

На правах рукописи



Сергеева Ксения Андреевна

**СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДОПИРОВАННОГО
МАРГАНЦЕМ НИЗКОРАЗМЕРНОГО ВИЛЛЕМИТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

02.00.21 – Химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» Физико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в лаборатории нестехиометрических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Научные руководители: доктор технических наук, профессор
Кортов Всеволод Семенович

доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Ремпель Андрей Андреевич

Официальные оппоненты: **Митрофанов Валентин Яковлевич**,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник
лаборатории статики и кинетики процессов

Красилин Андрей Алексеевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Физико-технический институт им.
А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, научный сотрудник
лаборатории новых неорганических материалов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Защита состоится «02» февраля 2018 г. в 17⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=274131>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Ищенко
Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Теоретическое и экспериментальное изучение низкоразмерных неорганических соединений является важной научной задачей, решение которой достигается совокупным использованием методов физики конденсированного состояния и химии твердого тела. Такой подход позволяет установить взаимосвязь параметров синтеза с химическим и фазовым составом, структурой и динамикой дефектов, что позволяет получать новые материалы с требуемыми оптическими, электрическими, механическими и др. свойствами.

Широкозонные полупроводниковые оксидные соединения, допированные ионами переходных и/или редкоземельных металлов, активно используются в последние десятилетия при создании оптических и люминесцентных приборов различного назначения. При этом область их применения не ограничивается объемными микрокристаллическими материалами, а включает тонкие пленки и многослойные покрытия, состоящие из наночастиц от 1 до 100 нм. Переход из микрокристаллического в наноразмерное состояние приводит к увеличению радиационной стойкости, что позволяет увеличивать плотность возбуждающего пучка и, следовательно, яркость свечения. Кроме того, повышаются эксплуатационные характеристики люминофора, например, адгезия частиц к подложке.

Другое важное направление развития нанотехнологии связано с разработкой композитных структур на основе высокоупорядоченных нанопористых матриц с внедренными в поры частицами люминофора. В этой области существует ряд нерешенных вопросов, таких как установление влияния диаметра пор матрицы, размера и морфологии наночастиц люминофора на оптические свойства нанокомпозита; существует проблема гомогенного и полного заполнения пространства в порах.

Современная техника предъявляет повышенные требования к эксплуатационным характеристикам люминофоров, что обуславливает существенный интерес к разработке новых и усовершенствованию известных методик синтеза. Большое значение имеют монодисперсность по размерам, гомогенность и монофазность, морфология наночастиц, низкая склонность к агрегации. Методы синтеза условно делятся на две фундаментальные категории – «сверху-вниз» (преимущественно, физические) и «снизу-

вверх» (в основном, химические). Суть первых заключается в уменьшении размера частиц исходного крупнокристаллического материала до наномасштабов с использованием специального оборудования: литография, высокоэнергетический размол и др. В ходе процесса «снизу-вверх» наночастицы получают путем роста из атомов, молекул или ионов в растворе или расплаве. Следует подчеркнуть, что обе технологии не конкурируют, а дополняют друг друга, существенно расширяя диапазон структур, свойств и практических приложений.

Виллемит, активированный марганцем, или $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, является одним из ярких представителей оксидных люминофоров. Ионы марганца, встраиваясь в кристаллическую решетку ортосиликата, образуют твердый раствор замещения, что приводит к изменению оптических и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств материала. Поскольку, как и все оксидные соединения, виллемит имеет широкую запрещенную зону (5,0-6,2 эВ), при возбуждении квантами ультрафиолетового (УФ) диапазона определяющую роль играет внутрицентровое поглощение и излучение фотонов в $3d$ -электронной оболочке ионов Mn^{2+} . К настоящему времени остаются непонятыми вопросы передачи энергии в $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при межзонном возбуждении, а также конкуренции межзонного и внутрицентрового каналов релаксации, установление природы собственных дефектов матрицы и их взаимодействие с примесными центрами. Влияние наносостояния и концентрации активатора на спектрально-кинетические и эксплуатационные характеристики люминофора исследовано не в полной мере.

Актуальность получения новых функциональных наноматериалов и экспериментальных данных о влиянии наносостояния на оптические и люминесцентные свойства низкоразмерных оксидных соединений определила направление данного диссертационного исследования.

Степень разработанности темы исследования. Виллемит более 50 лет остается объектом интенсивных научных исследований. На сегодняшний день известно более 200 научных работ, посвященных исследованию структуры и люминесцентных свойств данного соединения. В прошлом столетии большое внимание уделялось изучению механизма свечения и повышению эффективности люминесценции крупнокристаллического виллемита. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, до сих пор неясными остаются механизмы взаимодействия внутрицентрового

и зонного каналов излучательной рекомбинации. В последние десятилетия наблюдается ориентация на разработку способов получения наноструктурного виллемита и установления влияния низкоразмерного состояния на спектрально-кинетические параметры люминесценции и эксплуатационные характеристики материала. Количество публикаций в данном направлении крайне ограничено. Важно установить влияние развитой поверхности и роль дефектов в наночастицах на фотолюминесцентные свойства материала.

Целью диссертационной работы является комплексный анализ спектрально-кинетических параметров фотолюминесценции $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в зависимости от выбранной методики синтеза, кристалличности структуры, размера частиц и концентрации активатора Mn^{2+} .

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Используя современные методы синтеза наноматериалов, получить образцы $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в виде нанопорошков, пленок, пористых структур и керамики с кристаллической структурой $\alpha-Zn_2SiO_4$, монофазным составом, размером частиц меньше 100 нм и концентраций активатора в диапазоне от 0,1 до 5 ат. %.

2. Провести аттестацию образцов по кристаллической структуре, размерам частиц и морфологии, установить степень влияния условий синтеза на указанные параметры.

3. Изучить и проанализировать спектральный состав и кинетические характеристики ФЛ виллемита при возбуждении фотонами с энергией в диапазоне от 3,5 до 20 эВ, определить концентрационный порог тушения ФЛ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

4. Обосновать механизм передачи энергии возбуждения к центрам свечения (ионам Mn^{2+}), установить роль дефектов структуры, зависимость свойств ФЛ от выбранной методики синтеза.

Научная новизна заключается в применении разносторонних подходов к синтезу наноразмерного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ и получении новых сведений о люминесцентных свойствах наноматериала.

1. Впервые найдены оптимальные условия получения наноразмерного виллемита методом высокоэнергетического размола, установлены зависимости размера и объемной доли наночастиц от продолжительности размола.

2. Впервые, используя золь-гель технологию, получен нанокompозит $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в матрице пористого анодного оксида алюминия, в котором наночастицы ксерогеля распределены по всему объему вглубь пор.

3. Установлено, что в случае реализации межзонного канала возбуждения ФЛ, существенную роль играет перенос носителей заряда от дефектов ортосиликатной матрицы (преимущественно кислородных вакансий) к ионам активатора Mn^{2+} , что приводит к значительному увеличению времени затухания ФЛ по сравнению с прямым возбуждением внутрицентровых $d-d$ электронных переходов в Mn^{2+} .

4. Показано, что неэкспоненциальный вид кривых затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении 5,0 эВ в нанопорошках, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ обусловлен взаимодействием ближайших ионов Mn^{2+} . Обнаружено ускорение кинетики затухания ФЛ в указанной полосе в диапазоне до 40 нс для наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, локализованных в порах ПАОА.

