

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор
Заслуженный деятель науки РФ
Кортов Всеволод Семенович

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

Екатеринбург – 2017

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АКВ – абсолютный квантовый выход

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВЗ – валентная зона

ВУФ – вакуумное ультрафиолетовое излучение

ЗЗ – запрещенная зона

ЗП – зона проводимости

ОКР – область когерентного рассеяния

ПАОА – пористый анодный оксид алюминия

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровый электронный микроскоп

СИ – синхротронное излучение

ТЛ – термолюминесценция

ТЭОС – тетраэтилортосиликат

УФ – ультрафиолетовое излучение

ФЛ – фотолюминесценция

COD – crystallography open database (база данных по кристаллографии с открытым доступом)

FWHM – full width at half maximum (полная ширина на половине высоты)

PDF – powder diffraction database (база данных по порошковой дифракции)

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	13
1.1. Физико-химические свойства наноразмерных люминофоров.....	13
1.2. Люминесцентные свойства наноструктурных аналогов кристаллических люминофоров.....	15
1.3. Способы получения наноразмерных люминофоров.....	19
1.4. Нанопористые композиты с люминофорами, внедренными в поры.....	22
1.5. Виллемит $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	26
1.5.1. Кристаллическая структура и люминесцентные свойства объемного виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	27
1.5.2. Особенности синтеза и люминесцентных свойств наноразмерного виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	38
1.6. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы	42
2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.....	45
2.1. Объекты исследования и методы их получения.....	45
2.2. Экспериментальные методики аттестации образцов.....	46
2.2.1. Рентгеновская дифракция и расчет размера наночастиц.....	46
2.2.2. Растровая электронная и атомно-силовая микроскопия, элементный анализ	49
2.2.3. Оптическая абсорбционная спектроскопия и методика определения ширины запрещенной зоны	50
2.2.4. Фотолюминесцентная спектроскопия.....	51
2.2.5. ВУФ-спектроскопия.....	52
2.2.6. Определение абсолютного квантового выхода.....	52
2.2.7. Оценка вероятности обнаружения в ближайшем окружении иона Mn^{2+} катионов того же сорта и контроль за концентрацией активатора.....	53

2.2.8. Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных	54
2.3. Апробация выбранных методик на модельных образцах простых оксидов.....	55
2.4. Выводы по главе 2	59
3. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ НИЗКОРАЗМЕРНОГО ВИЛЛЕМИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ	60
3.1. Получение образцов	60
3.1.1. Высокоэнергетический размол	60
3.1.2. Синтез нанопорошков, пленок $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ на кремнии и нанокompозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ золь-гель методом.....	62
3.1.3 Синтез ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	67
3.2. Исследование кристаллической структуры, фазового состава и расчет размера частиц в синтезированных образцах	68
3.2.1. Рентгенофазовый анализ	68
3.3. Выводы по главе 3	81
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ВИЛЛЕМИТА	83
4.1. Определение ширины запрещенной зоны $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ по спектрам диффузного отражения.....	83
4.2. Фотолюминесценция дезинтегрированных порошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	85
4.3. Фотолюминесценция виллемита, полученного золь-гель методом	92
4.3.1. Фотолюминесценция нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	92
4.3.2. Фотолюминесценция нанокompозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$	108
4.4. Фотолюминесценция ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	115
4.5. Зонная диаграмма процессов ФЛ в исследуемых образцах наноструктурного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	121
4.6. Выводы по главе 4	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Теоретическое и экспериментальное изучение физико-химических свойств наноразмерных неорганических соединений является важной научной задачей, решение которой достигается совокупным использованием методов физики конденсированного состояния и химии твердого тела. Установление взаимосвязи параметров синтеза с химическим и фазовым составами, структурой и динамикой дефектов является необходимым условием для получения новых наноматериалов с требуемыми оптическими, люминесцентными, механическими, термическими и др. свойствами.

Микрокристаллические люминофоры, в частности, широкозонные полупроводниковые оксидные соединения, допированные ионами переходных и/или редкоземельных металлов, активно используются в последние десятилетия при создании оптических и люминесцентных приборов различного назначения. На их основе возможно получение новых функциональных материалов, как в объеме, так и в виде тонких пленок и многослойных покрытий, состоящих из наночастиц. Переход люминофора из микрокристаллического в наноразмерное состояние приводит к увеличению его радиационной стойкости, что позволяет увеличивать плотность возбуждающего пучка и, следовательно, яркость свечения. При этом улучшается адгезия к подложке, что является очень важной эксплуатационной характеристикой люминофора. Поэтому разработка и исследование наноразмерных широкозонных оксидных полупроводников представляет значительный научный и практический интерес для создания наноструктур, перспективных для использования во многих областях науки и техники, таких как нано- и оптоэлектроника, космические технологии, военная сфера и медицина.

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 нанокompозита; существует проблема гомогенного и полного заполнения пространства в порах.

Современная техника предъявляет повышенные требования к качеству наноразмерных 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. Широкий спектр областей применения наноматериалов требует использования разнообразных методов синтеза в зависимости от конкретной задачи. Эти методы можно разделить 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. В ходе процесса «снизу-вверх» наночастицы получаются 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. С помощью указанных методик возможно синтезировать структуры на основе оксидов, карбидов, сульфидов и другие более сложные соединения с заданными характеристиками.

Виллемит, активированный марганцем, или $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, является одним из ярких представителей обсуждаемого класса люминофоров. Ионы марганца, встраиваясь в кристаллическую решетку ортосиликата, образуют твердый раствор активатор-матрица, что приводит к изменению оптических и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств материала. Поскольку, как и все оксидные соединения, виллемит имеет широкую запрещенную зону (5,5-6,2 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 неполностью изученными

вопросы передачи энергии в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 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. Кроме того, открытым остается вопрос о механизме переноса энергии возбуждения между пористой матрицей и локализованными в ней наночастицами ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ при внедрении люминофора в композитный наноматериал.

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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в виде нанопорошков, пленок, пористых структур и керамики с кристаллической структурой $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, 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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 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 нанокомпозит $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 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 50 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.

Научная 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 «состав-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 наноструктурный ортосиликат цинка, активированный марганцем, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Для получения образцов были использованы современные фундаментально разные методики химии твердого тела: золь-гель, твердофазный синтез, высокоэнергетический размол. Аттестация по структуре и морфологии образцов была выполнена с помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Для исследования оптических и люминесцентных свойств $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ применен комплекс экспериментальных методик оптической, УФ- и ВУФ-фотолюминесцентной спектроскопии.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были проведены совместно с научными руководителями – профессорами

В.С. Кортовым и А.А. Ремпелем. Подбор прекурсоров и параметров получения образцов методом высокоэнергетического размола и золь-гель методом, а также синтез ультрадисперсной керамики, был выполнен лично или при непосредственном участии автора на базе лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела 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). Аттестация образцов по размерам частиц, фазовому составу и кристаллической структуре, а также спектроскопические исследования были выполнены лично автором. Спектры фотолюминесценции наноразмерной керамики виллемита при возбуждении синхротронным излучением были измерены профессором, д.ф.-м.н. 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 паспорту научной специальности. 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 диссертации опубликован в 13 научных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в список 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.

1. СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В данной главе представлен краткий обзор наиболее важных литературных источников, и на его основе сформулированы цели и задачи работы.

1.1. Физико-химические свойства наноразмерных люминофоров

Пристальный научный и практический интерес к наноматериалам в целом и наноразмерным люминофорам в частности обусловлен тем, что их физические, химические, механические и термодинамические свойства существенно отличаются от свойств макроскопического вещества [1]. Под наноматериалами понимаются объекты, в которых одно, два или три измерения имеют нанометровый масштаб. Пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства известных к настоящему времени материалов варьируется от 1 до 100 нм [2].

Размерные эффекты проявляются при уменьшении микрочастиц до величин, соизмеримых с характерными размерами некоторых физических явлений (длина свободного пробега, диффузия, площадь поверхности раздела частиц и т.д.) [3]. Размерные эффекты могут носить квантовый характер, когда размер частицы становится соизмеримым с длиной волны де Бройля. Следует также разделять размерные эффекты на поверхности и в объеме нанокристаллов. Часто вид зависимости «свойство – размер наночастицы» является немонотонным.

Согласно модели свободных электронов, энергии электронных состояний и расстояния между соседними уровнями пропорциональны $1/L^2$, где L – размер частиц [1]. Таким образом, если число атомов, а значит, и характерный размер, существенно отличается от числа атомов в объемном материале, то будет отличаться и энергетическая структура наноразмерной системы. Один из основных эффектов, вносимых при уменьшении частиц до наноразмеров, состоит в изменении полной энергии, а, следовательно, и термодинамической стабильности наноструктуры по сравнению с объемным аналогом. Как следствие, возникают структурные изменения, например, упорядочение наночастиц в

структуру, отличную от объемного кристалла, стабилизация метастабильных структур или, наоборот, релаксация (растяжение или сжатие) нормальной кристаллической решетки. Новая структура сохраняется до определенного критического значения размера наночастиц.

Изменение пространственной и электронной структуры при уменьшении размеров частиц приводит к изменению важных химических и физических свойств системы в целом. Например, повышаются химическая реактивность и потенциал ионизации (энергия, необходимая, чтобы оторвать электрон). Механическая прочность и пластичность материала, которые зависят от величины межатомного расстояния и присутствия в структуре дефектов, также повышаются. Показано, что температура плавления вещества уменьшается на несколько сотен градусов [4].

Следует отметить, что на свойства наноструктур существенное влияние оказывает увеличенное количество атомов, которые контактируют со свободной поверхностью, по сравнению с объемным материалом. В этом случае число ближайших соседей у приповерхностного атома меньше, чем у атома того же сорта в объеме. Значит, у таких атомов будет другое число связей (что приводит к изменению поверхностной энергии и поверхностного натяжения) и другая электронная структура. Например, в наночастице размером 5 нм около 30-50 % атомов находится под влиянием поверхности, тогда как в частице размером 100 нм около 1 % [5].

Изучение размерных эффектов в наноматериалах затрудняют следующие факторы: неомогенность химического состава и распределения основных компонентов и примесей, пористость, значительная концентрация дефектов в объеме и на поверхности (зависит, главным образом, от способа получения наноматериала), наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз. Установление природы размерных эффектов и их взаимосвязи с физико-химическими свойствами наноструктурных материалов является одной из важнейших современных научно-практических задач.

1.2. Люминесцентные свойства наноструктурных аналогов кристаллических люминофоров

Ограничение длины свободного пробега носителей заряда вследствие низкой размерности и большой удельной поверхности приводит к изменению спектра разрешенных энергетических состояний и влияет на процессы переноса и релаксации возбуждений в наноструктурах. В свою очередь, это способствует изменению энергии известных оптических переходов и возникновению новых, ускорению времени затухания люминесценции, увеличению силы осцилляторов [1]. В частности, металлы и полупроводники демонстрируют сильную зависимость оптических свойств от размеров частицы, например, «синий сдвиг» оптического поглощения и, соответственно, фотолюминесценции, нелинейность оптических свойств. Другими явлениями, на которые может влиять уменьшение размеров, являются фотокатализ, фотопроводимость, внешний фотоэффект и т.д.

Наноразмерные эффекты достаточно подробно изучены для соединений на основе халькогенидов и оксидов тяжелых металлов (CdS , CdSe , ZnS и ZnO , PbS , TiO и т.д.). Спектры поглощения изолированных наночастиц и нанокластеров, в отличие от микрокристаллических материалов, характеризуются интенсивной широкой полосой [6]. Уширение полосы поглощения связано с коллективным возбуждением электронов проводимости, и в зависимости от размера нанокластера может наблюдаться сдвиг поглощения в область низких энергий. Суть эффекта заключается в резонансном поглощении нанокластером падающего электромагнитного излучения. Под действием электромагнитного поля электроны проводимости в кластере смещаются относительно положительно заряженного остова. В результате смещения возникает возвращающая сила, пропорциональная величине смещения. При совпадении собственной частоты колебаний электронов и частоты внешнего поля должен наблюдаться резонансный эффект, связанный с возбуждением собственных колебаний электронов [1]. Актуальные результаты исследований размерных и плазмонных эффектов, структуры и свойств

наночастиц сульфидов и селенидов тяжелых металлов представлены в работах [7–9] и других публикациях авторов.

Особый интерес с точки зрения фундаментальных исследований и практического применения представляют широкозонные (E_g от 3 до 10 эВ) диэлектрические нанокристаллы с примесями ионов редкоземельных или переходных металлов. Такие материалы обладают интенсивным свечением в широкой области видимого спектра, а также хорошими эксплуатационными характеристиками: высокой термо- и химической стойкостью. К настоящему времени существует целый ряд экспериментальных работ по оптической спектроскопии активированных нанокристаллов [10–13]. Показано, что спектры примесных ионов в наноструктурных диэлектриках схожи с таковыми в объемном материале того же химического состава и кристаллической структуры. Вместе с тем, обнаружено существенное неоднородное уширение спектральных линий в нанокристаллах, связанное, как полагают, с модификацией фононного спектра, рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки и возрастанием влияния поверхности наночастиц.

Что касается наносистем, допированных ионами переходных металлов (в частности, группы железа), в данной области широко известны и изучаются такие соединения, как ZnS , $Se:Mn^{2+}$, $CaZnOS:Mn^{2+}$, CdS , $Te:Mn^{2+}$ и др. Выбор ионов марганца в качестве допанта обусловлен эффективностью проявляемой фото-, катодо- и электролюминесценции в результате внутрицентровых электронных переходов в $3d$ -оболочке Mn^{2+} [14]. В указанных материалах существуют два типа электронных возбуждений и их релаксации: полупроводниковый межзонный и внутрицентровый. В зависимости от ширины запрещенной зоны ($3\bar{3}$) матрицы и энергии возбуждающих квантов данные механизмы могут взаимодействовать между собой. Ионы Mn^{2+} , внедренные в матрицу (часто это твердые растворы замещения), люминесцируют в зеленой (около 520 нм, тетраэдрическое кристаллическое поле) и желто-оранжевой (около 650 нм, октаэдрическое поле) областях видимого спектра.

В ряде работ сообщается, что наноразмерный ZnS:Mn^{2+} характеризуется уширенной полосой фотолюминесценции, а также значительным уменьшением времени жизни свечения по сравнению с объемным материалом [15–17]. Обнаружено, что в ZnS:Mn^{2+} , имеющем размер наночастиц менее 5 нм, происходит «синий сдвиг» значения ширины ЗЗ на 0,6 эВ (рисунок 1.1, а). Кроме того, вследствие близких значений ширины ЗЗ и энергии внутрицентрового поглощения в Mn^{2+} (около 4,1 и 3,9 эВ соответственно) наблюдается конкуренция межзонного и внутрицентрового каналов релаксации. Оранжевая полоса ФЛ около 600 нм относится к электронному переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах марганца (рисунок 1.1, б) [17, 18]. Следует отметить, что максимум полосы ФЛ ионов Mn^{2+} смещен в красную область по сравнению с объемным материалом. Предполагается, что причиной «красного сдвига» может служить большая плотность состояний в наночастице, сильное электрон-фононное взаимодействие, или изменение симметрии кристаллического поля вокруг ионов марганца (в том числе ионов, находящихся на поверхности) в наносостоянии [16]. Кроме ФЛ ионов марганца на спектрах могут наблюдаться полосы ФЛ в области 450 нм, ассоциирующиеся с рекомбинацией носителей заряда на мелких ловушках наночастиц ZnS (вакансии цинка или серы).

