết tủa đến đặc tính phát quang của kẽm silicat pha tạp mangan khi tổng hợp theo một cách tiếp cận mới - phương pháp kết tủa tẩm. Các mẫu được khảo sát đặc tính theo

phương pháp phân tích nhiệt, hồng ngoại IR, phổ phát quang (PL) – đo ở bước sóng kích thích 254 nm, phổ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các hóa chất sau thuộc loại tinh khiết (AR):  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ .

### Thực nghiệm

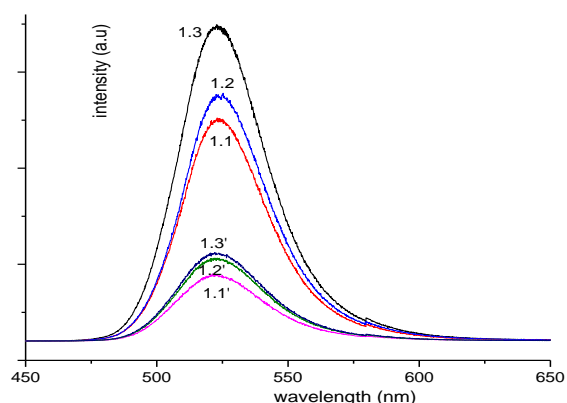
Tổng hợp chất phát quang  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  theo phương pháp kết tủa - tẩm: Để tổng hợp chất phát quang có thành phần  $Zn_{1,98}Mn_{0,02}SiO_4$ , cho dung dịch tác nhân kết tủa gồm 10ml  $Na_2SiO_3$  1M và 9,8 ml  $Na_2CO_3$  1M vào cốc chứa 19,8 ml dung dịch  $Zn(CH_3COO)_2$  1M có khuấy với tốc độ 500 vòng/phút. Tiếp tục khuấy trong 15 phút để làm già kết tủa (hoặc theo thời gian khảo sát). Lọc và rửa sạch kết tủa thu được bằng nước cất. Tẩm kết tủa bằng 0,8 ml dung dịch  $MnSO_4$  0,25M và sấy kết tủa ở 80 °C đến khô, trong quá trình sấy có kết hợp đảo trộn. Nung tiền chất thu được ở 900 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút trong thời gian nung 45 phút. Các mẫu khi thay đổi hàm lượng ion  $Mn^{2+}$  hay nồng độ dung dịch  $Zn^{2+}$  ban đầu được tiến hành tương tự.

## Kết quả và thảo luận

### So sánh độ phát quang của mẫu điều chế theo phương pháp đồng kết tủa và kết tủa tẩm

Bảng 1: Các mẫu điều chế theo phương pháp kết tủa - tẩm và theo phương pháp đồng kết tủa

Mẫu tiền chất	1.1	1.2	1.3	1.1'	1.2'	1.3'
x	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03
Hàm lượng $Mn^{2+}$ , % mol	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
Phương pháp điều chế	Kết tủa - tẩm			Đồng kết tủa		



Hình 1: So sánh độ phát quang của các mẫu điều chế theo phương pháp kết tủa và kết tủa tẩm

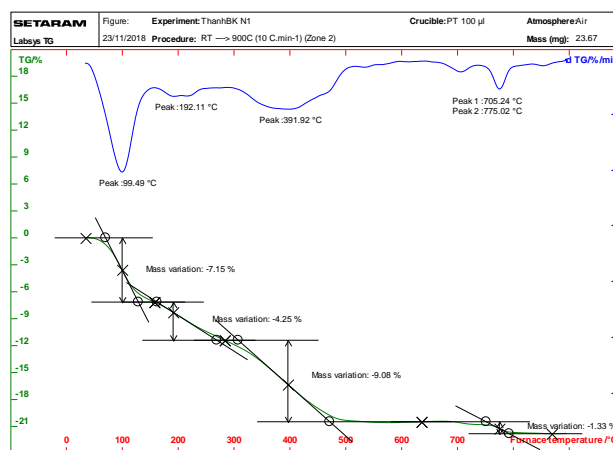
Điều chế ba mẫu tiền chất theo phương pháp kết tủa tẩm như được chỉ ra ở mục 2.2 với x có giá trị lần lượt là 0,01; 0,02 và 0,03 tương ứng với hàm lượng  $Mn^{2+}$  là 0,5 %, 1 % và 1,5 % (% mol so với tổng số mol của  $Zn^{2+}$  và  $Mn^{2+}$ ) và ba mẫu tiền chất tương tự theo phương pháp kết tủa. Các mẫu được điều chế theo phương pháp đồng kết tủa thuần túy được tiến hành hoàn toàn tương tự, chỉ khác là ion  $Mn^{2+}$  được đưa vào dung dịch  $Zn(CH_3COO)_2$  ở giai đoạn kết tủa - bảng 1. Nung các mẫu tiền chất ở 900 °C trong 45 phút. Kết quả cường độ phát quang của các mẫu sau nung được chỉ ra ở hình 1.