5. Установлено, что величина абсолютного квантового выхода ФЛ в полосе 2,34 эВ при возбуждении 5,0 эВ для нанопорошков виллемита, полученных золь-гель методом, зависит от концентрации ионов активатора и изменяется от 50 до 3% с увеличением содержания Mn^{2+} от 0,1 до 5 ат.%, при этом концентрационный порог тушения ФЛ составляет 1 ат.%.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Частицы наименьшего размера формируются в результате дезинтеграции микрокристаллического порошка путем высокоэнергетического размола, а золь-гель технология обеспечивает наилучшую степень кристалличности виллемита.

2. В виллемите, полученном методом высокоэнергетического размола, деградация фотолюминесценции в полосе 2,35 эВ обусловлена уменьшением количества люминесцирующих центров вследствие аморфизации структуры. Увеличение времени затухания свечения от 13 до 35 мс вызвано захватом носителей заряда дефектами, создаваемыми размолом.

3. Увеличение концентрации марганца от 0,1 до 5 ат.% в нанопорошках $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученных золь-гель методом, приводит к уменьшению квантового выхода фотолюминесценции в полосе $2,36 \pm 0,02$ эВ, неэкспоненциальному виду

кинетики и уменьшению времени затухания свечения от 100 до 1 мс вследствие обменного взаимодействия между близкорасположенными ионами марганца.

4. Локализация наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах анодного оксида алюминия, приводит к смещению максимума полосы ФЛ и ускорению кинетики затухания фотолюминесценции в полосе 2,4 эВ на шесть порядков по сравнению с объемным материалом вследствие безызлучательной рекомбинации на интерфейсах наночастица $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ /пора.

Теоретическая и практическая значимость работы. Диссертационная работа вносит вклад в понимание физико-химических процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства наноразмерных оксидных соединений. Результаты, полученные в ходе работы, расширяют представления о закономерностях «структура-свойства», что обеспечивает их научную значимость. Определенные экспериментально параметры синтеза наноразмерного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, обладающего высокой стабильностью и узкой дисперсией частиц по размерам, и исследования его спектральных свойств представляют практическую ценность при разработке современных люминесцентных приборов и устройств оптоэлектроники и т.д.

Методология и методы исследования. Объектом изучения в данной работе являлся низкоразмерный ортосиликат цинка, активированный марганцем, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Для получения виллемита применялись фундаментально разные подходы – высокоэнергетический размол («сверху-вниз») и золь-гель метод («снизу-вверх»). Структурная аттестация образцов проводилась с помощью апробированных методик химии твердого тела: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, термогравиметрия и др. Для исследования оптических и люминесцентных свойств $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ использовался комплекс экспериментальных методик оптической, УФ- и ВУФ-спектроскопии.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были проведены совместно с научными руководителями – профессором В.С. Коротым и профессором А.А. Ремпелем. Синтез образцов методами высокоэнергетического размола, золь-гель и твердофазным спеканием, был выполнен лично или при непосредственном участии автора на базе лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН, лаборатории высокотемпературного синтеза кафедры ФМПК УрФУ, и во время

научной стажировки на кафедре микро- и нанофотоники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Белоруссия). Структурная и фазовая аттестация образцов, расчет размера частиц, а также оптическая и люминесцентная спектроскопия были выполнены лично автором. Спектры фотолюминесценции наноразмерной керамики виллемита при возбуждении синхротронным излучением (СИ) были измерены д.ф.-м.н., профессором В.А. Пустоваровым на станции SUPERLUMI в лаборатории HASYLAB (DESY, г. Гамбург, Германия). Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных докладов и публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений диссертации принадлежат автору.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных методик синтеза наноматериалов, аттестованного оборудования для структурных и спектроскопических исследований, применением лицензионных компьютерных программ для статистической обработки данных, а также согласованностью с экспериментальными и теоретическими данными, полученными ранее и представленными в литературе.

Соответствие паспортам научных специальностей. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» в пунктах: 1) теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений и диэлектриков в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; 3) изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, и т.д.); 4) теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 «Химия твердого тела» в пунктах: 1) разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 5) изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 8) изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних

воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: 4th Russian-German Travelling Seminar “Synchrotron Radiation for Physics and Chemistry of Nanomaterials” (Berlin, Hamburg, Grenoble, 2012); 3rd International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials (Томск, 2012); Всероссийская молодежная конференция «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012); VIII Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2013); 12-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2013); 5th Russian-German Travelling Seminar “Physics and Chemistry of Nanomaterials” (Екатеринбург, Москва, Санкт-Петербург, 2014); International Congress on energy Fluxes and Radiation Effects – EFRE-2014 (Томск, 2014); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2015).

Публикации. Основным материалом по теме диссертации опубликован в 13 научных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 145 страниц, включая 65 рисунков и 6 таблиц, список цитируемой литературы из 146 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и поставлены задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, приведены защищаемые положения, личный вклад автора и структура диссертации.

Первая глава «Свойства низкоразмерных люминофоров и способы их получения» посвящена краткому обзору литературных данных. Известны три структурных модификации виллемита. Наиболее термодинамически стабильной является α -Zn₂SiO₄, пространственная группа $R\bar{3}m$ с параметрами гексагональной

дважды центрированной ячейки $a = 13,948 \text{ \AA}$, $c = 9,315 \text{ \AA}$ [1]. Температура фазового перехода составляет от 1000 до 1200 °С в зависимости от способа получения. Вследствие изовалентности ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} и схожести их радиусов, ионы марганца в решетке виллемита занимают две неэквивалентные позиции ионов цинка, образуя твердый раствор замещения. Ширина запрещенной зоны (ЗЗ) виллемита равна 5,0-6,2 эВ. Согласно диаграмме Танабэ-Сугано в тетраэдрическом кристаллическом поле терм возбужденного состояния (4G) $3d^5$ электронной оболочки Mn^{2+} расщепляется на четыре подуровня, при этом подуровень 4T_1 (4G) оказывается нижним. Основной уровень 6A_1 (6S) реагирует на изменение кристаллического поля слабо [2]. При возбуждении фотонами в диапазоне 3,5-5,0 эВ виллемит $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ проявляет ФЛ с максимумом около 2,36 эВ (525 нм), которая соответствует запрещенному по спину электронному переходу 4T_1 (4G) \rightarrow 6A_1 (6S). Время затухания свечения, как правило, составляет около 15 миллисекунд [3].

Отмечается, что наноразмерный $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ характеризуется более низкой кристаллическостью и большим количеством дефектных состояний, чем микрокристаллический материал. Точечные дефекты, выходящие на границы наночастиц при их формировании, принимают участие в процессах безызлучательной релаксации электронных возбуждений. С одной стороны, это позволяет на порядок уменьшить время затухания ФЛ, что важно для практического применения. Наряду с этим, необходимо учитывать сопутствующее понижение интенсивности ФЛ вследствие конкуренции излучательного и безызлучательного каналов релаксации.

На основе анализа литературных данных сделаны выводы о современном состоянии исследований наноразмерного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, указаны нерешенные к настоящему времени научные проблемы, на основании чего сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй** главе «Образцы и экспериментальные методики» приведена классификация объектов исследования: нанопорошки виллемита, полученные *методом высокоэнергетического размола*; виллемит, синтезированный по *золь-гель методике*; нанопорошковые компакты $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ и наночастицы $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, внедренные в пористый анодный оксид алюминия (ПАОА); ультрадисперсная керамика $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, полученная *твердофазным спеканием нанопорошков-прекурсоров*.