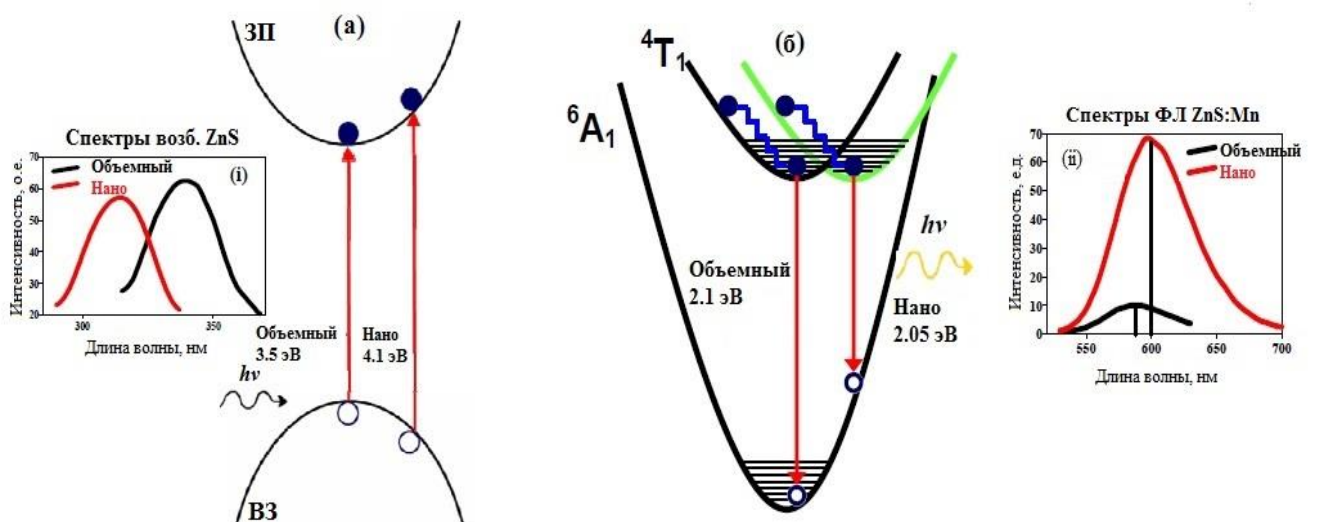


Рисунок 1.1 – Спектры возбуждения ФЛ (а) и спектры ФЛ (б) с соответствующими зонными схемами наноразмерного и объемного ZnS:Mn^{2+} [16].

Среди особенностей наноразмерных люминофоров нельзя не отметить большое соотношение площади поверхности наночастиц к объему образца. Поверхностные состояния наноструктурного материала характеризуются энергиями, отличными от массивных твердых тел [1, 19, 20]. Вследствие нарушения трехмерной периодичности на поверхности наноматериала уменьшается координационное число и, соответственно, энергия связи. Известно, что в кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии, для поверхности наноструктурных оксидов переходных металлов снимается вырождение d -уровней, и их энергия становится ниже энергии вырожденных d -электронов массивного оксида [14]. Поверхностные центры свечения и безызлучательного захвата носителей заряда являются активными центрами безызлучательной рекомбинации, что приводит к изменению времени релаксации возбуждения и деградации фотолюминесцентных характеристик [1].

Несмотря на это, в работе [21] на примере наночастиц ZnS:Mn^{2+} впервые было показано, что эффективность ФЛ увеличивается на 18% с уменьшением размера частиц до 3 нм. Отмечается, что данный факт сопровождается значительным уменьшением времени затухания ФЛ от милли- к наносекундному диапазону. Скорость захвата носителей заряда на поверхностных дефектах пропорциональна плотности поверхностных состояний и составляет несколько наносекунд (рисунок 1.2). Эта величина пропорциональна соотношению площади поверхности к объему и варьируется как $1/R$, где R – радиус наночастицы. Таким образом, чем меньше частица, тем больше вклад от поверхности. Однако, скорость захвата электронов ионами активатора определяется как $1/R^3$, что при уменьшении частиц до наноразмеров приводит к доминированию захвата носителей заряда на ионы марганца над поверхностными дефектами.

В микрокристаллическом образце перенос электронов к иону примеси составляет несколько микросекунд. В наночастицах вследствие эффекта размерного квантования эта величина менее 1 нс, и уменьшается с уменьшением размера частиц. Полагают, что данный факт является следствием перекрытия s - p электронных оболочек матрицы и d - f оболочек примеси. Таким образом, эффект

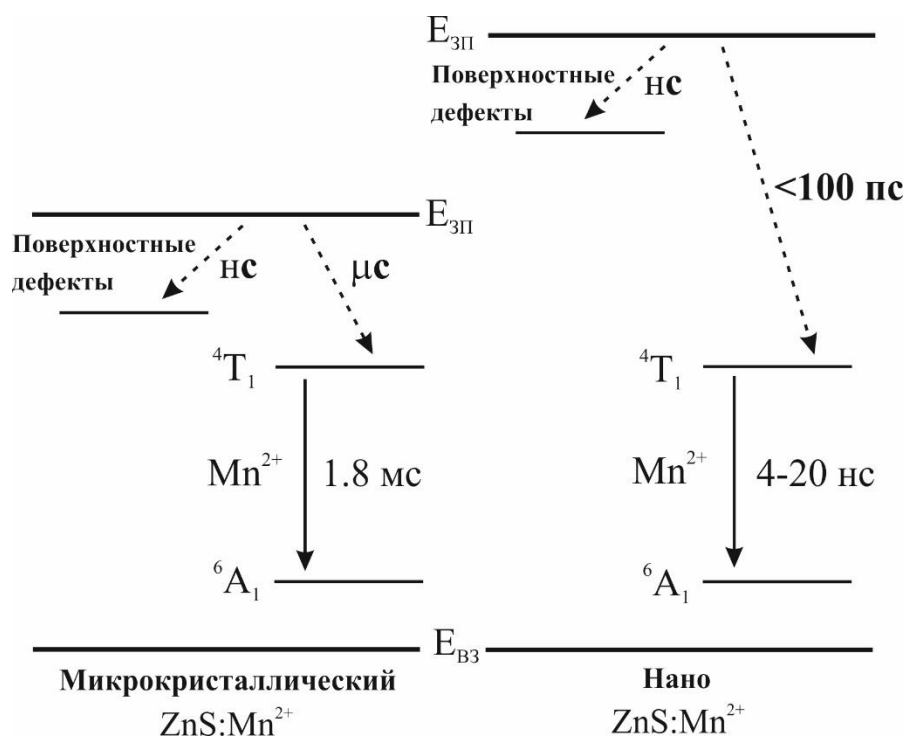


Рисунок 1.2 – Кинетика рекомбинации носителей заряда в микрокристаллическом и наноразмерном ZnS:Mn²⁺. Безызлучательные и излучательные переходы показаны пунктирной и сплошной линиями соответственно [21].

размерного квантования доминирует над вкладом дефектных состояний поверхности наночастиц. Одним из способов нивелировать безызлучательную рекомбинацию на поверхности является пассивация поверхности путем введения органических лигандов в коллоидный раствор наночастиц или формирование наночастиц в стеклянной или органической матрице.

Авторы [22] отмечают, что люминесцентные свойства наноразмерного ZnS:Mn²⁺ зависят от способа получения: «красного сдвига» максимума ФЛ и существенного ускорения кинетики затухания в их экспериментах не наблюдалось. Во всех упомянутых публикациях прослеживается сильная зависимость спектрально-кинетических свойств ФЛ от концентрации марганца (эффект концентрационного тушения).

1.3. Способы получения наноразмерных люминофоров

Для получения наноструктур с частицами, размер которых находится в указанном выше диапазоне, существует большое разнообразие современных

физико-химических методов. Нанотехнология обеспечивает получение высокочистых, узкодисперсных по размерам и монофазных образцов с гомогенным распределением примесных ионов активатора в их структуре. Согласно обобщенной классификации, известные методы можно условно разделить на две группы: «сверху-вниз» (“top-bottom”), основанный на измельчении микрокристаллического материала откалыванием атомных плоскостей или атомов, и «снизу-вверх» (“bottom-up”), когда наноструктура формируется из атомов и молекул в процессе химической реакции (рисунок 1.3) [2, 23, 24].

Технология «сверху-вниз» характеризуется относительной простотой и возможностью получать большое количество материала с узкой дисперсией наночастиц по размерам. К этой группе относятся, например, высокоэнергетический размол, литография, пластичная деформация, детонационный синтез и др. При механическом размоле порошкового микрокристаллического материала развивается пластическая деформация, которая локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций [1]. При достижении определенного уровня напряжений дислокации аннигилируют, объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы. На этом этапе образуются частицы диаметром около 20 нм, и их количество растет по

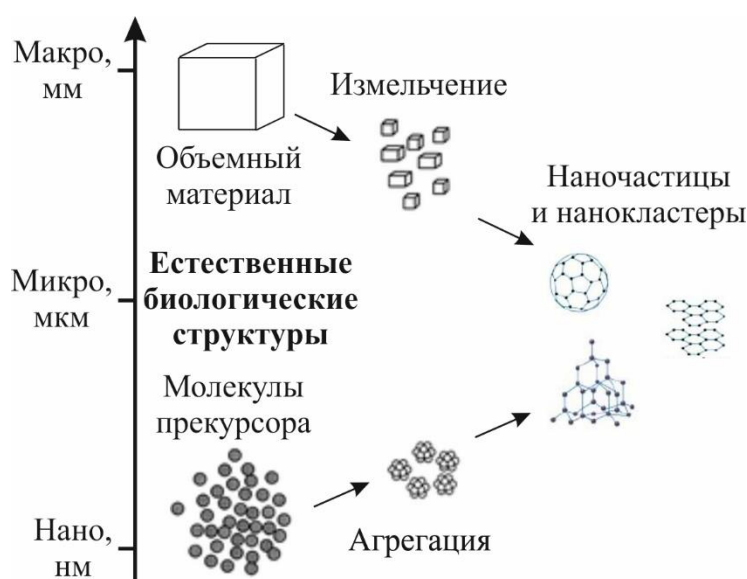


Рисунок 1.3 – Схематическое представление процессов «сверху-вниз» и «снизу-вверх» и их соотношение с биологическими структурами.

мере истирания. Механическое воздействие при размоле является импульсным и локальным. Т.е. происходит не во всей массе твердого вещества, а только в момент соударения мелющих тел и частиц, где возникает и затем частично релаксирует поле напряжений. По этой причине при механохимическом синтезе важно учитывать процесс формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. В наноматериалах, полученных компактированием или пластической деформацией, состояние поверхности играет более значимую роль, поскольку границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией [4].

С другой стороны, установлено, что с уменьшением размера частиц (в диапазоне от 5 до 40 нм для различных оксидов металлов) и в ультрадисперсных образцах вероятность существования внутри кристалла подвижных дислокаций заметно снижается. Отмечалось, что хорошей стабильностью обладают керамические наноматериалы, их структура и размер зерен могут оставаться неизменными даже после отжига при 800 С [25]. Экспериментально установлено, что с помощью высокоэнергетического размолла микрокристаллических порошков возможно достичь минимального размера наночастиц около 20 нм в зависимости от мягкости материала [4, 26]. При этом стехиометрия и кристаллическая структура порошков не изменяются в результате размолла, что говорит о стабильности и эффективности метода.

Методы «снизу-вверх», такие, как «традиционный» синтез твердофазным спеканием, осаждение наночастиц из раствора, золь-гель метод, эпитаксиальный рост квантовых точек и т.д., отличаются невысокими затратами, гомогенностью и чистотой полученного продукта, а также высокой воспроизводимостью. По сути эти методы представляют собой химический синтез в растворе или контролируемое с высокой точностью осаждение и рост наночастиц [23]. Получение наноструктур твердофазным спеканием осложняется высокой температурой процесса (до 1700 °С), поэтому нередко после синтеза проводится размол для получения мелких частиц. Известно также, что для уменьшения размера частиц в процессе последующего спекания, используются различные

органические добавки на начальном этапе прессования образцов [27]. При этом побочный продукт может быть удален промывкой готового порошка в растворах кислот.

В отличие от стандартного твердофазного спекания, золь-гель или гидротермальный методы не требуют высоких температур, что существенно облегчает процесс синтеза и позволяет контролировать размер наночастиц. Диффузия вещества в жидкой и газовой фазах на несколько порядков выше, чем в твердой, поэтому данные методы синтеза требуют значительно более низких температур, тем самым предотвращая нежелательный рост зерен. Кроме того, химические методы позволяют получить широкий спектр материалов: пористые структуры, нанопорошки, тонкие пленки, коллоидные растворы и т.д. Немаловажно, что получение наноматериалов данным способом не занимает много времени, т.к. время синтеза в данном случае зависит от скорости химической реакции, которую можно ускорить с помощью температуры, давления или катализатора. Нередко методы из обеих групп комбинируют для того, чтобы получить наноструктуру высокого качества с заданным размером наночастиц и физико-химическими свойствами.

1.4. Нанопористые композиты с люминофорами, внедренными в поры

Одним из актуальных направлений является исследование пористых и высокодисперсных материалов (пористый алюминий, аэросил, цеолит и т.д.), и их модификация путем внедрения в поры люминесцирующих структур. Электрооптические свойства наноструктурированных сред, получаемых на основе таких матриц, могут варьироваться за счет изменения размеров и топологии пор, управления процессами агломерации частиц, образования локализованных наночастиц и кластеров, дальнейшего уплотнения агломерата частиц и залечивания или закупоривания пор [5]. При внедрении в пористую матрицу редкоземельных или переходных металлов множество примесных атомов оказывается на поверхности. Как следствие, отмечается понижение координационного числа и симметрии кристаллического поля, что влечет за

собой изменение энергий расщепления энергетических подуровней в ионах-допантах [28].

Как было сказано выше, для того, чтобы синтезировать наноразмерные люминофоры с заданными параметрами, в настоящее время успешно используют комбинацию различных физико-химических методов. Нанесение золя люминофора на поверхность пористой пленки методом центрифугирования или окунания с последующей термической обработкой приводит к образованию ксерогеля внутри каналов пор. На процессы формирования наночастиц в пористой матрице оказывает влияние ряд факторов, обусловленных стремлением к минимуму свободной энергии всей системы. В первую очередь таким фактором являются свойства внедряемой среды (адсорбционная способность, электростатическая поляризация и т. д.), из которой осуществляется транспорт наночастиц или атомов для их формирования. Кроме того, необходимо учитывать, насколько данная среда является насыщенным раствором, включает ли в свой состав компоненты, влияющие на формирование или восстановление химических связей в образующихся частицах, т. е. поверхностно-активные вещества, комплексоны и др.

Внедрение люминофоров в нано- и микропоры позволяет предотвратить агрегацию частиц благодаря разделению их друг от друга стенами ячеек пленки, что обеспечивает получение стабильного наноматериала. Кроме того, использование в качестве несущих матриц упорядоченных пористых пленок позволяет добиться анизотропии распространения света внутри такой структуры и обеспечивает увеличение интенсивности свечения, встроенного в пленку нанолюминофора в направлениях, совпадающих с направлениями каналов пор.