Các mẫu tổng hợp được đều có màu trắng, có phổ huỳnh quang tương tự nhau, phát quang màu lục ở  $\lambda_{max} = 525$  nm khi bị kích thích bằng tia UV ở bước sóng 254 nm. Trong phạm vi khảo sát các mẫu được tổng hợp theo phương pháp kết tủa tẩm (1.1 - 1.3) đều cho cường độ phát quang cao hơn các mẫu đồng kết tủa (1.1' - 1.3'). Điều này phù hợp với nhận định đề cập ở mục 1. Ngoài ra theo [23], ion  $Mn^{2+}$  đi vào tiền chất kết tủa dưới dạng  $MnCO_3/Mn(OH)_2$  – các hợp chất kiềm, là dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí khi sấy hoặc nung, và do vậy làm giảm các tâm hoạt hóa  $Mn^{2+}$  nên các mẫu này có độ phát quang giảm.

**Khảo sát sự biến đổi mẫu tiền chất theo nhiệt độ**

Sự biến đổi của mẫu tiền chất 1.2 theo nhiệt độ được chỉ ra ở hình 2. Do hàm lượng  $Mn^{2+}$  nhỏ, (1 % mol so với tổng số mol của các ion kim loại) các biến đổi của mẫu theo nhiệt độ chủ yếu liên quan đến các hợp chất của kẽm. Theo hình 2, hiệu ứng ở 99,49 °C với độ giảm khối lượng 7,15 %, do sự tách nước ẩm của mẫu tiền chất. Hiệu ứng ở 192,11 °C và ở 391,92 °C với độ giảm khối lượng tương ứng là 4,25 và 9,08 %, do có sự tách nước và giải phóng  $CO_2$  của kẽm cacbonat bazơ. Hai hiệu ứng nhỏ ở 705,24 °C và 775,02 °C với độ giảm

khối lượng tổng cộng 1,33 % là do có sự tách nước cấu trúc của gốc silicat. Sau 800 °C, đường phân tích nhiệt TG gần như nằm ngang. Từ kết quả phân tích nhiệt và phù hợp với [20], để tổng hợp chất phát quang, các mẫu tiền chất khảo sát được nung ở nhiệt độ 900 °C trong 45 phút với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút.



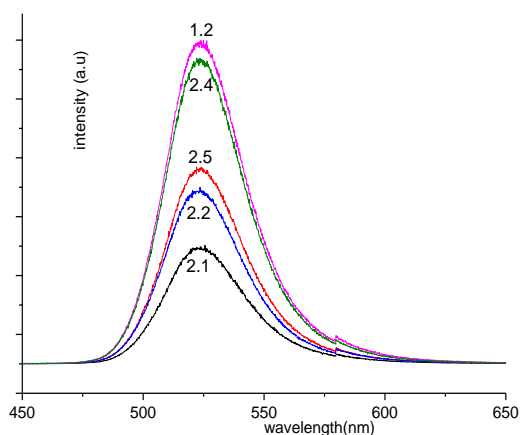
Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt mẫu tiền chất 1.2

**Ảnh hưởng của nồng độ  $Zn^{2+}$  đến độ phát quang của sản phẩm**

Tiến hành tổng hợp các mẫu theo mục 2.2, với x = 0,02 và tác nhân kết tủa là hỗn hợp từ dung dịch  $Na_2CO_3$  1M và  $Na_2SiO_3$  1M, chỉ thay đổi nồng độ dung dịch kẽm axetat từ 0,5 M đến 1,5 M. Các mẫu được chỉ ra ở bảng 2 và cường độ phát quang của các mẫu sau nung được chỉ ra ở hình 3.