Для определения параметров кристаллической решетки и размера наночастиц (диаметр областей когерентного рассеяния (ОКР)) в образцах виллемита использовался метод рентгеновской дифракции, морфология наночастиц исследована с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Фактическая концентрация марганца в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ контролировалась методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Люминесцентные свойства наноразмерного виллемита исследованы с помощью времяинтегрированной и времяразрешенной фотолюминесцентной спектроскопии, а также ВУФ-спектроскопии. Абсолютный квантовый выход (АКВ) ФЛ виллемита был определен как отношение количества испущенных фотонов к поглощенным, т.е. отношение интегральной интенсивности ФЛ к интегральной интенсивности возбуждения ФЛ с учетом поправки на излучение и поглощение интегрирующей сферы.

Воспроизводимость применяемых в диссертационной работе методик синтеза и аттестации была апробирована на примере простых оксидов Al_2O_3 , TiO_y и ZrO_2 .

В **третьей главе** «Получение образцов низкоразмерного виллемита и исследование их структуры» описаны способы получения $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ и его аттестации по кристаллической структуре, размерам и морфологии наночастиц.

Получение образцов. Дезинтеграция микрокристаллического порошка $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ с размером частиц $\sim 2,5$ мкм методом высокоэнергетического размолла проводилась в шаровой планетарной мельнице. Длительность процесса составляла от 15 до 240 минут. С целью релаксации напряжений, вызванных размоллом, и удаления части адсорбатов порошки, размалывавшиеся более 60 минут, подвергались отжигу на воздухе в течение 2 ч при температуре 300 °С. Согласно результатам масс-спектрометрии, концентрация марганца в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ после высокоэнергетического размолла не изменяется и равна 0,35 ат. %.

В качестве прекурсоров для синтеза нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ золь-гель методом использовались неорганические соли металлов и тетраэтилортосиликат как источник кремния. Концентрация активатора Mn^{2+} варьировалась от 0 до 5 ат. %. Анализ методом масс-спектрометрии показал, что фактическая концентрация Mn^{2+} в допированных порошках соответствует заданной изначально в пределах ошибки измерения, кроме того, следовое содержание марганца ($\sim 0,005$ ат. %) наблюдается в

недопированном Zn_2SiO_4 . При формировании пористых композитных структур $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ (Mn^{2+} 0,5 и 1 ат.%) учитывалась вязкость зольей. Средний диаметр цилиндрических пор в ПАОА составил 200 нм, а их высота – 2,5 мкм. Нанесение золя $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в поры анодного оксида алюминия производилось методом центрифугирования (spin-coating). Для формирования кристаллической модификации $\alpha-Zn_2SiO_4$ образцы подвергали отжигу на воздухе при температуре 1000 °С в течение 30 мин (композиты) и 5 ч (нанопорошки).

Образцы ультрадисперсных керамик Zn_2SiO_4 и $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (1 ат.%) были изготовлены методом твердофазного спекания с использованием коммерческих нанопорошков SiO_2 и ZnO со средним размером наночастиц 60 ± 10 нм. Нанопорошки подвергались импульсному магнитному прессованию для формирования матрицы. Активатор люминесценции Mn^{2+} вводился путем пропитки компактов в растворе нитрата марганца, который заполнял поры матрицы. Далее следовало спекание компактов на воздухе при температуре 1200 °С в течение 1 часа. Плотность полученной керамики равна $2,88 \text{ г/см}^3$, что существенно ниже теоретического значения и свидетельствует о ее высокой пористости.

Исследование кристаллической структуры, морфологии и расчет размера наночастиц. Установлено, что в процессе высокоэнергетического размола образование частиц размером менее 100 нм происходит уже после 15 минут, однако в таких образцах еще велико содержание частиц исходной микрокристаллической фракции (рисунок 1). Количество мелких частиц быстро растет с увеличением продолжительности размола, и уже после 120 минут в порошке не удастся обнаружить крупные частицы. Средний размер ОКР мелкой фракции в нанопорошках варьируется от 65 до 30 нм после размола длительностью от 15 до 240 минут, соответственно. Экспериментальные данные по размеру и количеству наночастиц виллемита от продолжительности дезинтеграции хорошо аппроксимируются формулами, предложенными ранее для порошков оксида титана разных стехиометрических составов [4]. По результатам РЭМ отмечается склонность наночастиц к агломерации в более крупные комплексы до 400 нм. Установлено, что тип кристаллической структуры виллемита после высокоэнергетического размола сохраняется. С увеличением длительности размола понижается степень кристалличности (до 60 %) и повышаются

микродеформации решетки (до 1 %). При этом период кристаллической решетки $a = 13,945 \text{ \AA}$ изменяется незначительно, а $c = 9,313 \text{ \AA}$ уменьшается.

Нанопорошки виллемита, синтезированные золь-гель методом, характеризуются высокой степенью кристалличности и гомогенным распределением ионов Mn^{2+} в решетке Zn_2SiO_4 во всем заданном диапазоне концентраций. Анализ кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показал, что формирование $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ происходит в два этапа (рисунок 2): **I** – разложение и испарение органических компонентов и воды (ниже $300 \text{ }^\circ\text{C}$); экзотермический пик при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается вследствие кристаллизации оксида цинка. Одновременно происходит потеря массы до 50 %. **II** – Кристаллизация оставшейся аморфной фазы и рекристаллизация ZnO в структуру $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Большая ширина экзотермического пика в диапазоне $600\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ указывает на невысокую скорость процесса. Данные ТГ хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа и свидетельствуют о том, что образование сетки Zn-O-Si в золе позволяет снизить температуру кристаллизации $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ на $400 \text{ }^\circ\text{C}$. С увеличением содержания марганца линейно возрастает диаметр ОКР от 60 до 100 нм. Периоды кристаллической решетки изменяются нелинейно (минимальные значения при 1 ат.% марганца) вследствие перераспределения ионов марганца между двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями

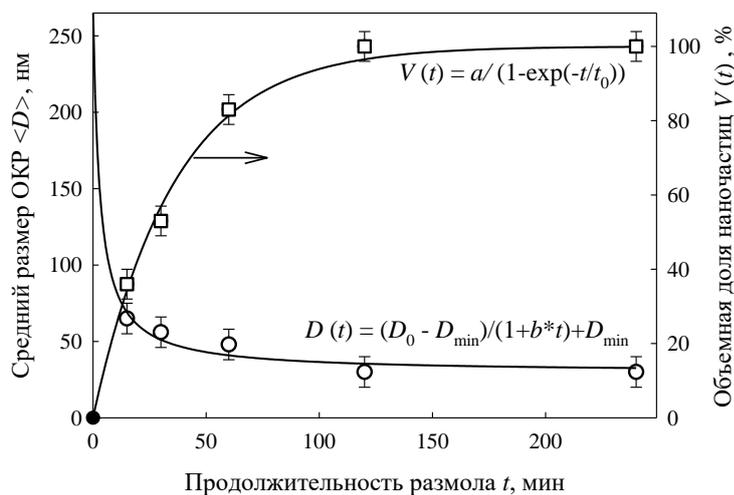


Рисунок 1 – Зависимость среднего размера ОКР и объемной доли наночастиц $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ от продолжительности размола.