Интерес представляют тонкопленочные наноразмерные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия. Пористый оксид алюминия является превосходной матрицей, поскольку, выбирая параметры анодирования, можно в широких пределах управлять структурными (количество, диаметр пор и толщина пленки) и, как следствие, оптическими (показатель преломления, дихроизм) параметрами. Для формирования композитных наноструктур люминофор-ПАОА

пористую матрицу обрабатывают и модифицируют с помощью таких методик, как электрокристаллизация, золь-гель осаждение, химическое осаждение из газовой фазы и др. Гомогенное распределение золь люминофора в каналах пор матрицы препятствует агломерации наночастиц при золь-гель переходе и последующем отжиге. Ограничивая рост новой фазы в определённых направлениях, ячейки ПАОА оказывают влияние на форму и взаимное расположение наночастиц люминесцирующей компоненты. Высокоупорядоченная структура пор способствует равномерному распространению света вдоль каналов пор и повышает, тем самым, вероятность излучательной рекомбинации носителей заряда, за счет чего значительно увеличивается интенсивность люминесценции материала.

Экспериментальные данные показывают, что ионы Tb^{3+} , внедренные в ПАОА, характеризуются более высокой удельной интенсивностью фотолюминесценции по сравнению со сплошными пленками той же толщины (рисунок 1.4) [28, 29]. Допирование нанопористых матриц люминесцирующими ионами переходных и редкоземельных металлов позволяет создавать структуры для конвертирования катодо- и рентгеновского излучения в излучение видимого диапазона. Двумерные пленочные конверторы улучшают излучение света в направлении наибольшей фотонной плотности состояний. Следует отметить высокую фотокаталитическую активность композитов $TiO_2@ПАОА$ (рисунок 1.5). Диоксид титана заполняет поры, формируя структуру с развитой поверхностью, что обеспечивает высокую скорость фотохимической реакции [30].

В известных к настоящему времени работах по синтезу $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в ПАОА также отмечается значительное увеличение интенсивности полосы фотолюминесценции нанокompозита по сравнению со сплошной пленкой, нанесенной на монокристаллический кремний [30, 31]. Вместе с этим обнаружено, что поры матрицы лишь частично заполняются ксерогелем $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Степень порозаполнения и морфология структуры ксерогель-ПАОА зависят от нескольких технологических параметров: состав и pH золь-

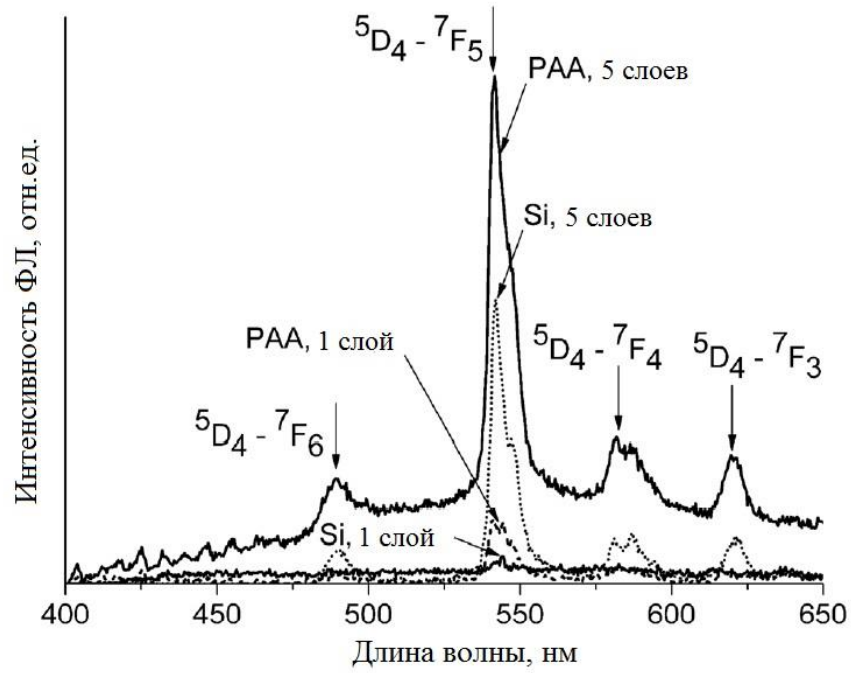


Рисунок 1.4 – Фотолюминесценция ионов Tb^{3+} в ксерогеле, внедренном в ПАОА (на рисунке обозначен как РАА), и сплошной пленки ксерогеля на монокристаллическом кремнии Si [28].

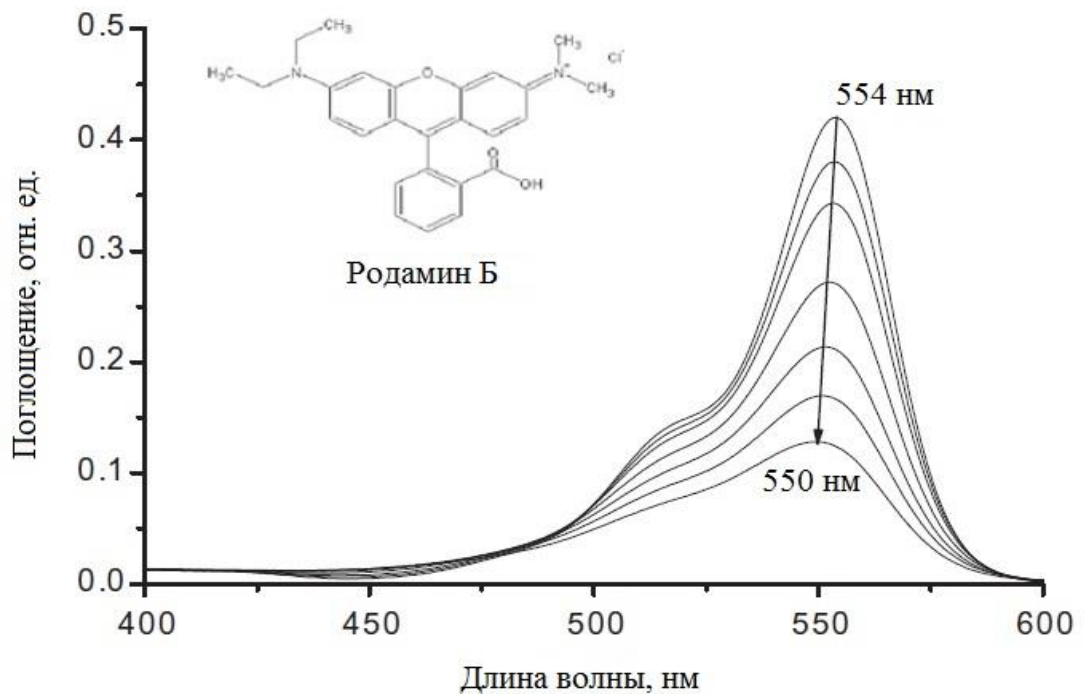


Рисунок 1.5 – Изменение спектра поглощения в процессе фотокаталитической деградации родамина В с участием ксерогеля TiO_2 , осажденного на ПАОА [30].

прекурсора, смачиваемость пористой матрицы, время выдержки золя, температура реакции и т.д.

Следует упомянуть работы [32, 33], в которых виллемит был внедрен в поры оксидированного SiO_2 . Синтез проводился путем пропитки пористой матрицы SiO_2 в растворе нитратов цинка и марганца с последующей сушкой и отжигом для формирования кристаллической структуры. Авторы отмечают, что благодаря выбранной методике синтеза, коэффициент порозаполнения близок к 100% – наночастицы виллемита равномерно распределены по всей длине каналов пор. При возбуждении фотонами или электронным пучком пористые нанокомпозиты $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@\text{SiO}_2$ проявляли типичную для виллемита ФЛ с максимумом около 525 нм, интенсивность которой существенно зависела от соотношения Zn/Mn в растворе-прекурсор на начальном этапе синтеза.

1.5. Виллемит $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

Виллемит более 50 лет остается объектом интенсивных научных исследований. При допировании Zn_2SiO_4 ионами марганца и/или Eu^{3+} [34–37], Ga^{3+} [38], V^{5+} [39, 40] и т.д. возможно получить люминофор, излучающий во всем диапазоне видимого спектра. Благодаря высокой эффективности люминесценции при возбуждении как УФ-светом, так и электронным пучком, температурной и химической стойкости, виллемит широко применяется в бытовой и медицинской оптоэлектронной технике. На сегодняшний день известно около 200 научных работ, посвященных исследованию структуры и люминесцентных свойств данного соединения. В 70-х годах прошлого столетия большое внимание уделялось изучению механизма свечения и повышению эффективности люминесценции крупнокристаллического виллемита [41–48]. В последние десятилетия в литературе наблюдается ориентация на разработку способов получения наноструктурного виллемита и установления влияния низкоразмерного состояния на спектрально-кинетические параметры люминесценции и эксплуатационные характеристики материала [49–60]. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, до сих пор до конца неясными остаются

механизмы взаимодействия внутрицентрового ($d-d$ переходы в Mn^{2+}) и зонного (валентная зона (ВЗ) – зона проводимости (ЗП) Zn_2SiO_4 , в том числе с участием собственных дефектов матрицы) каналов излучательной рекомбинации, а также концентрационные зависимости кинетических и спектральных параметров люминесценции.

1.5.1. Кристаллическая структура и люминесцентные свойства объемного виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

Классифицируя минералы по кристаллической структуре, виллемит принято относить к группе фенакита (Be_2SiO_4). Впервые описание симметрии этих природных кристаллов было предложено У. Брэггом в 1926 г. [61]. Позднее кристаллическая структура синтетического виллемита Zn_2SiO_4 была уточнена в работах [62, 63]. К настоящему времени известно три модификации виллемита, образующихся при нормальном давлении и температурах в диапазоне 800-1500 °С, а также пять низкотемпературных (>800 °С) модификаций при высоком давлении от 3 ГПа [64]. Наиболее термодинамически стабильной является структурная модификация α - Zn_2SiO_4 с параметрами гексагональной дважды центрированной ячейки $a = 13,948 \text{ \AA}$, $c = 9,315 \text{ \AA}$, пространственная группа $R\bar{3}m$, 18 формульных единиц в элементарной ячейке [63]. Структура образована цепочками чередующихся тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$ (рисунок 1.6). Выделяют две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов цинка Zn1 и Zn2 и четыре позиции атомов кислорода. Более подробные данные о координатах атомов в кристаллической решетке и длинах связей между атомами приведены в работах [62, 63].

Триклинная или ортогональная β - и кубическая γ -модификации виллемита являются метастабильными и образуются при температурах 800-1000 °С (β - Zn_2SiO_4) и 1400-1500 °С (γ - Zn_2SiO_4). В работе [65] приведен расчет полной энергии системы для различных модификаций Zn_2SiO_4 , в том числе с учетом дефектов. Показано, что при минимальном объеме элементарной ячейки α -

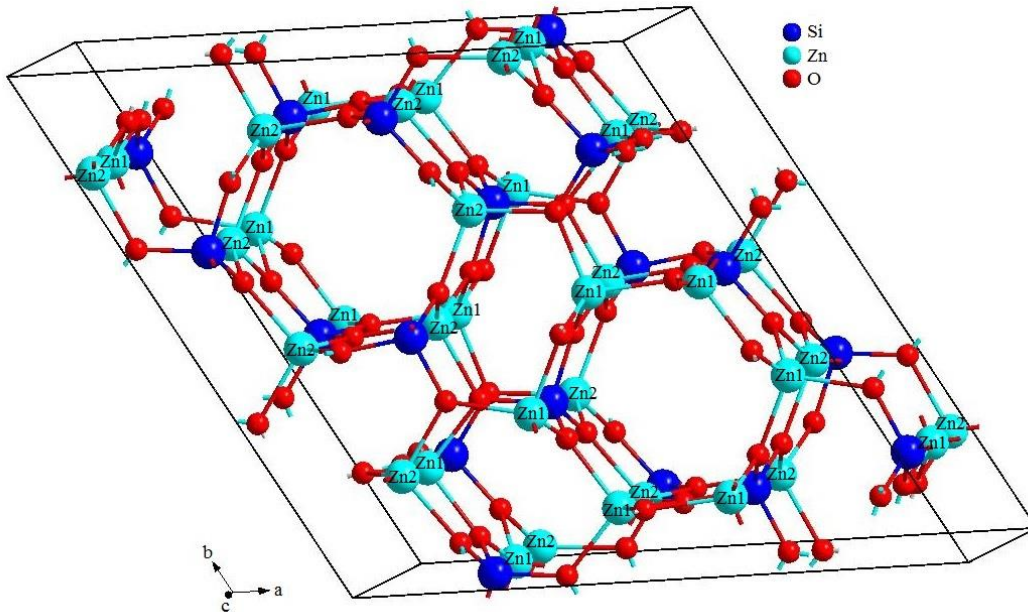


Рисунок 1.6 – Элементарная ячейка α - Zn_2SiO_4 . Zn1 и Zn2 – неэквивалентные кристаллографические позиции цинка. При внедрении ионы Mn^{2+} занимают обе позиции в соотношении 2:1 соответственно.

Zn_2SiO_4 обладает наименьшей полной энергией, а значит, является наиболее стабильной кристаллической модификацией (рисунок 1.7).

Вследствие изовалентности ионов цинка Zn^{2+} и марганца Mn^{2+} и схожести их радиусов ($r_{\text{Zn}} = 0,74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}} = 0,80 \text{ \AA}$), ионы марганца Mn^{2+} при внедрении в решетку виллемита занимают обе неэквивалентные позиции ионов цинка. Распределение между позициями в подавляющем большинстве случаев составляет $\text{Mn}/\text{Zn1} : \text{Mn}/\text{Zn2} \approx 2:1$.

Изменение симметрии кристаллической решетки виллемита и ближайшего окружения вокруг внедренных ионов марганца приводит к изменению симметрии кристаллического поля. Как следствие, в других модификациях $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ наблюдается смещение полосы люминесценции в красную область [66, 67]. Валентное состояние марганца и механизмы рекомбинации носителей заряда в β - и γ -виллемите достоверно не установлены. В диссертационной работе условия получения образцов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ подобраны таким образом, чтобы исключить появление метастабильных фаз. В связи с этим, люминесценция этих фаз в обзоре не рассматривается.