Bảng 2: Các mẫu tiền chất theo nồng độ  $Zn^{2+}$

Mẫu	2.1	2.2	1.2	2.4	2.5
Nồng độ $Zn^{2+}$ (M)	0,5	0,75	1	1,25	1,5



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ muối  $Zn^{2+}$  đến độ phát quang

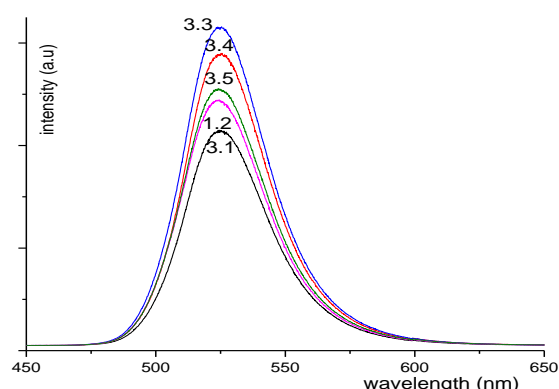
Theo hình 3, độ phát quang của các mẫu tăng khi tăng nồng độ từ 0,5 M đến 1 M, có thể là do đặc tính keo của kết tủa tăng lên theo nồng độ. Độ phát quang giảm khi nồng độ tăng lên 1,25 M; 1,5 M, điều này có lẽ khi nồng độ cao kết tủa tạo thành đặc sít, khó đảo trộn, khó lọc rửa hơn. Kết quả thu được cho thấy mẫu tiền chất 1.2 ứng với nồng độ kẽm sử dụng khi tạo kết tủa là 1 M, sản phẩm sau nung có độ phát quang cao nhất.

### Ảnh hưởng của thời gian làm già kết tủa

Tiến hành tổng hợp các mẫu có thành phần như mẫu 1.2 chỉ thay đổi thời gian làm già kết tủa từ 10 – 30 phút - bảng 3. Các mẫu sau nung có cường độ phát quang chỉ ra ở hình 4.

Bảng 3: Các mẫu tiền chất theo thời gian làm già kết tủa

Mẫu	3.1	1.2	3.3	3.4	3.5
Thời gian làm già, phút	10'	15'	20'	25'	30'



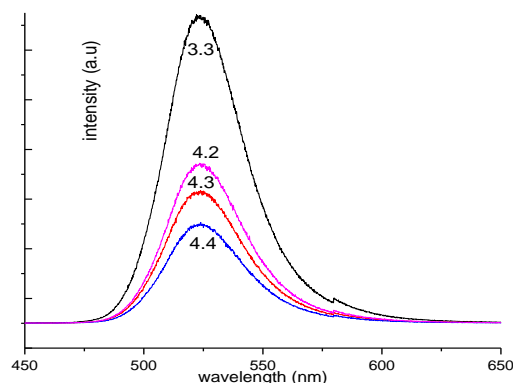
Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian làm già kết tủa đến độ phát quang

Các mẫu đều có phổ huỳnh quang tương tự nhau, phát ra ánh sáng màu xanh lục ở bước sóng  $\lambda_{max} = 525$  nm khi kích thích bởi tia laser 254 nm. Khi tăng thời gian làm già, đặc tính tinh thể của kết tủa tăng, hỗ trợ thuận lợi cho việc tạo thành sản phẩm tinh thể sau nung. Tuy nhiên khi tăng thời gian làm già, đặc tính keo của kết tủa giảm và điều này làm giảm mức độ phân tán khi tắm và bảo vệ ion  $Mn^{2+}$  khi nung. Kết quả cho thấy ở thời gian làm già kết tủa 20 phút, mẫu sau nung có cường độ phát quang cao nhất.

### Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo kết tủa

Tổng hợp các mẫu có thành phần như mẫu 3.3, tiến hành ở nhiệt độ kết tủa 25 °C, 40 °C, 60 °C và 80 °C. Các mẫu được kí hiệu là 4.1 (3.3), 4.2, 4.3 và 4.4 tương

ứng. Cường độ phát quang của các mẫu sau nung được chỉ ra ở hình 5. Kết quả cho thấy mẫu tổng hợp ở nhiệt độ phòng (25 °C) có độ phát quang cao nhất. Như đã đề cập ở trên, đặc tính phát quang giảm ở đây là do khi tăng nhiệt độ kết tủa, đặc tính keo của kết tủa giảm mạnh làm giảm mức độ phân tán và bảo vệ ion  $Mn^{2+}$  khi nung.