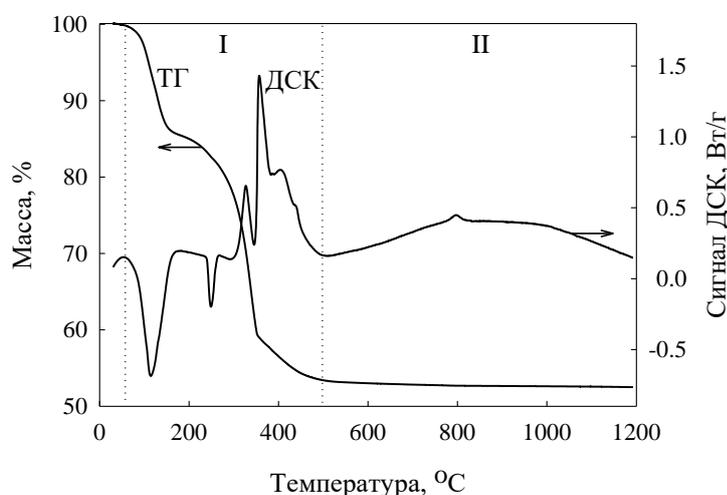


Рисунок 2 – Фазовые и структурные превращения в процессе золь-гель перехода

Mn/Zn1 и Mn/Zn2. Величина микродеформаций решетки увеличивается от 0,01 % до 0,04 % при содержании Mn²⁺ от 0 до 5 ат.%, соответственно.

Методом энерго-дисперсионного анализа показано, что содержание цинка и кремния в нанокompозитах Zn₂SiO₄:Mn²⁺@ПАОА постепенно уменьшается по направлению к дну пористой матрицы (рисунок 3). В средней области наблюдается отличное от стехиометрического (2:1) соотношение Zn к Si. Данный факт обусловлен тем, что высокое ускоряющее напряжение РЭМ (10 кВ) и небольшая плотность материала (2,88 г/см³) способствовали глубокому проникновению электронного пучка в образец (свыше 1 мкм) и накоплению сигнала из слоев, прилегающих к кремниевой подложке, на которой сформирован ПАОА. Таким образом, основная доля наночастиц внедренного люминофора располагается в верхней и средней части пор оксида алюминия. В основном объеме пор (около 80 %) наночастицы распределены равномерно, и их количество уменьшается в направлении к дну пор. Средний размер ОКР в Zn₂SiO₄:Mn²⁺ равен 30 нм.

Установлено, что средний размер ОКР в ультрадисперсной керамике Zn₂SiO₄:Mn²⁺ (рисунок 4), несмотря на

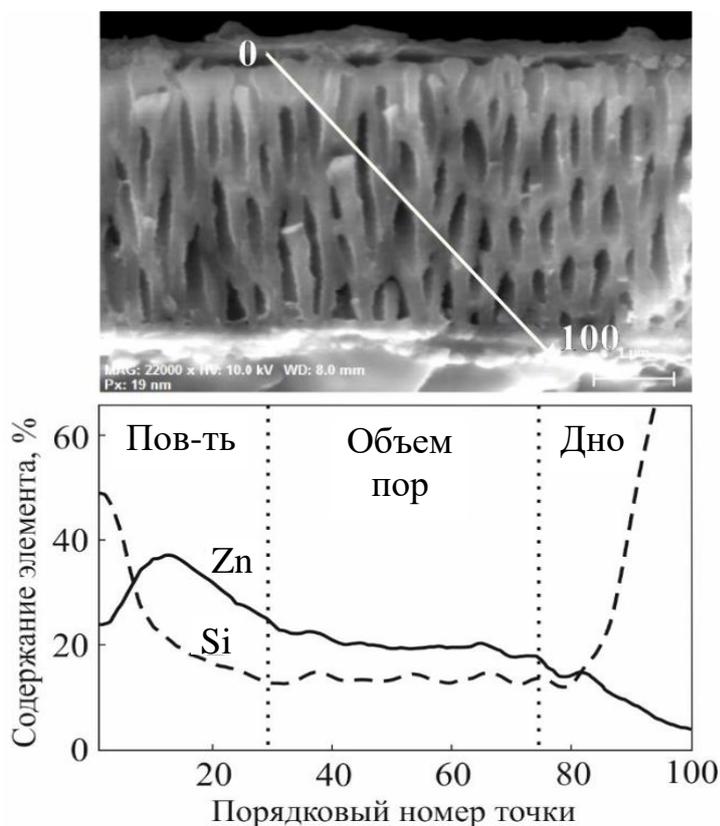


Рисунок 3 – РЭМ поперечного среза пористой наноструктуры и кривые распределения Zn и Si вдоль каналов пор в Zn₂SiO₄:Mn²⁺@ПАОА. На РЭМ-изображении белой стрелкой обозначено направление от нулевой до сотой точки, в каждой из которых определялось содержание элементов.

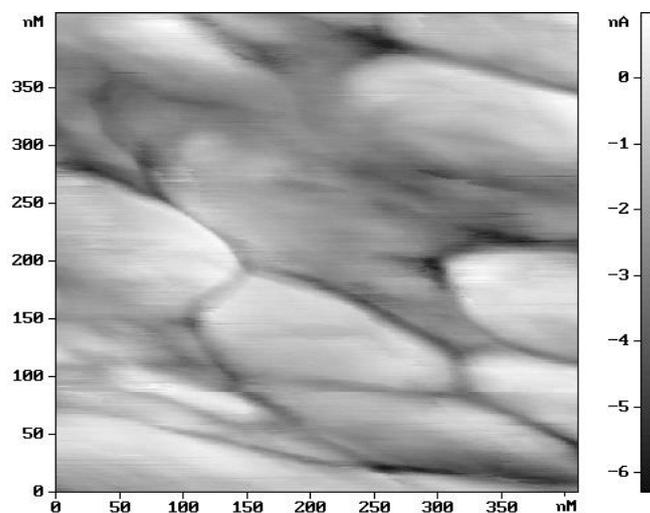


Рисунок 4 – АСМ изображение излома керамики Zn₂SiO₄:Mn²⁺ в режиме фазового контраста

высокую температуру синтеза (до 1200 °С), не превышает 120 нм. Величина микродеформаций решетки составляет 0,01 %.

В четвертой главе «Экспериментальное исследование фотолюминесценции наноструктурного виллемита» показано, что во всех образцах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при возбуждении в УФ- и ВУФ-диапазоне наблюдается единственная интенсивная полоса ФЛ с максимумом при $2,36 \pm 0,05$ эВ в зависимости от метода получения. Указанная полоса свечения имеет значительную ширину вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия.

В нанопорошках $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученных методом высокоэнергетического размола, обнаружено существенное затухание и уширение указанной полосы ФЛ с увеличением длительности размола (рисунок 5). Поскольку нанопорошки виллемита характеризуются достаточно высокой величиной микродеформации кристаллической решетки (~0,7-1%) , можно полагать, что наряду с уменьшением размера частиц происходит увеличение концентрации дефектов как в объеме, так и вблизи поверхности наночастиц. Таким образом, в результате структурного разупорядочения количество люминесцирующих центров сокращается, и повышается вероятность безызлучательной миграции носителей заряда по поверхностным дислокационным дефектам, вызванным размолом.