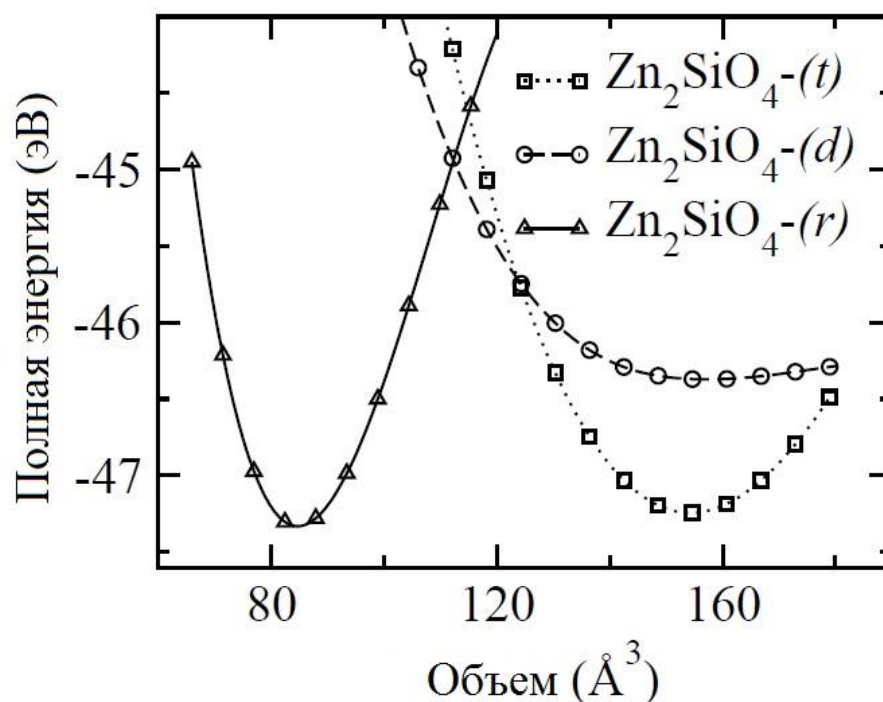


Рисунок 1.7 – Зависимость полной энергии системы от объема элементарной ячейки для тетрагональной ($Zn_2SiO_4-(t)$), тетрагональной дефектной ($Zn_2SiO_4-(d)$, при смещении атома цинка из своего положения в междуузельную позицию), и ромбоэдрической ($\alpha-Zn_2SiO_4-(r)$) модификаций виллемита [65].

Несмотря на изобилие экспериментальных данных, в настоящее время известно немного теоретических работ, посвященных первопринципным расчетам электронной структуры виллемита. Впервые в работе [68] было представлено теоретическое исследование электронной структуры $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ методом самосогласованного поля в приближении многократно рассеивающего X_α -кластера. На основе кластеров $[SiO_4]$, $[ZnO_4]$ и $[MnO_4]$ с учетом длины связей и тетраэдрической симметрии были рассчитаны энергии молекулярных орбиталей и сделано предположение о структуре энергетических зон. Позже авторы [69] рассчитали плотность состояний и ширину запрещенной зоны в Zn_2SiO_4 , используя дискретный вариационный метод и 40-атомную кластерную модель. Обнаружено, что предложенная модель дает систематическое завышение результата на 10 %, однако приведенные данные неплохо согласуются с экспериментом. Авторы [65, 70] использовали теорию функционала плотности

для расчета электронной структуры, оптических свойств и фазовых переходов в системах $\text{ZnSiO}_3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ с разной симметрией.

Из теоретических работ следует, что нижний край зоны проводимости имеет бóльшую дисперсию, чем верх валентной зоны. Положение минимума энергии зоны проводимости и максимума энергии валентной зоны для виллемита находится в точке Γ зоны Бриллюэна. Как и у большинства оксидных соединений, в виллемите основной вклад в проводимость вносят $2p$ -состояния кислорода [71]. Потолок валентной зоны образован гибридами $\text{Zn-}3d$ и $\text{O-}2p$ состояниями, в то время как вклад $\text{Si-}3p$ -электронов незначительный (рисунок 1.8). В окрестностях точки Γ дна зоны проводимости основной вклад вносят $\text{Zn-}4s$, $\text{Si-}3p$ и $\text{O-}2p$ -состояния [65, 68]. Как и в фенаките Be_2SiO_4 , в виллемите эффективные массы носителей заряда малы, при этом имеют место высокая подвижность электронов и n -проводимость. Как следствие, дырки почти неподвижны, и их вклад в перенос носителей заряда много меньше, чем

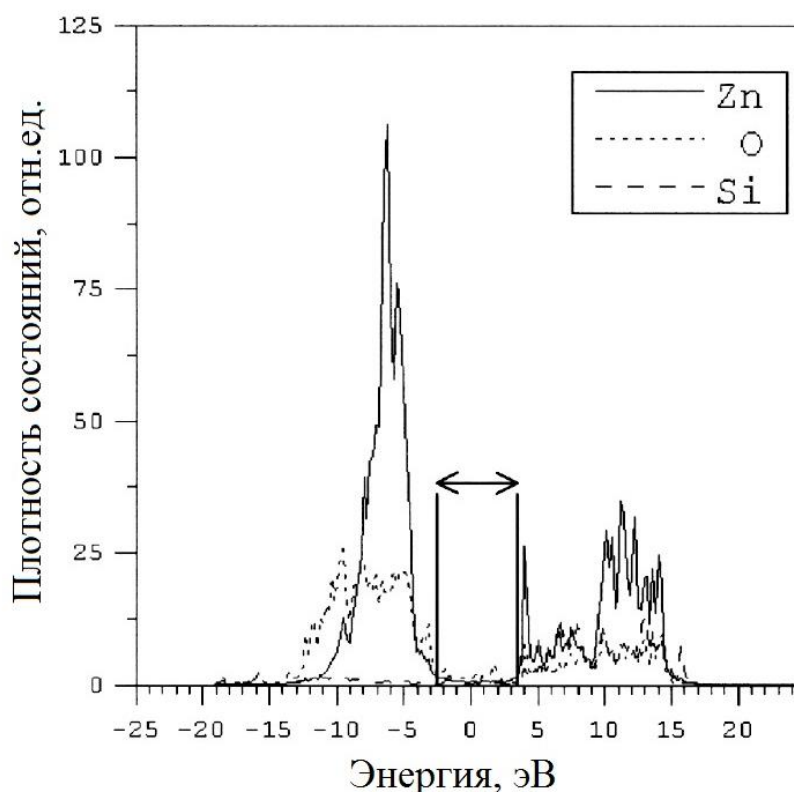


Рисунок 1.8 – Парциальные плотности состояний $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Ширина запрещенной зоны обозначена стрелкой [69].

электронов зоны проводимости. Расчетное значение ширины запрещенной зоны Zn_2SiO_4 составило 6,0 эВ, что коррелирует с величиной, полученной экспериментально – 5,0-6,2 эВ [72–74]. Впервые ширина запрещенной зоны виллемита была определена Крёгером по спектрам оптической абсорбции и составила 5,6 эВ [75]. В области ниже 5,6 эВ на спектрах наблюдается длинный «хвост», который указывает на наличие в запрещенной зоне диффузных уровней с низкой плотностью состояний. Действительно, авторами [48] была обнаружена фотопроводимость в диапазоне 3,8-5,6 эВ даже в недопированном виллемите.

В работе [68] показано, что переходы между зонами происходят с участием $2p$ -состояний кислорода и $3p$ -состояний кремния. Поскольку $3d$ -уровни Zn полностью заполнены, вероятность электронных переходов между ними и $O-2p$ -состояниями низкая. В то же время вероятность переходов между частично заполненными $Si-3p$ и $O-2p$ -состояниями значительно выше. Таким образом, поглощение фотонов виллемитом Zn_2SiO_4 начинается около 3,8 эВ, а скачкообразное увеличение поглощения происходит только при энергии возбуждения выше 5,0 эВ, когда в процесс переноса заряда вовлекаются $3p$ -состояния кремния. Важно отметить, что электронная структура ионов Zn^{2+} и O^{2-} , находящихся в неэквивалентных кристаллографических позициях, отличается незначительно.

Оптические и электрические свойства недопированного виллемита по теоретическим оценкам проявляют изотропию в направлении вектора приложенного электрического поля E , параллельно кристаллографическим осям a и b (рисунок 1.9) [65]. В случае $E||c$ наблюдается анизотропия. Коэффициент отражения изменяется немонотонно, для всех направлений E наблюдается максимум $R(\omega)$ около 10 эВ. Схожая ситуация наблюдается для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$: поглощение значительно увеличивается при энергии выше 5 эВ и достигает максимума около 12 эВ.

Как было сказано ранее, при внедрении в кристаллическую решетку Zn_2SiO_4 ионы Mn^{2+} занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции Zn1 и Zn2. Идентичность валентностей Zn^{2+} и Mn^{2+} приводит к высокой растворимости

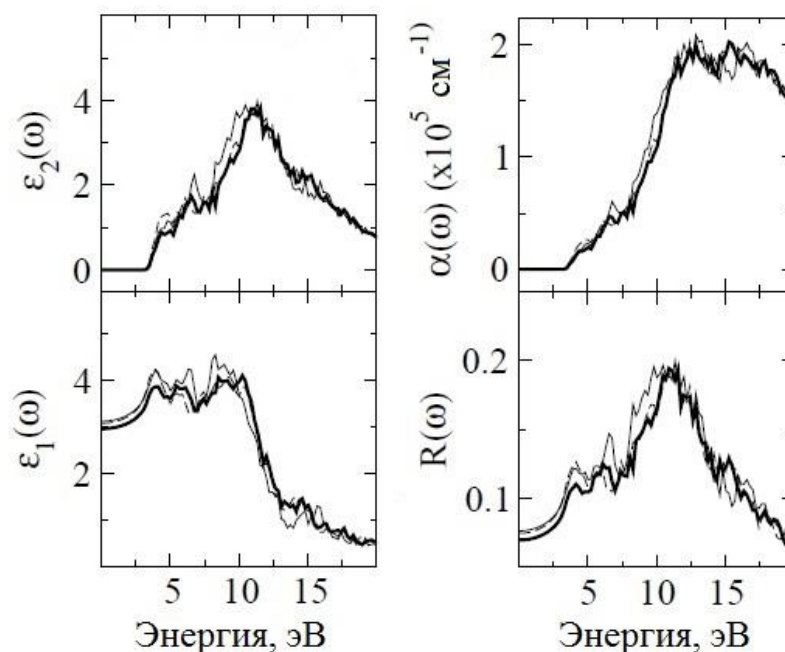


Рисунок 1.9 – Оптические спектры α - Zn_2SiO_4 . Сплошная жирная линия соответствует направлению электрического поля E параллельно кристаллографической оси a ; сплошная тонкая линия – $E||b$; пунктир – $E||c$ [65].

последнего в решетке виллемита даже при относительно невысокой температуре синтеза (около 1000°C и менее) и не требует введения компенсаторов заряда. Локальная симметрия допированных кластеров $[\text{MnO}_4]^{6-}$ C_1 такая же, как и в ортосиликатной матрице. Вследствие еще большей по сравнению с Zn-O неравности длин связей Mn-O (средняя длина составляет $2,034 \text{ \AA}$) тетраэдры $[\text{MnO}_4]^{6-}$ сильно искажены.

В состоянии свободного иона Mn^{2+} имеет конфигурацию основного состояния $3d^5$ электронной оболочки $S = 5/2$. Энергетическое расстояние между термами возбужденного 4G и основного 6S состояний составляет $3,42 \text{ эВ}$ [76]. Согласно диаграмме Танабэ-Сугано [77] в тетраэдрическом поле орбитальное вырождение терма 4G снимается полностью из-за низкой симметрии кристаллического окружения. Терм 4G расщепляется на четыре подуровня, которые опускаются ниже по энергии в сравнении со свободным ионом (рисунок 1.10). При этом подуровень 4T_1 оказывается нижним, потому что его энергия больше всего уменьшается с ростом поля. В то время как

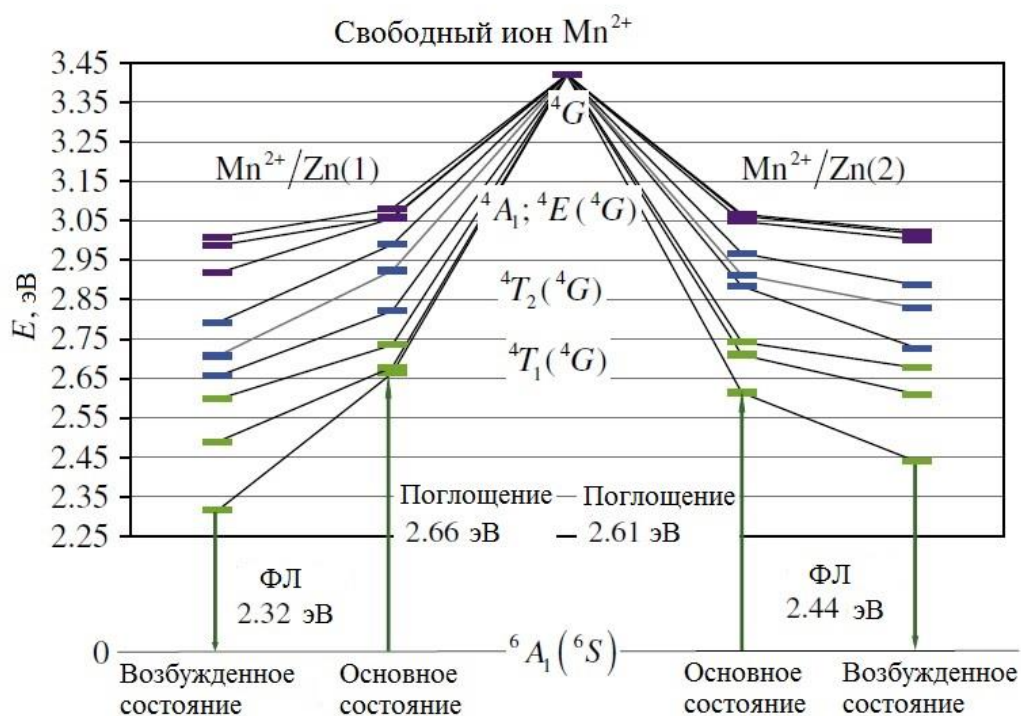


Рисунок 1.10 – Диаграмма энергетических состояний вертикальных переходов в ионах марганца Mn^{2+} ($3d^5$), занимающих две неэквивалентные кристаллографические позиции [76].

основной уровень $6A_1$ и уровень $4E$ реагируют на изменение кристаллического поля слабо.

Рассчитанные теоретически энергии вертикального излучательного перехода $4T_1(4G) \rightarrow 6A_1(6S)$ равны 2,32 и 2,44 эВ для $Mn^{2+}/Zn1$ и $Mn^{2+}/Zn2$ соответственно. Данные значения коррелируют с положением максимума фотолюминесценции при 2,37 эВ, полученного экспериментально. Стоксов сдвиг для перехода $4T_1(4G) \rightarrow 6A_1(6S)$ равен 0,17 эВ для позиции $Mn/Zn2$ и 0,34 эВ для $Mn/Zn1$, полный стоксов сдвиг может быть оценен как сумма двух вкладов.

Кроме того, в работе [68] обсуждается возможная стабильность ионов марганца в степени окисления 3+ и 4+, занимающих позиции цинка в структуре α - Zn_2SiO_4 . Показано, что вероятность нахождения ионов активатора в междуузлиях или полых «каналах» кристаллической решетки низкая. Такие ионы могут появляться в частично-упорядоченной α - Zn_2SiO_4 -модификации, полученной при

температуре 800-1000 °С, и создавать конкуренцию основному каналу излучательной рекомбинации.

Экспериментальные данные подтверждают, что допированный марганцем виллемит $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ проявляет ФЛ с максимумом около 2,36 эВ (525 нм) при возбуждении фотонами в диапазоне 4,7-5,0 эВ (рисунок 1.11). Как правило, полоса ФЛ единственная и, вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия, имеет значительную ширину. Это излучение соответствует запрещенному по спину электронному переходу ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$, поэтому время затухания свечения достаточно велико и составляет десятки миллисекунд.