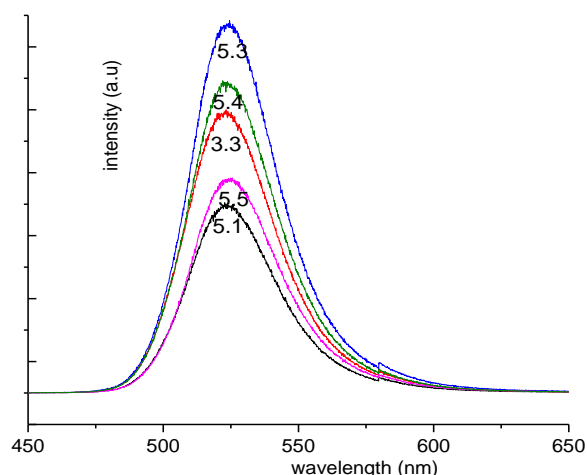
Hình 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo kết tủa đến cường độ phát quang

### Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng $Mn^{2+}$ đến độ phát quang của sản phẩm

Tiến hành tổng hợp các mẫu tương tự mẫu 3.3, thay đổi hàm lượng mangan, với x thay đổi từ 0,01 ÷ 0,05 - bảng 4. Các mẫu sau nung có cường độ phát quang chỉ ra ở hình 6.

Bảng 4: Các mẫu tiền chất theo hàm lượng  $Mn^{2+}$

Mẫu	5.1	3.3	5.3	5.4	5.5
x	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Hàm lượng $Mn^{2+}$ , (% mol)	0,5	1	1,5	2	2,5



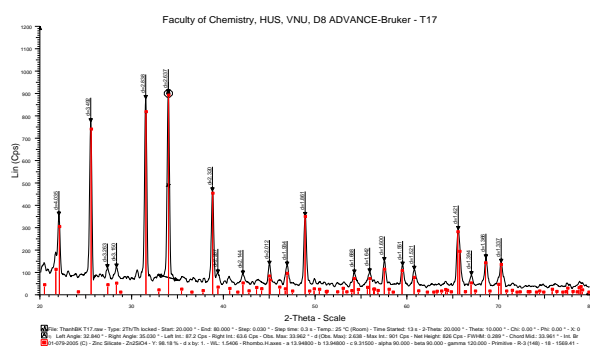
Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng  $Mn^{2+}$  đến độ phát quang

Độ phát quang của các mẫu tăng dần theo x và đạt cực đại ở mẫu có x = 0.03. Mẫu 5.3 có độ phát quang cao nhất. Với các mẫu có hàm lượng mangan cao hơn, cường độ phát quang cực đại giảm đáng kể. Điều này là do hiệu ứng dập tắt kích hoạt khi hàm lượng tâm kích hoạt tăng (activator concentration quenching effect) - các ion kích hoạt không nhận đủ năng lượng kích thích dẫn đến giảm cường độ phát quang [24].

### Xác định một số đặc tính khác của sản phẩm

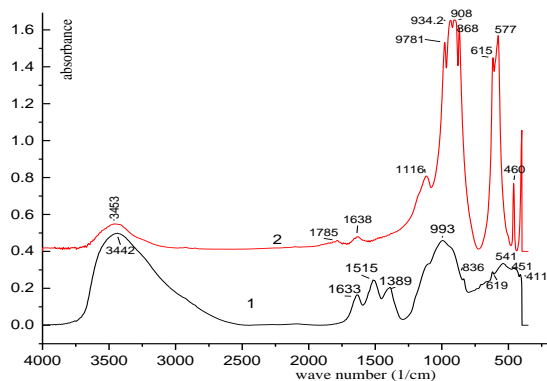
#### Dạng pha và cấu trúc tinh thể

Giản đồ XRD của mẫu 5.3 nung ở 900 °C trong 45 phút có độ phát quang cao nhất được chỉ ra ở hình 7. Theo hình 7, mẫu thu được sau nung tồn tại ở dạng đơn pha  $Zn_2SiO_4$ , có cấu trúc rhombo H với các chỉ số ô mạng cơ sở:  $a = b = 13,94800 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,31500 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Kết quả này cho thấy việc sử dụng phương pháp kết tủa - tắm cho phép tổng hợp chất phát quang kẽm silicat pha tạp mangan đơn pha ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với phương pháp phản ứng pha rắn.