Установлено, что уменьшение интенсивности свечения дезинтегрированного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ сопровождается увеличением времени затухания ФЛ от 13 до 35 мс (рисунок 5, вставка). Длительное послесвечение нанопорошков виллемита объясняется безызлучательным переносом электронов от мелких ловушек к ионам активатора. Известно, что при температуре 300 К преобладающим механизмом переноса носителей заряда является туннелирование [5]. Неэкспоненциальный вид кривой затухания ФЛ в

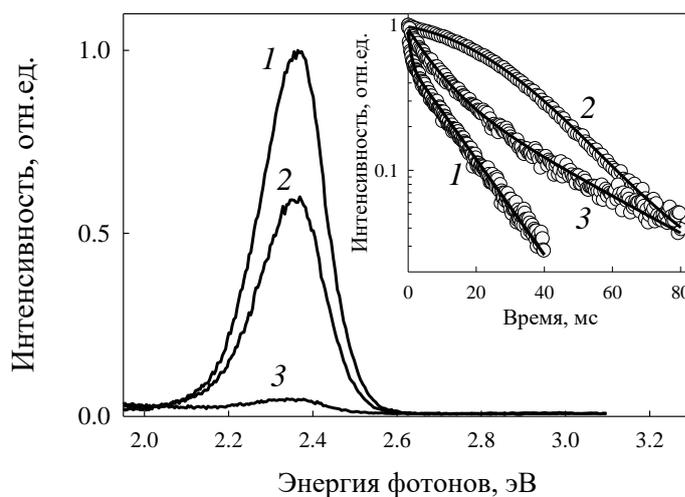


Рисунок 5 – Спектры ФЛ микрокристаллического (1) $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ и нанопорошков, полученных в ходе размола 15 (2) и 240 (3) минут. На вставке показана кинетика затухания ФЛ в полосе 2,35 эВ

порошках, размолотых в течение 15 минут является следствием дисперсии по размерам частиц.

Оптическая ширина запрещенной зоны в Zn_2SiO_4 равна 5,6 эВ, в нанопорошках $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ с увеличением концентрации марганца 33 уменьшается от 4,2 эВ (0,5) до 4,0 эВ (5 ат.% Mn^{2+}). Установлено, что спектрально-кинетические свойства ФЛ нанопорошков, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ имеют схожие особенности. В зависимости от энергии возбуждающих квантов возможна реализация нескольких каналов возбуждения ФЛ (рисунок 6). При $E_{возб} \geq 3,2$ эВ наблюдается внутрицентровая $d-d$ -рекомбинация в ионах активатора Mn^{2+} (электронные переходы ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_2$). При $E_{возб} \geq 4,8$ эВ основным процессом является ионизация Mn^{2+} и перенос электронов в зону проводимости Zn_2SiO_4 с последующей безызлучательной релаксацией на нижний возбужденный уровень 4T_1 и далее излучательно на основной уровень 6A_1 в Mn^{2+} . Спектры ФЛ нанопорошков при межзонном возбуждении содержат одну полосу ФЛ с максимумом около 2,36 эВ. При внутрицентровом возбуждении структура полосы свечения не изменяется.

Увеличение интенсивности ФЛ при повышении содержания активатора связано с возрастанием количества люминесцирующих центров – изолированных ионов Mn^{2+} (рисунок 7). Концентрационный порог тушения ФЛ

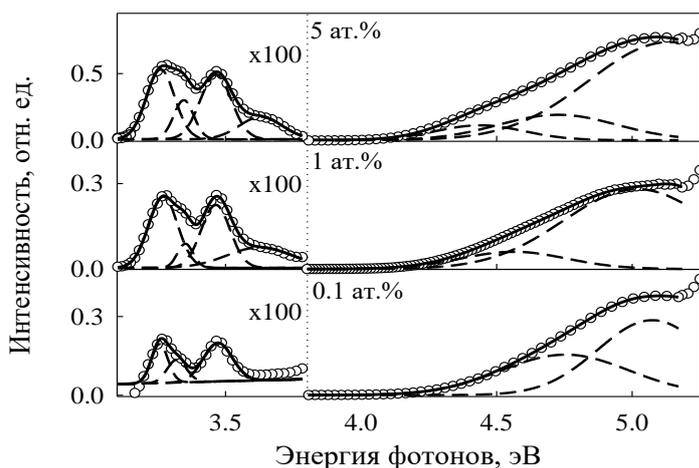


Рисунок 6 – Спектры возбуждения ФЛ в полосе 2,36 эВ нанопорошков виллемита с различной концентрацией марганца. Сплошная линия – результирующая кривая, пунктирные линии – ее компоненты.

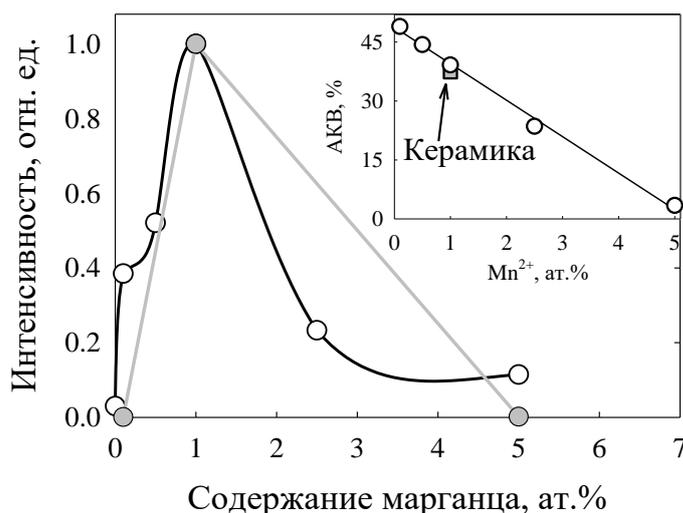


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации Mn^{2+} при межзонном (5,0 эВ) и внутрицентровом (3,5 эВ) возбуждении в нанопорошках виллемита, полученных золь-гель методом. На вставке показан АКВ в максимуме полосы ФЛ.

составляет 1 ат.%, как при межзонном, так и при внутрицентровом возбуждении. При содержании марганца выше 1 ат.% происходит образование пар Mn-Mn, и увеличивается вероятность безызлучательной рекомбинации носителей заряда вследствие обменного взаимодействия между парами [6]. Увеличение поглощения фотонов и одновременное уменьшение вероятности излучательной рекомбинации электронов с ростом концентрации марганца обуславливает линейный спад абсолютного квантового выхода ФЛ в полосе 2,36 эВ (рисунок 7, вставка).

При реализации внутрицентрового канала возбуждения ФЛ (3,5 эВ) в $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ кривые затухания свечения в полосе 2,36 эВ имеют вид двойной экспоненты и время затухания от 10 до 0,5 мс с увеличением концентрации марганца (рисунок 8).

При возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ кинетика затухания ФЛ в указанной полосе усложняется во всех образцах, кроме Zn_2SiO_4 . Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась суперпозиция функций Кольрауша («сжатая экспонента») и экспоненты: $I(t) = I_1 \exp[-(t/t_1)^\beta] + I_2 \exp[-t/t_2]$, где быстрый t_1 и медленный t_2 компоненты – это времена затухания ФЛ близкорасположенных и изолированных ионов Mn^{2+} , соответственно; β – показатель неэкспоненциальности. Ускорение времени затухания ФЛ от 100 до 1 мс с повышением концентрации марганца вызвано частичным снятием запрета на электронный переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ вследствие обменного взаимодействия между парами Mn-Mn. Участок