Спектр возбуждения фотолюминесценции $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в полосе 2,36 эВ представляет собой широкую структурную полосу в диапазоне 5,5-3,5 эВ (рисунок 1.11, вставка). Основная полоса возбуждения ФЛ внутрицентрового $d-d$ перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ находится при 4,8-5,0 эВ в зависимости от концентрации марганца. В области 3,5-4,8 эВ можно наблюдать полосы возбуждения других внутрицентровых $d-d$ -переходов, энергии которых указаны в таблице 1.1 [44, 78].

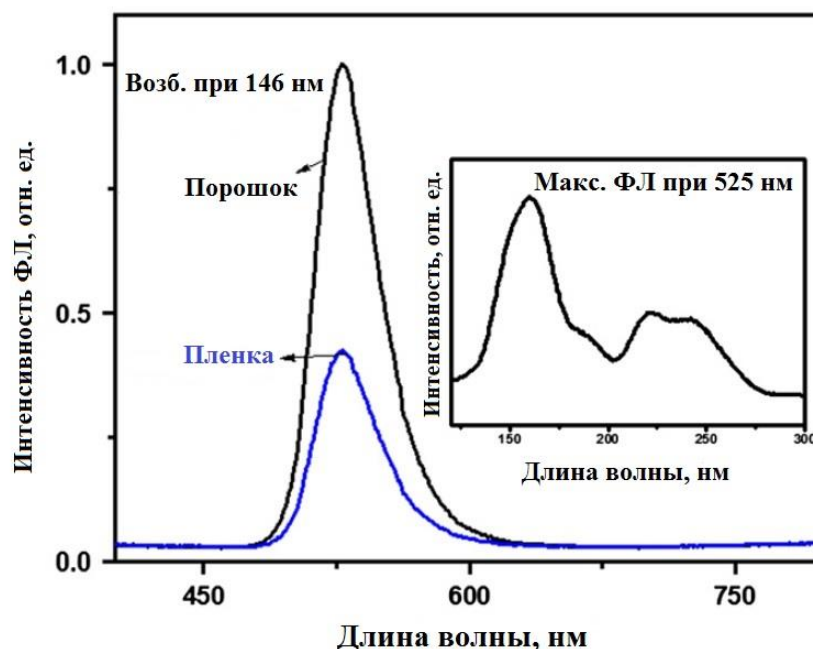


Рисунок 1.11 – Фотолюминесценция порошка и пленки $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, возбужденная фотонами с длиной волны 146 нм. На вставке приведен спектр возбуждения свечения в максимуме полосы 525 нм [78].

Таблица 1.1 – Энергии внутрицентровых $d-d$ -переходов в ионах Mn^{2+} , внедренных в Zn_2SiO_4

Энергия электронного перехода, эВ	Электронный переход
4,88-5,0	Ионизация $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$, перенос электрона в зону проводимости Zn_2SiO_4
3,75	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
3,48	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$
3,36	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
2,93	${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1/{}^4E$
2,85	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
2,63	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$

Как правило, носители заряда с возбужденных 4T_2 и 4E -уровней безызлучательно переходят на уровень 4T_1 , и затем происходит излучательная релаксация в основное состояние 6A_1 .

Простейшая зонная диаграмма $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ показана на рисунке 1.12. Поскольку ширина запрещенной щели ортосиликатной матрицы (5,5-6,2 эВ) значительно больше энергии порога внутрицентрового перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (2,6 эВ), возможно проявление двух типов излучательной рекомбинации носителей заряда – внутрицентрового и зонного [14]. При возбуждении ФЛ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ фотонами с энергией до 3,9 эВ реализуется внутрицентровый $d-d$ канал люминесценции без непосредственного участия зонных состояний матрицы. Если энергия фотонов выше 3,9 эВ, происходит ионизация ионов Mn^{2+} с образованием $Mn^{3+} + e^-$ и перенос электронов в зону проводимости Zn_2SiO_4 . Далее носители заряда безызлучательно релаксируют на нижний возбужденный уровень $Mn^{2+} {}^4T_1$ или диффундируют на собственных дефектах матрицы. В зависимости от предпочтительного канала релаксации электронных возбуждений отличаются и спектрально-кинетические параметры свечения. В частности, изменяется вид кривых затухания и длительность свечения, полная ширина полосы и эффективность ФЛ [47, 79].

Авторы [43] подробно изучили фотолюминесценцию монокристалла $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при возбуждении в вакуумно-ультрафиолетовом диапазоне

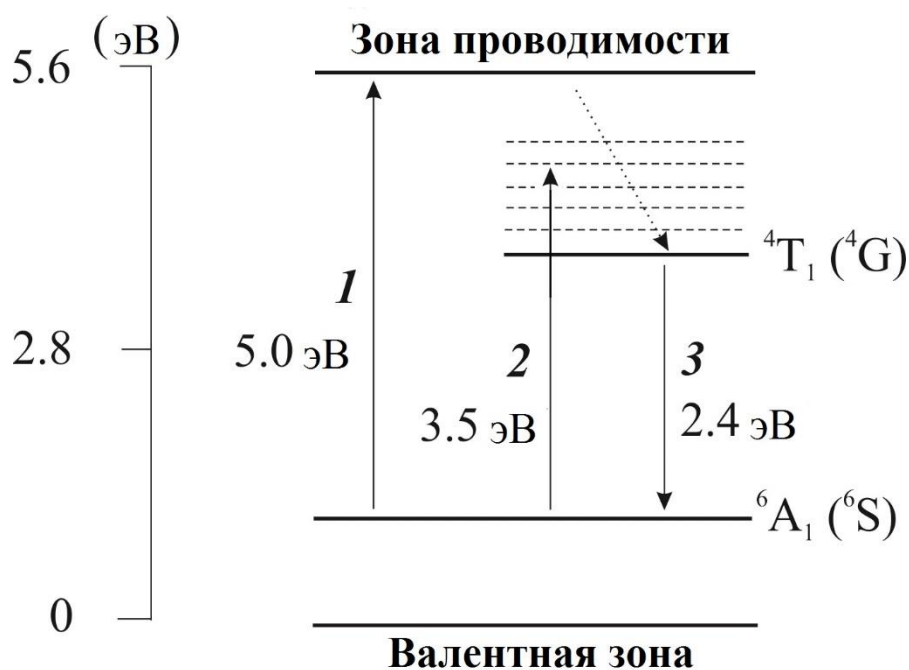


Рисунок 1.12 – Зонная диаграмма $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$: 1 – ионизация Mn^{2+} до $Mn^{3+} + e^-$, 2 – возбуждение иона Mn^{2+} ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, 3 – излучательная рекомбинация ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$.

Пунктиром обозначены безызлучательные переходы. [53]

(рисунок 1.13). Показано, что при высокой энергии возбуждающих фотонов (энергия составляет 2 или $4E_g$) возникает новый механизм релаксации, состоящий в генерации вторичных электронно-дырочных пар посредством межзонных Оже-переходов первичных зарядов (т.н. размножение электронных возбуждений). Время релаксации имеет, предположительно, тот же порядок, что и характерное время вибрационных взаимодействий – 10^{-10} - 10^{-12} с. В этом случае квантовый выход имеет тенденцию к увеличению, однако необходимо учитывать безызлучательные потери в приповерхностном слое материала.

В идеальном случае кривые затухания люминесценции в полосе 2,36 эВ представляют собой экспоненциальную функцию, в составе которой выделяют быстрый и медленный временные компоненты. Быстрый компонент кривой затухания ФЛ соответствует релаксации изолированных возбужденных ионов Mn^{2+} , а медленный ассоциируется с миграцией носителей заряда на собственных ловушках ортосиликатной матрицы. Поскольку электронный переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ запрещен по спину, время затухания ФЛ составляет около 1 мс для прямого

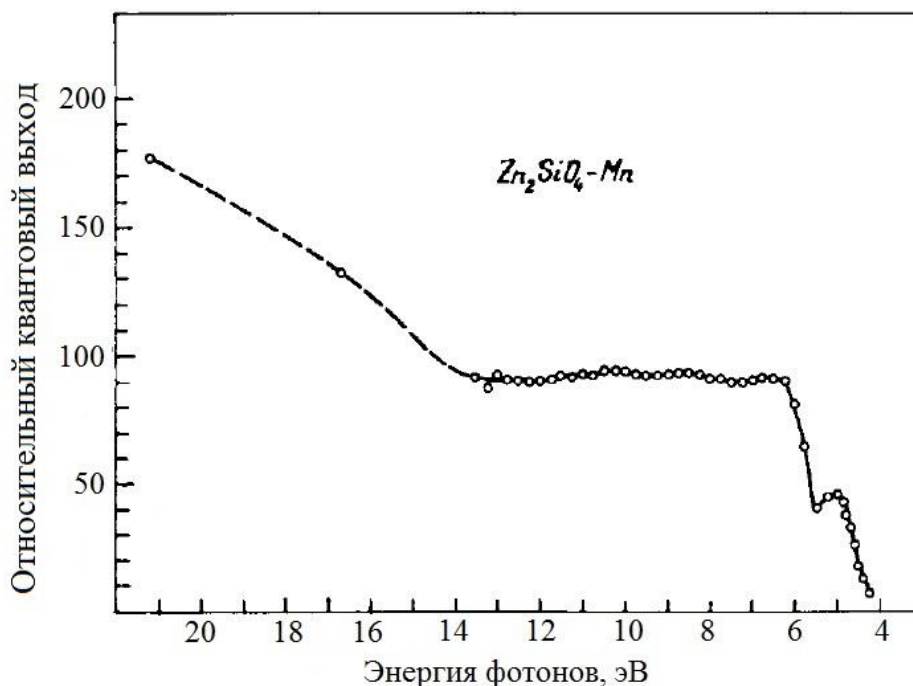


Рисунок 1.13 – Спектр возбуждения ФЛ монокристалла $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (0,2 моль %) [43].

внутрицентрового $d-d$ канала и 10-15 мс для канала возбуждения с участием матрицы.

Однако экспоненциальный вид кривых затухания наблюдается только для небольших концентраций Mn^{2+} – до 1-3 ат. % (рисунок 1.14). При увеличении содержания допанта скорость релаксации увеличивается, и кривые уже не описываются экспоненциальным законом. В настоящий момент в литературе нет единого мнения о механизме концентрационного тушения. Авторы [80] на примере $ZnS:Mn^{2+}$ предложили в качестве объяснения модель безызлучательного взаимодействия центров свечения Mn^{2+} . В работах [81, 82] было сделано предположение о взаимодействии изолированных ионов Mn^{2+} с парами Mn-Mn, которое приводит к усложнению кривой затухания. Кроме того, при облучении фотонами с энергией, близкой к значению запрещенной щели Zn_2SiO_4 , следует учитывать рекомбинацию носителей заряда на собственных дефектах матрицы [83].

Изменение концентрации активатора также может существенно влиять на спектрально-кинетические характеристики люминофора. Так, повышение

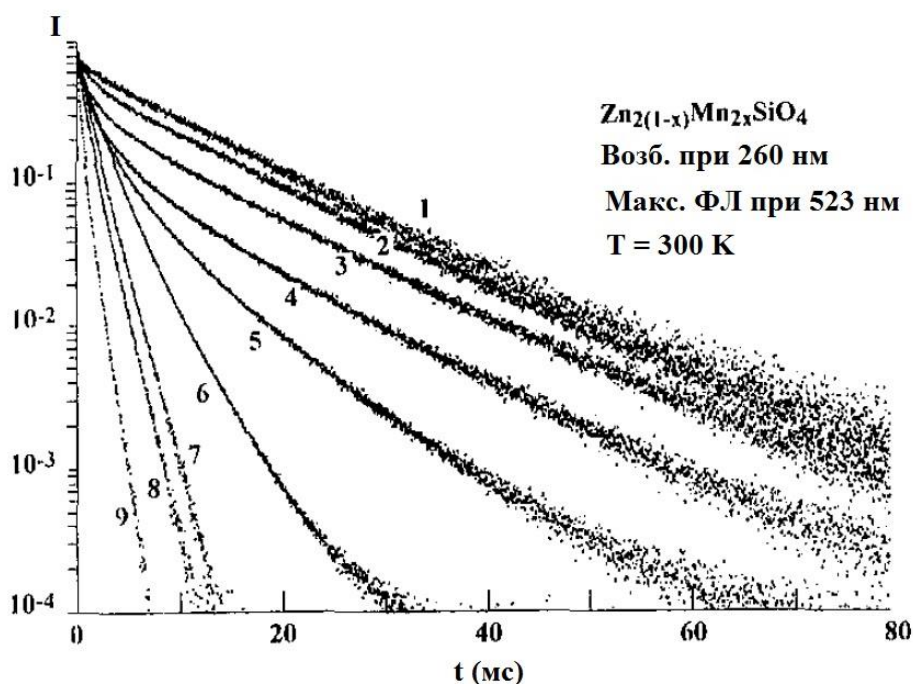


Рисунок 1.14 – Нормированные на единицу кривые затухания ФЛ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ при 523 нм, длина волны возбуждения 260 нм, концентрация марганца: 1 – 0,0005; 2 – 0,0025; 3 – 0,010; 4 – 0,025; 5 – 0,040; 6 – 0,060; 7 – 0,090; 8 – 0,10; 9 – 0,125 [81].

содержания марганца приводит к уменьшению времени затухания люминесценции, что делает виллемит $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ перспективным для современных плазменных панелей. Однако с другой стороны возрастает вероятность безызлучательного взаимодействия соседних ионов Mn^{2+} , а значит, эффективность люминесценции будет падать (хорошо известный эффект концентрационного тушения).

1.5.2. Особенности синтеза и люминесцентных свойств наноразмерного виллемита $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

В литературе описаны разнообразные методы синтеза наноразмерного виллемита, допированного марганцем и/или другими ионами переходных и редкоземельных металлов. Широкое распространение получили так называемые методы «мокрой» химии («снизу-вверх»), например, золь-гель, гидротермальный и сольвотермальный синтез. Золь-гель метод позволяет применять большое разнообразие прекурсоров и растворителей для того, чтобы синтезировать

материал с заданной морфологией наночастиц и варьировать их размер в пределах от единиц до сотен нанометров [64, 84–86]. Взаимодействие компонентов на молекулярном уровне обеспечивает гомогенное распределение ионов активатора в ортосиликатной матрице. Особенностью метода является тот факт, что продукт, получаемый после гелеобразования, чаще всего аморфный. Вследствие этого требуется дополнительная термообработка для получения желаемой кристаллической модификации, что, несомненно, приводит к увеличению размера частиц. Гидротермальный и сольвотермальный методы позволяют получить кристаллический виллемит без дополнительного отжига [57, 87, 88]. Однако требуется специальное оборудование для того, чтобы обеспечить высокую температуру (до 400 °С) и/или давление (до 30 МПа) в процессе синтеза. С целью получить нано-виллемит традиционным твердофазным спеканием, прибегают к использованию наноразмерных прекурсоров [66, 89]. Такой подход позволяет изготовить наноматериал с размером частиц около 100 нм.

В литературе не обнаружено информации о синтезе наноразмерного виллемита методом дезинтеграции микрокристаллического материала («снизу-вверх»). Указанным способом удастся получить в наноразмерном состоянии даже твердые карбиды и оксиды, причем достигнув узкой дисперсии по размерам частиц [2, 4, 19]. Поскольку $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ относится к мягким материалам (твердость по шкале Мооса около 4), ожидается, что гомогенный монофракционный нанопорошок сформируется после дезинтеграции длительностью менее 24 часов. Однако следует иметь ввиду, что большая энергия мелющих тел может существенно изменить распределение ионов активатора в решетке виллемита, а значит, привести к изменению спектрально-кинетических характеристик ФЛ.