Hình 7: Giản đồ XRD của mẫu 5.3 nung ở 900 °C trong 45 phút

#### Phổ hồng ngoại



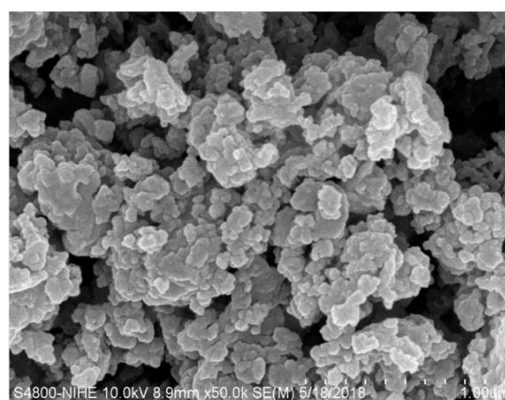
Hình 8: Phổ IR của mẫu tiền chất 5.3 trước nung (1) và sau nung (2)

Phổ hồng ngoại của mẫu 5.3 trước và sau nung ở 900 °C trong 45 phút được chỉ ra ở hình 8.

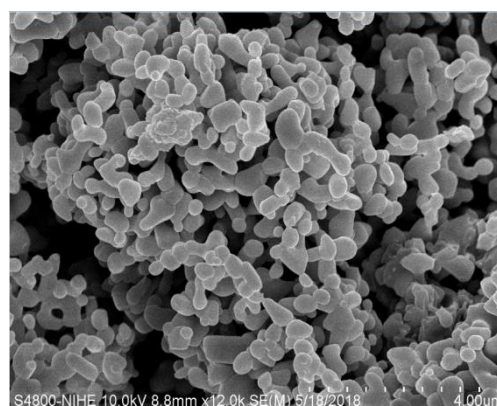
Về đặc điểm phổ hồng ngoại, theo hình 8, ở mẫu tiền chất trước nung, pic lớn trải dài từ 3800 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  với cực đại ở 3442  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động của  $\text{H}_2\text{O}$  trong mẫu. Trong khoảng từ 1800 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , pic ở 1633  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm  $\text{OH}^-$ , và theo [25], các pic ở 1515 và 1389  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $\text{CO}_3^{2-}$ . Trong khoảng 1150 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , các pic rõ ở 993 và 541  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các pic dao động hóa trị và dao động biến dạng của Si-O-Si [25] và vai pic ở 411  $\text{cm}^{-1}$  theo [26] đặc trưng cho Zn-O trong mẫu tiền chất. Ở mẫu tiền chất sau nung, các pic  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  trong mẫu tiền chất không còn do bị phân hủy giải phóng  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  khi nung, các pic trong khoảng 1150 - 400  $\text{cm}^{-1}$  có cường độ tăng lên và xuất hiện các pic mới do tạo thành  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

#### Hình thái và cỡ hạt

Hình thái và cỡ hạt của mẫu tiền chất kết tủa 5.3 trước và sau nung được chỉ ra lần lượt ở hình 9 và 10.



Hình 9: Ảnh SEM của mẫu tiền chất 5.3 trước nung



Hình 10: Ảnh SEM của mẫu tiền chất 5.3 sau nung ở 900 °C trong 45 phút

Theo kết quả ảnh SEM - hình 9, mẫu tiền chất kết tủa bao gồm các hạt tương đối đồng đều với đa số hạt có

cỡ 30 - 60 nm, và do vậy như đã đề cập ở trên, tiền chất kết tủa tạo thành có cỡ hạt nano, có hoạt tính hóa học cao nên dễ tương tác với nhau khi nung tạo sản phẩm và do vậy có thể nung ở nhiệt độ thấp hơn so với phương pháp phản ứng pha rắn.

Với sản phẩm sau nung – hình 10, tinh thể được hình thành có dạng tựa hình cầu, phân bố khá đồng đều với đa số hạt có cỡ từ 0,3 - 0,5  $\mu\text{m}$ .

## Kết luận

Chất phát quang kẽm silicat pha tạp mangan điều chế theo phương pháp kết tủa - tẩm cho độ phát quang cao hơn phương pháp đồng kết tủa truyền thống. Mẫu có đặc tính phát quang cao nhất được tổng hợp ở điều kiện: nồng độ dung dịch  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  là 1M, thời gian làm già kết tủa 20 phút, lọc rửa kết tủa và tẩm  $\text{Mn}^{2+}$  với tỷ lệ 1,5 % mol so với tổng kim loại, sấy ở 80  $^\circ\text{C}$  đến khô rồi nung ở 900  $^\circ\text{C}$  trong 45 phút với tốc độ nâng nhiệt 10  $^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Sản phẩm thu được có thành phần  $\text{Zn}_{1,97}\text{Mn}_{0,03}\text{SiO}_4$  là tinh thể có cấu trúc mặt thoi với cỡ hạt khoảng 0,3 - 0,5  $\mu\text{m}$ , phát ra ánh sáng màu lục với  $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$  khi được kích thích bởi tia laze có bước sóng  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . Việc tạo thành tinh thể  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  đơn pha ở nhiệt độ nung 900  $^\circ\text{C}$  trong 45 phút cho phép giảm được năng lượng cho quá trình nung kết so với phương pháp phản ứng pha rắn.