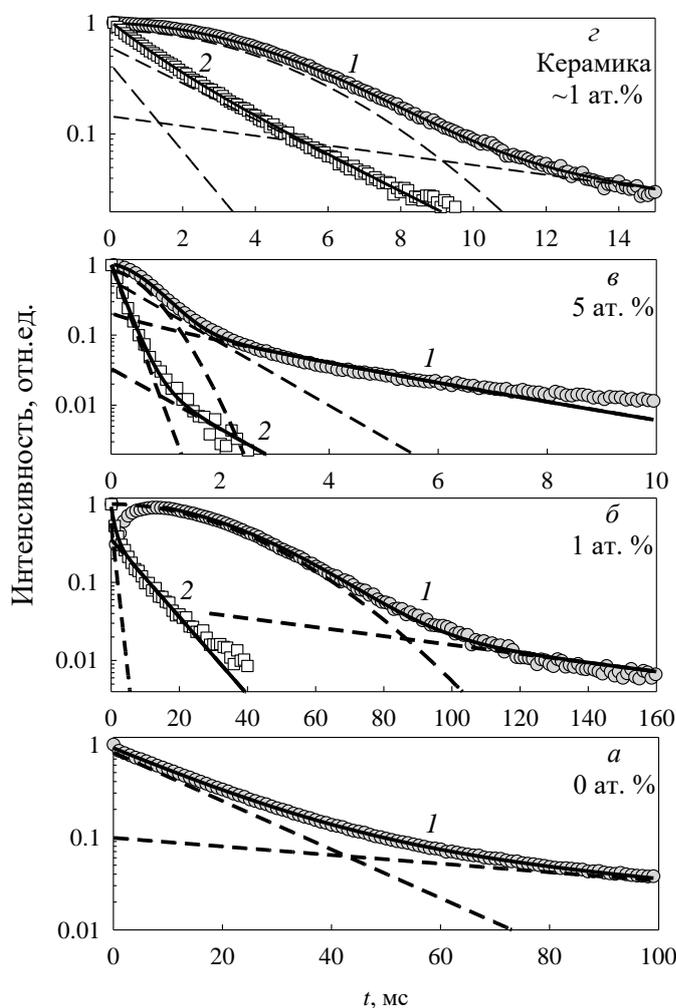


Рисунок 8 – Кинетика затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении 5,0 (1) и 3,5 эВ (2) нанопорошков виллемита с концентрацией Mn^{2+} 0 а), 1 (б) и 5 ат.% (в); керамика (г). Сплошные и пунктирные линии – результирующая кривая и ее компоненты.

разгорания ФЛ (~2 мс) и большое время рекомбинации при межзонном возбуждении, наблюдаемые только при $T=300\text{K}$, указывают на захват электронов на собственных дефектах ортосиликатной матрицы (мелких ловушках). Дисперсия по временам затухания ФЛ в результате высокой вероятности безызлучательного переноса носителей заряда от дефектов к ионам активатора обуславливает сложный вид кривых.

На наличие в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ дефектных состояний указывает и структура спектра возбуждения вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения, полученного при синхротронном возбуждении в ВУФ-диапазоне (рисунок 9). В диапазоне до 8 эВ обнаруживаются полосы при 5,8 и 6,3 эВ, которые согласуются с энергиями возбуждения объемных и локализованных на поверхности кислородных вакансий. Выше 7 эВ

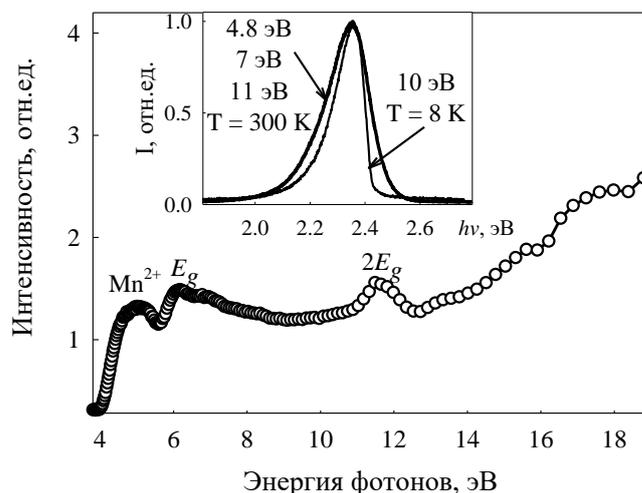


Рисунок 9 – Спектр возбуждения ФЛ в полосе 2,34 эВ ультрадисперсной керамики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($T = 300\text{ K}$) в ВУФ-диапазоне. На вставке времяинтегрированные спектры ФЛ в зависимости от энергии возбуждения.

происходит возбуждение SiO_4 -групп и перенос электронов из глубины валентной зоны с $3d$ -уровней Zn в зону проводимости. В области прозрачности наблюдается широкая полоса возбуждения двухвалентного марганца, структура которой схожа с представленной ранее (рисунок 6). Структура и ширина нормированных спектров люминесценции ультрадисперсной керамики виллемита при энергии возбуждающих квантов в диапазоне 4,8-13,2 эВ полностью совпадают (рисунок 9, вставка). Спектр ФЛ при низких температурах сужен, однако тонкая структура не проявляется.

Локализация наночастиц ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в порах оксида алюминия приводит к возникновению свойств ФЛ, отличных от объемного виллемита. При межзонном возбуждении происходит смещение положения максимума ФЛ выше по шкале энергий и уменьшение времени затухания ФЛ в полосе 2,4 эВ до 36 нс (рисунок 10). Уменьшение размера частиц виллемита, внедренных в ПАОА, до 30 нм (против 80 нм в массивных нанопорошках), не приводит к изменению ширины ЗЗ,

которая составляет 4,2 и 4,1 эВ при содержании марганца 0,5 и 1 ат.%, соответственно. Это позволяет утверждать, что наблюдаемые изменения в спектре и кинетике ФЛ определяются не квантово-размерными эффектами, а взаимодействием $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ с матрицей ПАОА. В частности, рассеяние энергии возбуждения происходит на интерфейсах наночастицы виллемита/внутренняя поверхность

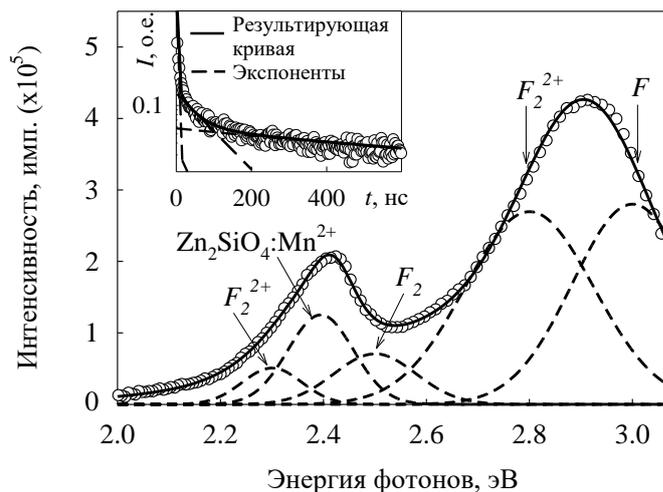


Рисунок 10 – Спектр ФЛ при энергии возбуждения 5,0 эВ нанокompозита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ (Mn^{2+} 0,5 ат.%). На вставке кинетика затухания ФЛ в полосе 2,4 эВ.

пор оксида алюминия [7]. Сдвиг полосы ФЛ на 0,1 эВ вызван понижением симметрии кристаллического поля при уменьшении размера наночастиц. Важно отметить, что полоса ФЛ при 2,4 эВ не является доминирующей, и большая часть энергии фотонов расходуется на возбуждение F - и F_2^{2+} -центров – кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии в оксиде алюминия. Концентрация указанных дефектов может быть снижена за счет варьирования параметров анодирования при получении ПАОА.