Следует отметить, что наноструктурный виллемит, недопированный марганцем, при возбуждении фотонами с энергией около 5,0 эВ проявляет ФЛ в видимой области спектра (рисунок 1.15) [90]. Установлено, что широкая полоса в диапазоне 400-600 нм возникает в результате электронных переходов ЗП-ВЗ в примесной фазе ZnO. При усовершенствовании методики синтеза возможно

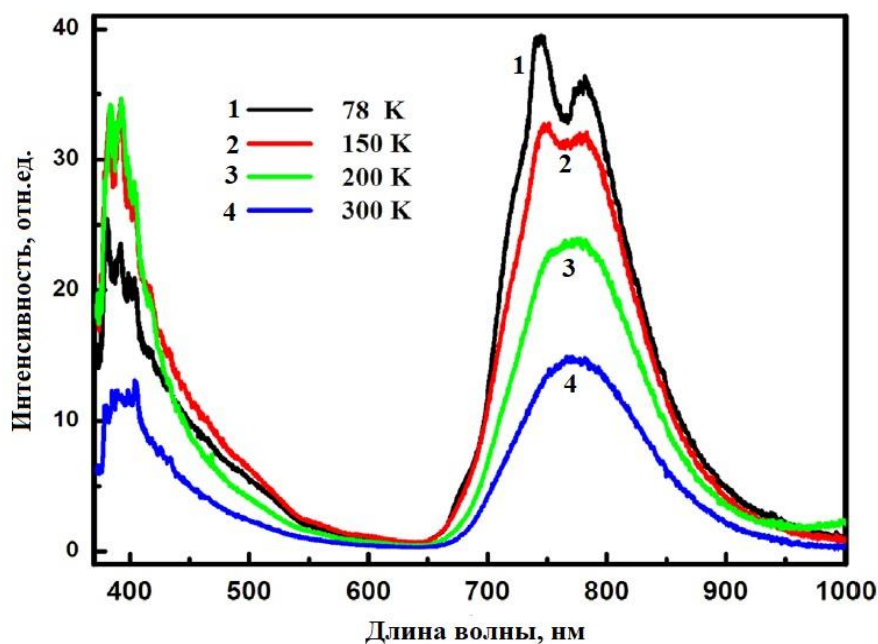


Рисунок 1.15 – Спектры ФЛ наноструктурного Zn_2SiO_4 при различных температурах [90].

получить виллемит, в котором не содержится примесных фаз. Полоса при 760 нм ассоциируется с излучением в результате рекомбинации носителей заряда с участием вакансий кислорода и гидроксильных групп на интерфейсах Zn-O-Si.

Экспериментально определено, что спектральное положение и структура основной полосы ФЛ при 2,36 эВ наноразмерного $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (рисунок 1.16), синтезированного вышеуказанными и другими методами, подобны ФЛ объемного виллемита [84, 91–96]. Наносостояние характеризуется более низкой кристалличностью и бóльшим количеством дефектных состояний, чем крупнокристаллический материал. Изменение кристаллического поля вокруг ионов активатора приводит к изменению величины расщепления между основным и возбужденным уровнями внутри $3d^5$ -оболочки ионов Mn^{2+} . При этом происходит сдвиг положения максимума ФЛ наноразмерного виллемита (обычно на величину около 0,1 эВ). Кроме того, точечные дефекты, выходящие на границы наночастиц при их формировании, принимают участие в процессах

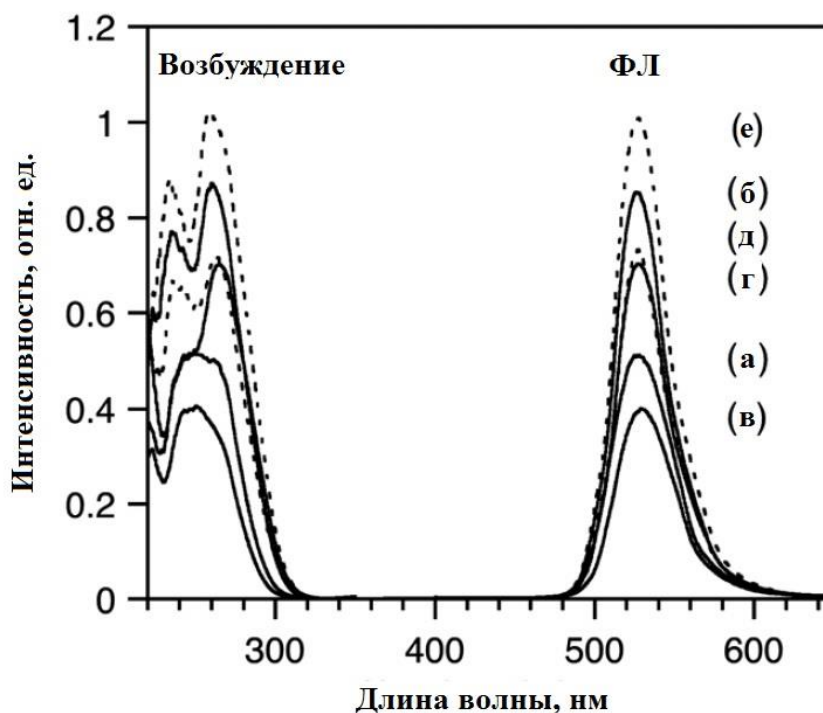


Рисунок 1.16 – Спектры возбуждения и ФЛ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, полученного методом гомогенного осаждения и отожженные при 1100 °C (а) и 1300 °C (б); твердофазным спеканием при температурах 1100 °C (в) и 1300 °C (г); промышленные люминофоры марок GYL-D1 (д) и G-29 (е) [96].

безызлучательной релаксации электронных возбуждений.

С одной стороны, это позволяет на порядок уменьшить время затухания ФЛ, что важно для практического применения в современных дисплеях. Наряду с этим, необходимо учитывать сопутствующее понижение интенсивности ФЛ вследствие конкуренции излучательного и безызлучательного каналов релаксации.

Следует подчеркнуть, что эффективность нанокристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ не уступает микрокристаллическому, а эксплуатационные свойства во многом превосходят (рисунок 1.17) [72, 97].

Кинетика затухания ФЛ наноразмерного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ имеет те же закономерности, что и для объемного материала: значительная концентрационная зависимость (безызлучательный перенос энергии возбуждения между соседними ионами марганца), зависимость от энергии возбуждения (конкуренция

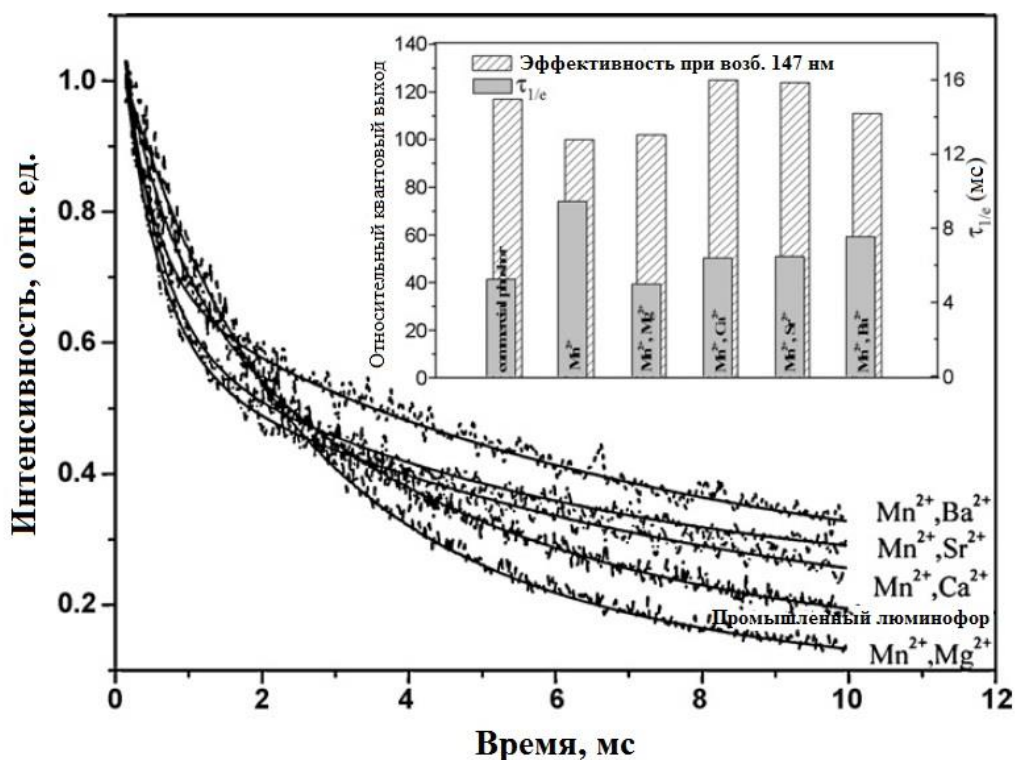


Рисунок 1.17 – Кинетика затухания люминесценции в полосе 2,36 эВ и относительная эффективность наноструктурного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [92]. (излучательных каналов релаксации) и вероятность миграции носителей заряда на собственных дефектах кристаллической структуры ортосиликатной матрицы, которые проявляются в наносостоянии.

1.6. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы

Принимая во внимание экспериментальные и теоретические данные рассмотренных в обзоре работ, посвященных $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на более чем полувековую историю исследований, и в настоящее время наблюдается значительный интерес к виллемиту $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ как перспективному люминофору для фундаментальных и прикладных задач.
2. В последнее десятилетие направление исследований сместилось в сторону разработки и усовершенствования методов получения наноразмерного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Наиболее широкое распространение получили химические методы. Нередко нанопорошки-прекурсоры, полученные золь-гель

методом, используются в твердофазном синтезе для изготовления ультрадисперсной керамики виллемита.

3. Большая часть современных экспериментальных данных посвящена определению спектрально-кинетических и эксплуатационных (например, адгезия, термо- и химическая стойкость) характеристик материала. Наблюдается недостаток фундаментальных работ, выявляющих особенности механизма переноса энергии в наноразмерном виллемите.

4. Необходимо дополнить и уточнить данные о механизме взаимодействия конкурирующих каналов возбуждения люминесценции наноразмерного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$: внутрицентрового, межзонного, с учетом собственных дефектов матрицы Zn_2SiO_4 .

5. По-прежнему в литературе недостаточно данных о концентрационных зависимостях фотолюминесценции наноразмерного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Экспериментально были установлены разные концентрационные пороги для энергий возбуждения ФЛ от 4,8 до 10 эВ, изучены спектрально-кинетические параметры фотолюминесценции в широком диапазоне концентраций марганца. Однако не было предложено исчерпывающего объяснения механизма тушения свечения, который бы учитывал особенности наноразмерного состояния.

6. Практически отсутствуют исследования люминесцентных свойств пористых нанокомпозитов с внедренным в поры виллемитом. Для улучшения качества и люминесцентных свойств композиционного материала необходимо решить проблему полного гомогенного заполнения ксерогелем люминофора пор ПАОА.

На основании вышесказанного была сформулирована *цель работы*: комплексный анализ спектрально-кинетических параметров фотолюминесценции $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в виде нанопорошков, пленок, пористых структур и

керамики с кристаллической структурой α - 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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

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

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1. Объекты исследования и методы их получения

В данной работе исследованию подвергались три группы объектов, классифицировать которые удобно по способу получения: 1) нанопорошки виллемита, полученные *методом высокоэнергетического размола*; 2) виллемит, полученный по *золь-гель методике*: нанопорошковые компакты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, сплошные пленки на монокристаллическом кремнии и наночастицы $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, внедренные в пористый оксид алюминия; 3) ультрадисперсная керамика $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученная *твердофазным спеканием нанопорошков-прекурсоров*.

Как было сказано ранее в литературном обзоре, дезинтеграция материала методом высокоэнергетического размола относится к группе технологий синтеза, называемой «сверху-вниз». Наночастицы в этом случае образуются в следствие раскалывания микрокристаллических зерен. В зависимости от энергии и длительности размола возможно получить порошки с заданным размером наночастиц и узкой дисперсией по размерам. Однако следует учитывать, что большая кинетическая энергия мелющих тел расходуется не только на разбивание крупных частиц, но и способствует возникновению микродеформаций кристаллической решетки (изменению межплоскостных расстояний и углов, положения примесных атомов). Поэтому вопрос о влиянии созданных в процессе дезинтеграции искажений решетки на характеристики ФЛ полученного наноломинофора остается открытым.

Золь-гель метод относится к фундаментально другой группе методов получения наноматериалов – «снизу-вверх». Суть метода заключается в образовании и росте наночастиц из атомов и молекул в процессе химической реакции. Подобрав соответствующие растворители, прекурсоры и условия протекания золь-гель перехода, удастся добиться гомогенного распределения ионов марганца в кристаллической решетке ортосиликата цинка, а также контролировать морфологию наночастиц [90, 98–100]. На таких образцах удобно исследовать концентрационные зависимости люминесценции виллемита в

широком диапазоне концентраций активатора. Следует отметить, что для образования $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ требуется дополнительный отжиг при температурах от 900 до 1200 °С, который приводит к некоторому укрупнению частиц [64].

Золь-гель метод также является удобным способом внедрения наночастиц люминофора в пористые матрицы [29, 30]. Ограниченный диаметр пор препятствует агрегации наночастиц виллемита и способствует формированию наночастиц определенного размера и формы.

Метод твердофазного спекания успешно применяется для синтеза керамических материалов с высокой степенью кристалличности [101]. Для того, чтобы получить наноструктурный материал, в последнее время прибегают к использованию нанопорошковых прекурсоров [102–104]. В процессе спекания размер частиц увеличивается, но не выходит за пределы нанодиапазона, что обеспечивает получение гомогенного монофазного люминофора с размером частиц около 100 нм. Кроме того, такая керамика характеризуется развитой поверхностью и высокой плотностью.

Таким образом, выбор объектов исследования и методов их получения обоснован необходимостью контролировать размер и морфологию наночастиц, целенаправленно сформировать определенную кристаллическую модификацию виллемита ($\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$), варьировать концентрацию активатора в широких пределах. Применение фундаментально разных технологий получения наноразмерного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ («сверху-вниз» и «снизу-вверх») дает возможность проследить влияние условий синтеза на структуру и фотолюминесцентные характеристики виллемита.

2.2. Экспериментальные методики аттестации образцов

2.2.1. Рентгеновская дифракция и расчет размера наночастиц

Аттестация образцов по структуре, фазовому составу и размерам частиц проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu MAxima XRD-7000. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° с шагом $\Delta\theta = 0,03^\circ$ и экспозицией в каждой точке 3-5 с.

Фазовый состав образцов был определен с помощью программных пакетов Match! с встроенной базой данных Crystallography Open Database (COD) и WinXPow со ссылками на кристаллографическую базу Powder Diffraction Database (PDF).