## Tài liệu tham khảo

1. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., *Prog. Cryst. Growth Charact* 55 (2009), 98–124 <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001>
2. William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, *Practical Applications of Phosphors*, CRC Press, 2006.
3. Nur Alia Sheh Omar, Yap Wing Fen. et al., *Procedia Chemistry* 19 (2016), 21-29 , <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.006>
4. Samigullina, R. F. et al., *Mater. Res. Bull* 87 (2017), 27–33 <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.009>
5. Maia, L. J. Q. et al. *J. Lumin* 170 (2016) 663–670 , <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.056>
6. Norhafizah Mohd, et al. , *Results in Physics* 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.057>
7. Raut, S. K, Dhoble, N. S. & Dhoble, S. J, *J. Lumin* 134 (2013), 325–332 , <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.026>
8. C. Ronda (2008), *Luminescence from Theory to Applications*, Wiley-VCH, Germany
9. M.C Parmar, W. D. Zhuang, K. R. V Murthy, X. W Huang, Y. S. Hu, V. Natarajan, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* 16 (2009), pp.185-187
10. K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim, *Chemical Physics Letters* 636 (2015), 141-145, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.032>
11. Yong-II Kim, Won Bin Im, Kwon-Sang Ryu, Ki-Bok Kim, Yun-Hee Lee, Jeong Soon Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 346-351, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.056>
12. Tae Hwan Cho, Ho Jung Chang, *Ceramics International* 29 (2003), 611–618, [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00208-0)
13. Peter Švančárek, Robert Klement, Dušan Galusek, *Ceramics International* 42 (2016) 16852-16860, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.176>
14. El Ghouli, J. & El Mir, L, *J. Lumin*, 148 (2014), 82–88, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.090>
15. K. A. Petrovykha, A. A. Rempel, V. S. Kortov, and E. A. Buntov, *Inorganic Materials* 51(2) (2015) pp. 152–157, <https://doi.org/10.1134/S0020168515020156>
16. Chandra Babu, B., Rao, B. V., Ravi, M. & Babu, S, *J. Mol. Struct* 2017, 1127 (2017) 6–14., <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.074>
17. G.Q. Xu, H.T. Xu, Z.X. Zheng, Y.C. Wu, *Journal of Luminescence* 130 (2010), pp. 1717–1720, , <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.03.038>
18. Chulsoo Yoon, Shinhoo Kang, *Materials Research Society* 16(4) (2001) pp. 1210-1216, <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0167>
19. Gunter Buxbaum *Industrial inorganic pigment*. Wiley- VCH, 1998, p72-73, 86, 132-133.
20. Trần Văn Dũng, Lê Xuân Thành, Bùi Thị Vân Anh, Tổng hợp chất phát quang kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan theo phương pháp đồng kết tủa sử dụng dung dịch natri silicat có bổ sung ammoniac, *Tạp chí hóa học*, T46, số 2A (2008), tr 31-36
21. C.E.Rivera-Enriquez, *Journal of alloys and compounds* 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266>
22. Dr. Yunus A. Cengel et al. *Thermodynamics: An engineering approach*. McGraw-Hill, 1994, p 97
23. KH Buchel et al. *Industrial Inorganic Chemistry*. Wiley- VCH, 2003, p 284, 286.
24. V. Sivakumar, Arunachalam Lakshmanan, S. Kalpana, R.Sangeetha Rani, R. Satheesh Kumar, M.T. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.048>

- Jose, Journal of Luminescence 132 (2012) 1917-1920, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.007>
25. Ziniut và cộng tác, Phổ hồng ngoại trong công nghệ hóa vô cơ, NXB Hóa học, 1983, p 18, 110-111
- (Tiếng Nga)
26. E.F. Venger, L.Yu. Melnichuk, O.V. Melnichuk, T.V. Semikina, Ukr. J. Phys. 61 (2016) 1053–1060. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.028>