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель зонной диаграммы процессов возбуждения ФЛ и излучения в полосе ~ 2.36 эВ в наноструктурном $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (рисунок 11). При поглощении фотонов с энергией 3,3-3,5 эВ реализуется внутрицентровый механизм возбуждения ФЛ (I): перенос электронов на уровни 4E и 4T_2 (терм 4G) внутри $3d^5$ -электронной оболочки в ионах марганца. Носители заряда безызлучательно мигрируют на уровень 4T_1 , и происходит релаксация возбужденного иона марганца $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ с испусканием кванта с энергией около 2,36 эВ. В случае, когда энергия фотонов составляет 4,8-5,0 эВ, активатор Mn^{2+} ионизируется до $Mn^{3+} + e^-$, и возбуждение происходит по межзонному каналу с участием собственных состояний ортосиликатной матрицы (II). При этом электроны в зоне проводимости могут быть захвачены на несовершенствах структуры наноразмерного Zn_2SiO_4 (III). Сведения о глубине залегания мелких ловушек в ортосиликате цинка взяты из работ [5, 8, 9]. Поскольку в структуре спектров ФЛ

исследуемого виллемита наблюдается только полоса свечения, соответствующая ионам Mn^{2+} , можно полагать, что дефектные центры являются нелюминесцирующими. В соединениях типа виллемита (фенакита, SiO_2 или других оксидов) в качестве указанных дефектов выступают вакансии кислорода V_O в обеих подрешетках. Носители заряда, покинувшие ловушки в результате термической активации, могут рассеиваться на фонах решетки или переноситься к ионам активатора (диффундировать через ЗП Zn_2SiO_4 или туннелировать), участвуя в излучательной рекомбинации. В низкоразмерном $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ дефекты на поверхности вносят более значительный вклад в процессы миграции электронов, чем локализованные в объеме.

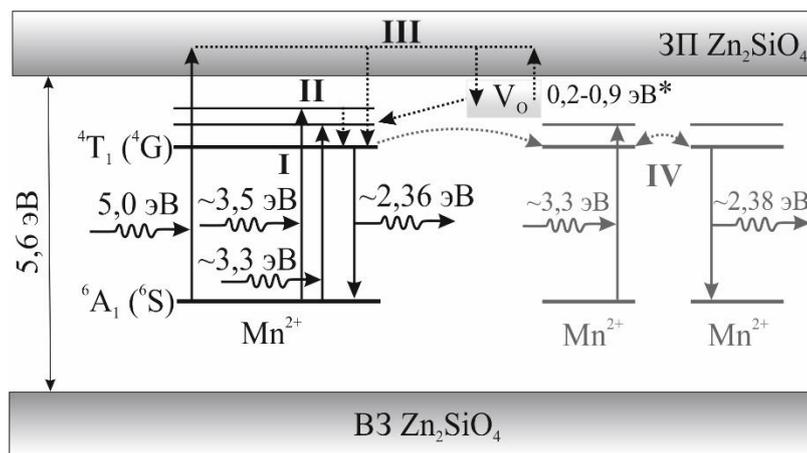


Рисунок 11 – Зонная диаграмма процессов ФЛ в полосе ~2.36 эВ в наноструктурном $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Сплошные линии – электронные переходы вследствие поглощения или испускания фотонов, пунктир – безызлучательные переходы; (*) отмечены значения из [5, 8, 9].

Описанный механизм реализуется в нанопорошках, синтезированных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Учитывая специфическое состояние нанопорошков, полученных в результате дезинтеграции микрокристаллического виллемита, можно заключить, что вероятность безызлучательного рассеяния электронов на дефектах структуры и межфазных границах намного выше, чем излучательной рекомбинации на ионах активатора. Установлено, что даже при небольших концентрациях марганца возможен резонансный перенос энергии возбуждения между близкорасположенными ионами Mn^{2+} и кластерами, состоящими из бóльшего количества ионов (IV). Вследствие потерь энергии в результате обменного взаимодействия пар Mn-Mn, существенно снижается АКВ и ускоряется затухание ФЛ [10].

В заключении приводятся основные результаты диссертационной работы, обосновывается их значимость и перспективы дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Основные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разными методами нанотехнологии синтезирован низкоразмерный виллемит с заданными структурными параметрами: размером наночастиц, фазовым составом и содержанием активатора. Впервые нанопорошки $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ были получены путем дезинтеграции объемного материала, золь-гель методом сформированы наночастицы ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ во всем объеме пор ПАОА.

2. Установлено, что тип кристаллической решетки нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученных методом высокоэнергетического размола, после дезинтеграции сохраняется. Наряду с этим, наблюдается уменьшение степени кристалличности и существенное повышение величины микродеформаций с увеличением длительности размола. Кристаллоструктурные параметры нанопорошков, синтезированных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамики виллемита также указывают на существование дефектов. Показано, что золь-гель технология обеспечивает формирование частиц наименьшего размера (от 20 до 100 нм).

3. Все образцы $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, независимо от способа получения, при возбуждении в УФ- и ВУФ-диапазоне проявляют ФЛ, соответствующую внутрицентровому электронному переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ внутри $3d$ -оболочки ионов Mn^{2+} . В зависимости от энергии возбуждения возможна реализация нескольких каналов переноса носителей заряда. Положение максимума полосы ФЛ находится около $2,36 \pm 0,05$ эВ, что указывает на тетраэдрическую координацию ионов активатора в матрице.

4. В нанопорошках $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученных с помощью высокоэнергетического размола, ФЛ в указанной выше полосе деградирует с увеличением длительности процесса вследствие структурного разупорядочения и увеличения концентрации дефектов, вызванного большой энергией мелющих тел.

5. Установлено, что ФЛ свойства нанопорошков, полученных золь-гель методом, имеют выраженную зависимость от содержания марганца. Концентрационный порог тушения ФЛ в полосе 2,34 эВ составляет 1 ат.%, как для внутрицентрового, так и для межзонного каналов возбуждения. Абсолютный

квантовый выход ФЛ в полосе 2,34 эВ при возбуждении 5,0 эВ достигает 50 % и падает до 3% с увеличением содержания Mn^{2+} от 0,1 до 5 ат.% соответственно. Наблюдаемое тушение ФЛ происходит из-за диссипации энергии возбуждения вследствие обменного взаимодействия между близкорасположенными ионами марганца.

6. Структура спектра возбуждения ФЛ до 20 эВ и спектра ФЛ при возбуждении до 13 эВ, зарегистрированных с помощью синхротронного излучения, указывает на наличие собственных нелюминесцирующих поверхностных и объемных дефектов в $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. В нанопорошках, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамике при межзонном (от 5 эВ) канале возбуждения ФЛ в полосе 2,4 эВ безызлучательный перенос носителей заряда к ионам активатора с участием дефектных состояний матрицы (преимущественно кислородных вакансий) приводит к увеличению времени затухания ФЛ до 100 мс. В нанокompозитах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$, вследствие локализации наночастиц в порах, время затухания ФЛ уменьшается от милли- к наносекундному диапазону и составляет 36 нс.

7. На основе полученных экспериментальных данных предложена модель зонной диаграммы, которая отражает процессы возбуждения ФЛ и излучения в полосе ~2.36 эВ в образцах наноструктурного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в зависимости от концентрации активатора и с учетом миграции носителей заряда на собственных дефектах виллемита.

8. Нанопорошки и ультрадисперсная керамика виллемита, активированного марганцем, имеющие высокий квантовый выход ФЛ в полосе 2,4 эВ, могут быть рекомендованы для применения в преобразователях УФ-излучения в свечение видимого диапазона. Длительное время послесвечения делает возможным их использование в бытовых и медицинских оптических приборах. Композитный наноматериал на основе $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$, время затухания ФЛ которого составляет 36 нс, может найти применение в современных дисплеях, время отклика которых не должно превышать 1 мс.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Симонов, М.А. Кристаллическая структура виллемита $Zn_2[SiO_4]$ / М.А. Симонов, П.А. Сандомирский, Ю.К. Егоров-Тисменко, Н.В. Белов // Доклады Академии наук СССР – 1977. – Т. 237 – № 3 – С.581–584.
2. Tanabe, Y. On the absorption spectra of complex ions. I / Y. Tanabe // J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V. 9. – P. 753–766.