Средний размер частиц в нанопорошках, ультрадисперсной керамике и пленках виллемита $Zn_2SiO_4:Mn$ оценивали как размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle D_{ОКР} \rangle$ методом Вильямсона-Холла [105]. Данный метод позволяет разделить вклады от размерного и деформационного уширений дифракционных пиков и определить величину ОКР и микродеформаций кристаллической решетки количественно. Для аппроксимации профиля пиков была выбрана функция псевдо-Фойгта, представляющая собой взвешенную суперпозицию функций Гаусса и Лоренца [4]:

$$V(\theta) = ca \left[1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1 - c)a \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_G^2} \right], \quad (2.1)$$

где c – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность пика; θ_L и θ_G – параметры распределений Лоренца и Гаусса, соответственно; a – нормирующий множитель интенсивности; θ_0 – положение максимума функции и пика. Поскольку для регистрации дифрактограмм использовалось рентгеновское излучение с двумя трудноразделимыми длинами волн $\lambda_1 = 154,056$ и $\lambda_2 = 154,439$ пм ($CuK\alpha_{1,2}$), каждый пик давал дублет с интенсивностью 0,497 от основной линии $CuK\alpha_1$. В связи с этим, для описания одного пика использовали суперпозицию двух функций псевдо-Фойгта (2.1): $V(\theta) = V_1(\theta) + 0,497 \cdot V_2(\theta)$. Положения максимумов $\theta_{0,1}$ и $\theta_{0,2}$ в соответствии с законом Вульфа-Брегга связаны через межплоскостное расстояние, соответствующее данному пику, по формуле

$$2\theta_{0,2} = 2 \arcsin \left[(\lambda_2 / \lambda_1) \sin(2\theta_{0,1} / 2) \right]. \quad (2.2)$$

Численные значения параметров a , c , θ_0 , θ_L и θ_G для каждого пика находили с помощью аппроксимации экспериментальной дифракционной картины методом наименьших квадратов.

Микродеформация кристаллической решетки $\varepsilon = \Delta d/d_0$, где d_0 – среднее межплоскостное расстояние, а Δd – его изменение, вносит деформационный вклад $\beta_d = 2\varepsilon \tan \theta$ в уширение пика. Следовательно, полное уширение пика $\beta(2\theta)$ является суперпозицией размерного β_s и деформационного β_d уширений, т.е.

$$\beta = \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2}. \quad (2.3)$$

Размер ОКР определяли по формуле

$$\langle D_{OKP} \rangle = K_{hkl} \cdot \lambda / \cos \theta \cdot \beta(2\theta) = 1/\beta^*(2\theta=0), \quad (2.4)$$

где $\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta) \cos \theta / \lambda$ – приведенное уширение. Таким образом, средний размер ОКР определяли, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ для каждого дифракционного пика на значение вектора рассеяния $s = 2(\sin \theta) / \lambda = 0$, а величину микродеформации кристаллической решетки находили из наклона этой прямой.

Периоды кристаллической решетки виллемита a и c связаны выражением

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.5)$$

где d_{hkl} – межплоскостные расстояния; h , k и l – индексы Миллера соответствующих кристаллографических плоскостей. Систематическая ошибка, связанная с неидеальностью установки образца во время эксперимента, нивелирована с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Райли:

$$0,5 \cdot \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right), \quad (2.6).$$

При аппроксимации дифрактограмм виллемита, подвергнутого дезинтеграции путем высокоэнергетического размола, следует учитывать тот факт, что при малой длительности процесса наряду с наночастицами в материале присутствуют крупные микрокристаллические частицы. Т.к. виллемит принадлежит к мягким материалам (твердость по шкале Мооса около 4), то, при используемых в эксперименте параметрах процесса, время, при котором сохраняется крупнокристаллическая фракция с размером более 100 нм, составляет около 60 минут. В этом случае дифракционные пики виллемита, подвергнутого

размолу, целесообразно описывать, применяя суперпозицию четырех функций псевдо-Фойгта (2.1) – по две на крупную и мелкую фракции в составе, учитывая их вклады в общую интенсивность пиков.

При этом зависимости объемной доли наночастиц и размера ОКР от продолжительности размолта описывались соотношениями, предложенными в [106]:

$$D(\tau) = (D_0 - D_{\min})/(1+b\tau) + D_{\min}, \quad (2.7)$$

$$V(\tau) = a/(1 - \exp(-\tau/\tau_0)), \quad (2.8)$$

где D_0 – исходный размер частиц до размолта, D_{\min} – минимальный размер частиц, достигаемый с помощью дезинтеграции, b – коэффициент, который связан с мягкостью материала, и показывает, насколько быстро можно размолоть материал и достичь минимального размера частиц; a – объемный вклад наноразмерной фракции, τ – длительность размолта.

2.2.2. Растровая электронная и атомно-силовая микроскопия, элементный анализ

Морфологию нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Sigma VP в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 3-5 кВ и фокусном расстоянии 3-5 мм. Толщину и микроструктуру нанокомпозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$, а также пленок виллемита на микрокристаллическом кремнии, определяли с помощью РЭМ Hitachi S-4800 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ и минимальном фокусном расстоянии 5 мм.

Для того, чтобы оценить содержание цинка и кремния в объеме пор анодного оксида алюминия использовали энерго-дисперсионный спектрометр Quantax 200 с разрешением 0,125 эВ (микроскоп Hitachi S-4800). Энерго-дисперсионный анализ проводился методом линейного сканирования перпендикулярного подложке среза образца с шагом 1 пиксель. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, фокусное расстояние – 8 мм, что позволило получить РЭМ-фотографию с размером одного пикселя, равным 19 нм. Кривые распределения цинка и кремния

получены путем компьютерной обработки данных с помощью специального программного обеспечения к спектрометру. В центре каждой анализируемой области определялись интенсивности характеристических рентгеновских линий $Zn_{L\alpha}$ и $Si_{K\alpha}$ по отношению к интенсивности $Al_{K\alpha}$ -линии, при этом интенсивность указанной линии принималась за 100 %, так как Al присутствует во всем объеме композитов в больших количествах.

Микроскопические исследования излома наноразмерной керамики виллемита проводились с использованием атомно-силового микроскопа Solver 47p в режимах рельефа и фазового контраста. Разрешающая способность микроскопа 5 нм.

2.2.3. Оптическая абсорбционная спектроскопия и методика определения ширины запрещенной зоны

Спектры оптического поглощения (или диффузного отражения в интегрирующей сфере в случае непрозрачных образцов) были получены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000 в диапазоне от 1,5 до 6,0 эВ.

Определение оптической ширины запрещенной зоны проводилось по методу Тауца [107]:

$$(h\nu F(r))^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.9)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_\infty)^2 / 2r_\infty$ – функция Кубелки-Мунка [108], A – постоянная. Экспонента n определяется природой электронного перехода образца. На основе анализа литературных источников n принималась равной $1/2$, что соответствует прямым разрешенным переходам.

При $(h\nu F(r_\infty))^{1/n} = 0$ значение E_g равно $h\nu$, поэтому для определения E_g строилась зависимость $(h\nu F(r_\infty))^{1/n}$ от $h\nu$. Оптическая ширина запрещенной зоны определялась как точка пересечения прямого участка функции Тауца с осью абсцисс.

2.2.4. Фотolumинесцентная спектроскопия

Фотolumинесценция виллемита при возбуждении в УФ-диапазоне (3,2-5,0 эВ) при температурах 300 К и 77,4 К регистрировалась на спектрофлуориметре Horiba (Fluorolog3) со спектральным разрешением 0,1 нм (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток). Спектры возбуждения ФЛ были нормированы на спектр излучения ксеноновой лампы. Время затухания ФЛ в полосе 2,4 эВ при возбуждении фотонами с энергией от 3,2 до 5,0 эВ при температурах 300 К и 77,4 К нанопорошков и керамики виллемита определяли в диапазоне от 0 до 150 мс в режиме фосфоресценции с задержкой в начальный момент времени 0,05 мс. Времяразрешенные спектры ФЛ во временных окнах от 0 до 0,5, 1,5 и 10 мс регистрировали с задержкой 0,01 мс относительно импульса лампы.

Вследствие ускорения процессов, происходящих в пористых нанокompозитах, кривые затухания ФЛ виллемита, внедренного в ПАОА, регистрировались во временном диапазоне от 0,87 нс до 3,59 мкс в режиме коррелированного во времени подсчета одиночных фотонов (time correlated single photon counting). Метод основан на предположении о том, что вероятность детектирования одного фотона за время t после возбуждающего импульса, пропорциональна интенсивности свечения за это время. Спектральные измерения нанокompозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ проводились с использованием ограничивающей диафрагмы диаметром 3 мм для того, чтобы исключить попадание возбуждающего пучка фотонов на неоднородные по толщине участки на краях образцов.

Регистрация спектров ФЛ в полосе 2,4 эВ в зависимости от энергии возбуждающих фотонов (от 4,5 до 5,8 эВ) в ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ и в нанокompозитах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ проводилась на лабораторной установке кафедры экспериментальной физики УрФУ с применением двойного монохроматора ДМР-4 с кварцевыми призмами и ФЭУ R6358-10 (Hamamatsu). Спектры возбуждения ФЛ нормировались на равное

число возбуждающих фотонов с применением желтого люмогена, имеющего не зависящий от энергии выход ФЛ.

2.2.5. ВУФ-спектроскопия

Времяинтегрированные спектры ФЛ в полосе 2,4 эВ и возбуждения ФЛ в вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) диапазоне 5,0-20,0 эВ были измерены с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции SUPERLUMI (HASYLAB, DESY, Гамбург). Спектры регистрировались при температурах 8,8 и 300 К, спектральное разрешение составляло 3 Å. Спектр возбуждения нормирован на одинаковое число падающих фотонов. Фотолюминесценция регистрировалась с помощью 0,3 м спектрометра ARC Spectra Pro-308i с охлаждаемой CCD-камерой.

2.2.6. Определение абсолютного квантового выхода

Для всех полученных образцов виллемита абсолютный квантовый выход ФЛ (АКВ) в полосе 2,4 эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ определяли на спектрофлюориметре Horiba (Fluorolog3) в специальном эксперименте с использованием интегрирующей сферы.

Значение квантового выхода (КВ) рассчитывали, как отношение количества испущенных фотонов к поглощенным по следующему алгоритму:

$$\varphi_{\text{абс}} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c}, \quad (2.10)$$

где, E_c – площадь под кривой ФЛ исследуемого образца; E_a – площадь под кривой собственного свечения материала ИС; L_c – площадь под кривой возбуждения ФЛ образца; L_a – площадь под кривой возбуждения материала ИС (рисунок 2.1).

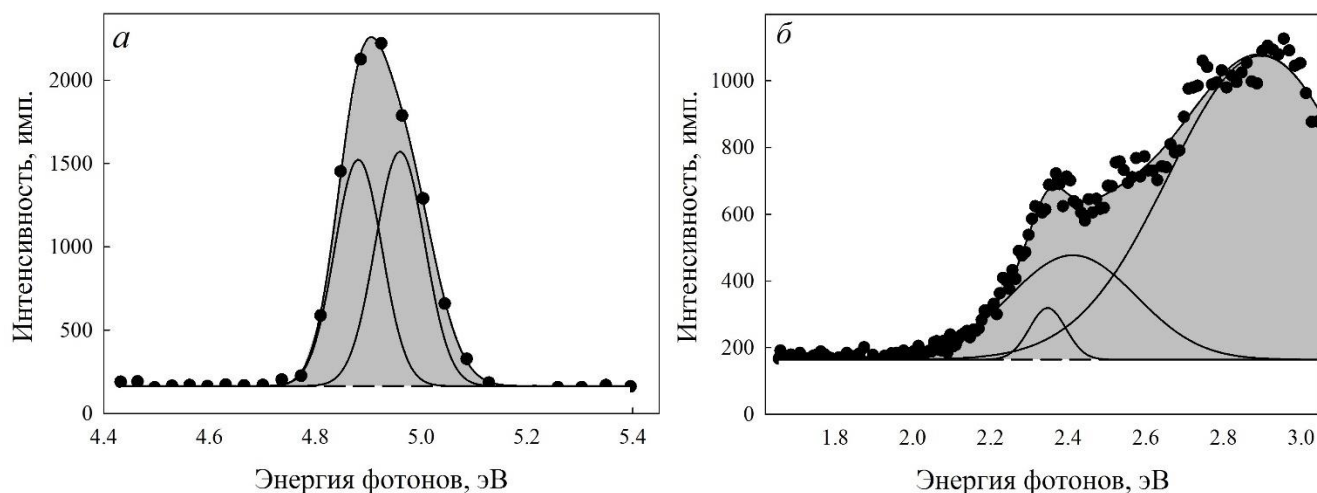


Рисунок 2.1 – Площадь под кривыми возбуждения (*a*) и свечения (*б*) фторопласта, из которого изготовлена интегрирующая сфера. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной кривой – аппроксимационная функция, состоящая из набора гауссианов, пунктиром – уровень фона.

2.2.7. Оценка вероятности обнаружения в ближайшем окружении иона Mn^{2+} катионов того же сорта и контроль за концентрацией активатора

Вероятность образования пар и кластеров ионов Mn^{2+} при заданной концентрации можно оценить по формуле [109]

$$W_{x,p} = \frac{P!}{p!(P-p)!} x^p (1-x)^{(P-p)}, \quad (2.11)$$

где P – число ближайших соседей в катионных/анионных позициях; p – число ближайших ионов того же сорта (катионов/анионов); x – концентрация замещающих ионов (рисунок 2.2).

Так, например, при концентрации активатора 0,1 ат.% изолированными оказываются 85 % ионов Mn^{2+} . С увеличением концентрации до 1 ат.% доля изолированных ионов Mn^{2+} снижается до 19 %, а доля ионов, имеющих в ближайших соседях один, два, три, четыре и более ионов того же типа, составляет 33, 27, 14 и 7 % соответственно. При максимальной полученной в данной работе концентрации марганца 5 ат.% наблюдается тенденция к образованию кластеров, состоящих из трех и более ионов Mn^{2+} . Таким образом, в исследуемом виллемите

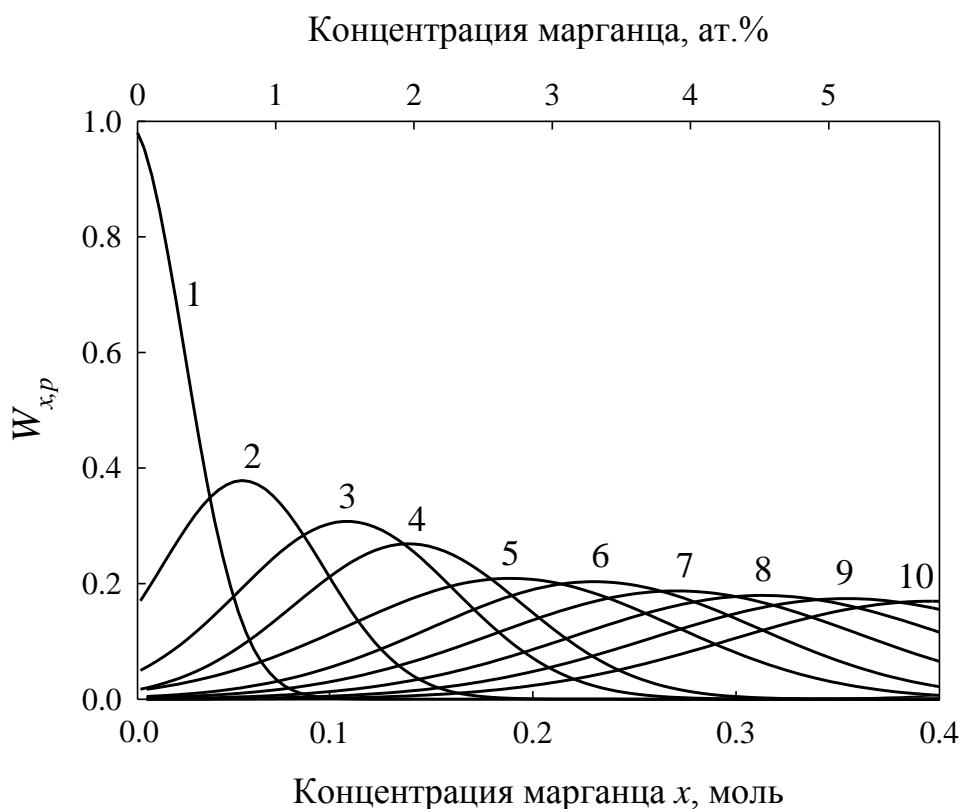


Рисунок 2.2 – Статистическое распределение $W_{x,p}$ в заданном диапазоне концентраций марганца. Цифрами обозначено количество возможных ближайших соседей ионов того же сорта.