3. Morell, A. Green Phosphors for Large Plasma TV Screens / A. Morell, N. El Khiati // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140 – P. 2019–2022.
4. Валеева, А.А. Влияние состава монооксида титана на размер наночастиц при фрагментации / А.А. Валеева, К.А. Петровых, Х.Ш. Schroettner, А.А. Ремпель // *Неорганические Материалы* – 2015. – Т. 51 – № 11 – С. 1221–1227.
5. Avouris, P. Trapping and Luminescence Mechanisms in Manganese-Doped Zinc Silicate Phosphors - A Tunneling Model / P. Avouris, I.F. Chang, D. Dove, T.N. Morgan, Y. Thefaine // *Journal of Electronic Materials* – 1981. – V. 10 – P. 887–899.
6. Ronda, C.R. Evidence for exchange-induced luminescence in $Zn_2SiO_4:Mn$ / C.R. Ronda, T. Amrein // *Journal of Luminescence* – 1996. – V. 69 – P. 245–248.
7. Суздалев, И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев – М.: Ком.Книга, 2006. – 592 с.
8. Dove, D.B., Influence of Electron Traps on the Phosphorescence of Zinc Silicate Mn Phosphors / D.B. Dove, T. Takamori, I.F. Chang, P. Thioulouse, E.E. Mendez, E.A. Giess // *Journal of Luminescence* – 1981. – V. 24–25 – P. 317–320.
9. Dubey, V. Photoluminescence and Thermoluminescence Behavior of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+},Eu^{3+}$ Phosphor / V. Dubey, R. Tiwari, M. Pradhan, G. Rathore, C. Sharma, R. Tamrakar // *Journal of Luminescence and Applications* – 2014. – V. 1 – P. 30–39.
10. Агекян, В.Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II – VI (Обзор) / В.Ф. Агекян // *Физика твердого тела* – 2002. – Т. 44 – № 11 – С. 1921–1939.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Петровых (Сергеева), К.А. Дезинтеграция микрокристаллического порошка люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых (Сергеева), А.А. Ремпель, В.С. Кортов, А.А. Валеева, С.В. Звонарев // **Неорганические материалы.** – 2013. – Т. 49. – № 10. – С.1099–1103 (0,25 / 0,05 п.л.).
2. Petrovykh (Sergeeva), K.A. Photoluminescence of nanosized $Zn_2SiO_4:Mn$ depending upon preparation method / K.A. Petrovykh (Sergeeva), V.S. Kortov, A.A. Rempel // **Journal of Physics: Conference Series.** – 2014. – V. 552. – P.012043 (0,3 / 0,1 п.л.).
3. Петровых (Сергеева), К.А. Золь-гель-синтез и фотолюминесценция наноразмерного $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых (Сергеева), А.А. Ремпель, В.С. Кортов, Е.А. Бунтов // **Неорганические материалы.** – 2015. – Т. 51. – № 2. – С.193–198 (0,37 / 0,09 п.л.).
4. Петровых (Сергеева), К.А. Фотолюминесценция наноразмерного ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах анодного оксида алюминия / К.А. Петровых (Сергеева), В.С. Кортов, Н.В. Гапоненко, А.А. Ремпель, М.В. Руденко, Л.С. Хорошко, С.С. Вознесенский, А.А. Сергеев, В.А. Пустоваров // **Физика твердого тела.** – 2016. – Т. 58. – № 10. – С.1989–1994 (0,31 / 0,035 п.л.).
5. Кортов, В.С. Фотолюминесценция наноразмерной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при УФ- и ВУФ-возбуждении / В.С. Кортов, К.А. Сергеева, В.А. Пустоваров, А.А. Ремпель // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.** – 2017. – № 7. – С.49–54 (0,31 / 0,08 п.л.).

Другие публикации по теме диссертационной работы:

6. Петровых (Сергеева), К.А. Синтез наноразмерного люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ золь-гель методом / К.А. Петровых (Сергеева), А.А. Ремпель, В.С. Кортов // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение / редколлегия С.А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. - Минск ФТИ НАН ISBN 978-985-6441-34-2 Беларуси, 2013. - 374 с. ил. – 2013. – С. 232–235 (0,31 / 0,1 п.л.).*
7. Петровых (Сергеева), К.А. Получение наноразмерного люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых (Сергеева), А.А. Ремпель, В.С. Кортов // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики физические свойства и применение сб. тр. 12-й Междунар.*

науч. конф.-шк., Саранск, 1-4 окт. 2013 г. / редкол. К.Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. - Саранск Изд-во Мордов. ун-та, 2013. - 204 с. – 2013. – С. 33 (0,06 / 0,02 п.л.).

8. Petrovykh (Sergeeva), K.A. Synthesis and XRD characterization of nanostructured $Zn_2SiO_4:Mn$ powders / K.A. Petrovykh (Sergeeva), A.A. Rempel, V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, A.A. Valeeva // Abstract book of the 4th Russian-German Travelling Seminar. Berlin, Hamburg, Grenoble from September 3rd to 15th, 2012. Editors: Andreas Magerl and Andrey A. Rempel. LKS, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen. ISSC, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg. 2012. P. 27-29 (0,18 / 0,037 п.л.).

9. Petrovykh (Sergeeva), K.A. Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of High Dose Irradiated Nanostructured Alumina Ceramics / K.A. Petrovykh (Sergeeva), V.S. Kortov, S.V. Nikiforov, S.V. Zvonarev, Yu.G. Ustyantsev // Abstract book of the 3rd International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials. (17-21 September, 2012 Tomsk, Russia). 2012. P. 130-131 (0,125 / 0,025 п.л.).

10. Петровых (Сергеева), К.А. Получение и аттестация наноразмерного порошка люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых (Сергеева), В.С. Кортов, А.А. Ремпель, С.В. Звонарев, А.А. Валеева // Физика и химия наноразмерных систем. Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции. Екатеринбург, 13-17 ноября 2012 г. – 2012. – С. 94–95 (0,125 / 0,025 п.л.).

11. Petrovykh (Sergeeva), K.A. Photoluminescence of Nanosized $Zn_2SiO_4:Mn$ Produced by Top-Down and Bottom-Up Methods / K.A. Petrovykh (Sergeeva), V.S. Kortov, A.A. Rempel // International Congress on energy Fluxes and Radiation Effects: Abstracts. – Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2014. – P. 506 (0,06 / 0,02 п.л.).

12. Petrovykh (Sergeeva), K.A. Preparation and characterization of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ thin films deposited by sol-gel deep coating method / K.A. Petrovykh (Sergeeva), V.S. Kortov, Yu. P. Savina, A.A. Rempel // Third Asian Sch. Phys. Technol. Nanostructured Mater. Proceedings. - Vladivostok, Daln. 2015. - 377 p. – 2015. – С. 301–302 (0,06 / 0,015 п.л.).

13. Valeeva, A.A. Disordered titanium monoxide TiO_y nanoparticles prepared by high energy fragmentation of coarse-grained powders with different stoichiometry / A.A. Valeeva, K.A. Petrovykh (Sergeeva), A.A. Rempel // Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings. – Vladivostok, Dalnauka, 2015. – P. 333 (0,06 / 0,02 п.л.).