$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в широком диапазоне концентраций активатора возможно формирование как пар $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, так и кластеров, содержащих большее количество примесных ионов.

Контроль за фактическим содержанием марганца в образцах (в том числе недопированных) проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ELAN 9000 (Perkin Elmer). Диапазон анализируемых масс прибора от 2 до 270 а.е.м., разрешающая способность составляет 0,3-3,0 а.е.м.

2.2.8. Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных

Средний размер и распределение частиц по размерам в золе $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в процессе гелеобразования определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS. Измерения проводились при комнатной

температуре в течение девяти дней с шагом в один день, непосредственно перед измерением система перемешивалась и стабилизировалась в течение одной минуты. Угол рассеяния лазерного излучения с длиной волны 633 нм в эксперименте составлял 13° .

Вязкость зольей в процессе нанесения пленок и внедрения виллемита в поры анодного оксида алюминия измеряли с помощью вибровискозиметра AND SV10, позволяющем определять вязкость в динамическом диапазоне от 0,3 до 10 000 мПа·с.

Динамику фазовых и структурных превращений в процессе золь-гель перехода исследовали методом термогравиметрии на анализаторе Setsys Evolution (Setaram) в режиме нагрева от 30 до 1200 °С, скорость изменения температуры составляла 10 °С.

Полученные экспериментальные оптические и люминесцентные спектры обрабатывались с помощью программного пакета SigmaPlot 11.2. При анализе спектров ФЛ и возбуждения ФЛ использовали методику разложения полос свечения на индивидуальные гауссовы составляющие. Аппроксимация экспериментальных спектров проводилась методом наименьших квадратов.

2.3. Апробация выбранных методик на модельных образцах простых оксидов

На примере простых оксидов Al_2O_3 , TiO_y и ZrO_2 показано, что применяемые в диссертационной работе экспериментальные и теоретические методики обладают высокой воспроизводимостью, а полученные данные согласуются между собой [110–113].

С помощью рентгенофазового анализа установлен фазовый состав, тип и параметры кристаллической решетки, рассчитан средний размер ОКР в образцах указанных оксидов (таблица 2.1). В случае с нанопорошками TiO_y , полученными методом высокоэнергетического размола, дополнительно проводилась оценка распределения частиц крупнокристаллической и наноразмерной фракций в зависимости от длительности размола [110]. Было установлено, что частицы

размером менее 100 нм появляются в порошках уже после 15 минут размола, и с увеличением длительности процесса количество наноразмерной фракции быстро увеличивается (рисунок 2.3).

На размер частиц и величину микродеформации кристаллической решетки при размоле оказывает влияние содержание кислорода: наименее дефектными являются оксиды титана достехиометрического и близкого к стехиометрическому составов.

Данные по размеру частиц, полученные с помощью рентгенофазового анализа, согласуются с данными РЭМ для Al_2O_3 и TiO_2 (таблица 2.1). При высокотемпературном отжиге образцов Al_2O_3 наблюдалось постепенное укрупнение частиц путем их спекания, что хорошо видно на картинах РЭМ [111]. Интересно отметить, что после отжига при температуре 1700°C наблюдается образование на крупных частицах более мелких частиц, в то время как кристаллическая структура не изменяется [112].

Наблюдаемое различие в величинах, определенных с помощью РФА и РЭМ, объясняется тем, что по методу РФА под размером частиц понимается диаметр ОКР (областей, от которых зарегистрировано когерентное рассеяние, то есть

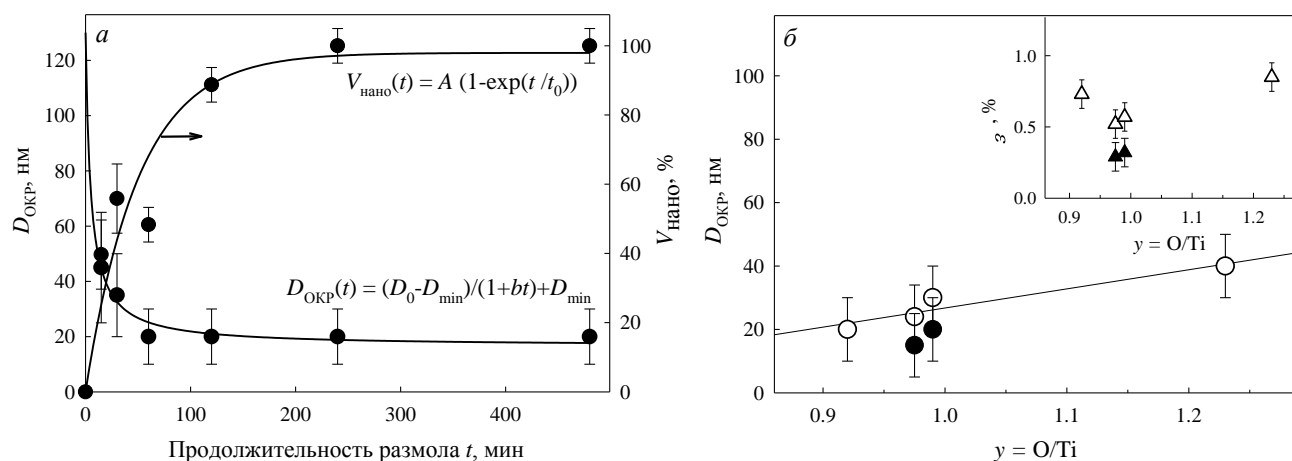


Рисунок 2.3 – а) Зависимость среднего размера ОКР и объемной доли наночастиц от продолжительности размола; б) Зависимость среднего размера наночастиц и величины микродеформаций кристаллической решетки от стехиометрии в порошках TiO_y [110].

Таблица 2.1 – Структурные параметры образцов Al_2O_3 , TiO_y и ZrO_2 , полученные методами РФА и РЭМ.

Оксид	Al_2O_3	TiO_y	ZrO_2
Пространственная группа	$R\bar{3}c$	$B1$	$P121/C1$
$\langle D \rangle$, нм	60 ± 10	20 ± 10	> 300
Параметры кристаллической решетки, Å	$a = 4,756$ $c = 12,99$	$a = 4,177$	$a = 5,148$ $b = 5,201$ $c = 5,319$ $\beta = 99,16^\circ$
РЭМ	Округлые, спеченные друг с другом частицы размером от 100 до 400 нм	Частицы сложной формы размером от 40 до 300 нм	–

состоящих из ориентированных определенным образом набора параллельных атомных плоскостей), в то время как из-за сильного заряжения поверхности диэлектрических образцов во время съемки на РЭМ сложно различить частицы размером несколько нанометров в составе большого агломерата.

Поскольку керамика оксида циркония состоит из частиц размером около 10 мкм, уточнить диаметр ОКР по уширению дифракционных пиков становится невозможно. Кристаллическая структура ZrO_2 определена как моноклинная $P121/C1$, фазового перехода в процессе отжига при температуре 400 °С в течение одного часа не наблюдается (рисунок 2.4) [113].

Рассматриваемые оксиды титана, циркония и алюминия характеризуются существенной зависимостью электронных и люминесцентных свойств от стехиометрического соотношения атомов кислорода к атомам металла. Например, эффективность поглощения фотонов видимого диапазона фотокатализаторами на основе оксида титана возможно повысить за счет увеличения концентрации кислородных вакансий, и, соответственно, уменьшения ширины запрещенной зоны TiO_y [19]. Дефицит кислорода также является определяющим фактором при использовании в качестве активного материала для детекторов ионизирующих излучений как монокристаллического Al_2O_3 , так и наноструктурной керамики.

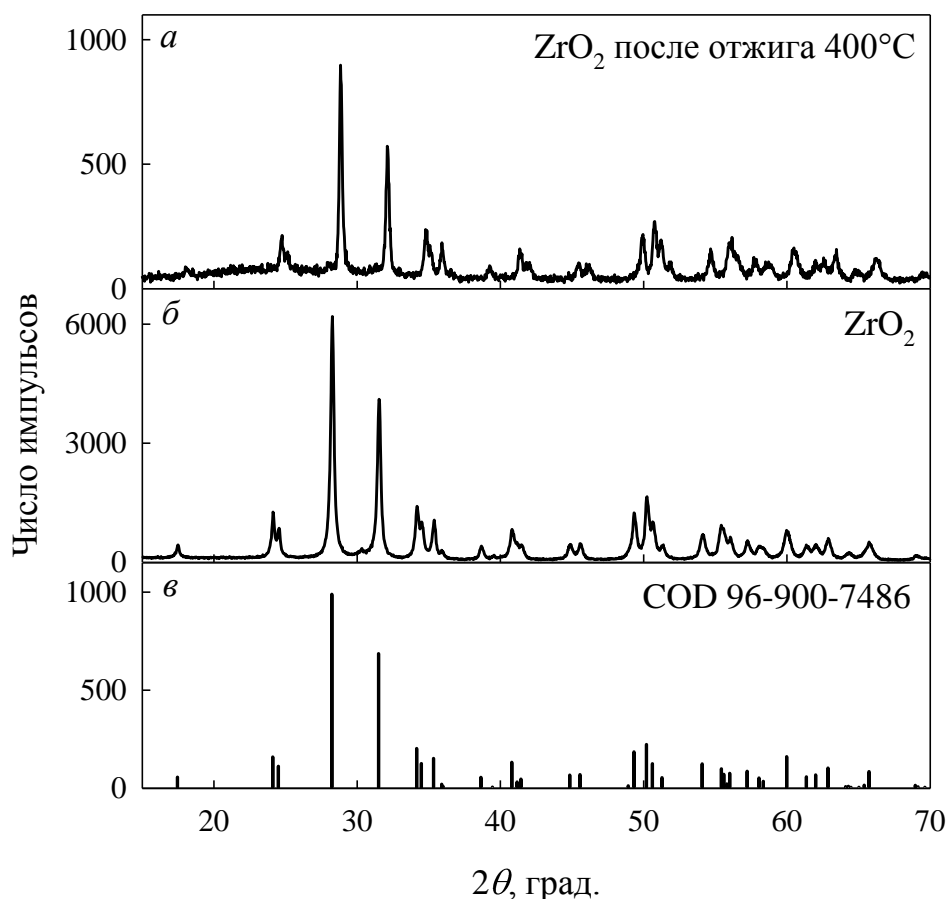


Рисунок 2.4 – Дифрактограммы керамики оксида циркония: а) до и б) после отжига при 400 °С в течение 1 часа, в) положение и интенсивность дифракционных пиков соответственно карточке COD 96-900-7486.

Основным информационным сигналом в обоих случаях являются оптически стимулированная или термолюминесценция F^+ и F -центров – кислородных вакансий с одним или двумя захваченными электронами [114–116]. Кроме того, показано, что наноструктурные люминофоры характеризуются более высокой радиационной стойкостью [117, 118].

Влияние концентрации кислородных вакансий на интенсивность ФЛ и термолюминесценции диоксида циркония в моноклинной кристаллической модификации не прослеживается однозначно. Сублинейная зависимость интенсивности ТЛ от дозы облучения импульсным пучком электронов свидетельствует о перспективности ZrO₂ как активного материала для термолюминесцентных дозиметров [113]. В то же время, обнаружено, что увеличение концентрации кислородных вакансий в результате отжига в

восстановительной среде не приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Таким образом, установление роли анионных дефектов в процессе излучательной рекомбинации в ZrO_2 является актуальной задачей для дальнейших исследований.

2.4. Выводы по главе 2

1. Выбраны основные объекты исследования и методики их синтеза, которые позволяют целенаправленно сформировать определенную кристаллическую модификацию виллемита, контролировать размер и морфологию наночастиц, варьировать концентрацию активатора в широких пределах. Применение фундаментально разных технологий получения наноразмерного люминофора $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (высокоэнергетический размол, золь-гель, твердофазное спекание) дает возможность проследить влияние параметров синтеза на кристаллическую и электронную структуру виллемита.

2. Описан комплекс независимых экспериментальных методик для получения достоверных сведений о фазовом составе, кристаллической структуре, распределении по размерам и морфологии наночастиц в исследуемых образцах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

3. Рассмотрены методические аспекты фотолюминесцентной спектроскопии с применением УФ- и ВУФ-излучения при температурах от 8,8 до 300 К, в том числе эксперимент по определению абсолютного квантового выхода ФЛ нанопорошков и керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

4. Проведена теоретическая оценка вероятности образования пар Mn^{2+} - Mn^{2+} и кластеров большего размера в заданном диапазоне концентраций активатора. Описана методика контроля за фактической концентрацией Mn^{2+} в исследуемых образцах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

5. Все указанные методики апробированы на модельных образцах простых оксидов Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 . Полученные экспериментальные и расчетные данные о кристаллической структуре и распределении частиц по размерам коррелируют между собой.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ НИЗКОРАЗМЕРНОГО ВИЛЛЕМИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

В данной главе приводится подробное описание получения виллемита методами «сверху-вниз» и «снизу-вверх» и характеристика образцов по размерам частиц и кристаллической структуре. Высокоэнергетический размол и золь-гель синтез виллемита проводился в лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) и во время научной стажировки на кафедре микро- и нанофотоники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Белоруссия). Ультрадисперсная керамика была получена в лаборатории высокотемпературного синтеза кафедры ФМПК УрФУ.

Основной материал данной главы изложен в работах [119–124].

3.1. Получение образцов

3.1.1. Высокоэнергетический размол

Согласно данным РЭМ, исходный микрокристаллический порошок $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (ФГИ-520, ЗАО «НПО «Люминофор») состоял из частиц со средним размером 2,5 мкм (рисунок 3.1). Материал имеет высокую склонность к агломерации, вследствие чего наблюдались частицы размером около 10 мкм, состоящие из более мелких кристаллов. Концентрация марганца в виллемите составляла 0,35 ат. %.

Дезинтеграция исходного микрокристаллического порошка $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ была проведена в шаровой планетарной мельнице *Retsch PM 200* [119, 120]. Мелющие тела и футеровка размольных стаканов были изготовлены из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Весовое соотношение шаров и порошка составляло 10:1. Для охлаждения и достижения более тонкого размол использовали изопропиловый спирт $C_3H_7(OH)$. Скорость вращения опорного диска размольных стаканов была выбрана 500 об/мин, длительность размол составляла 15, 30, 60, 120, 240 и 480 минут. Реверс направления вращения

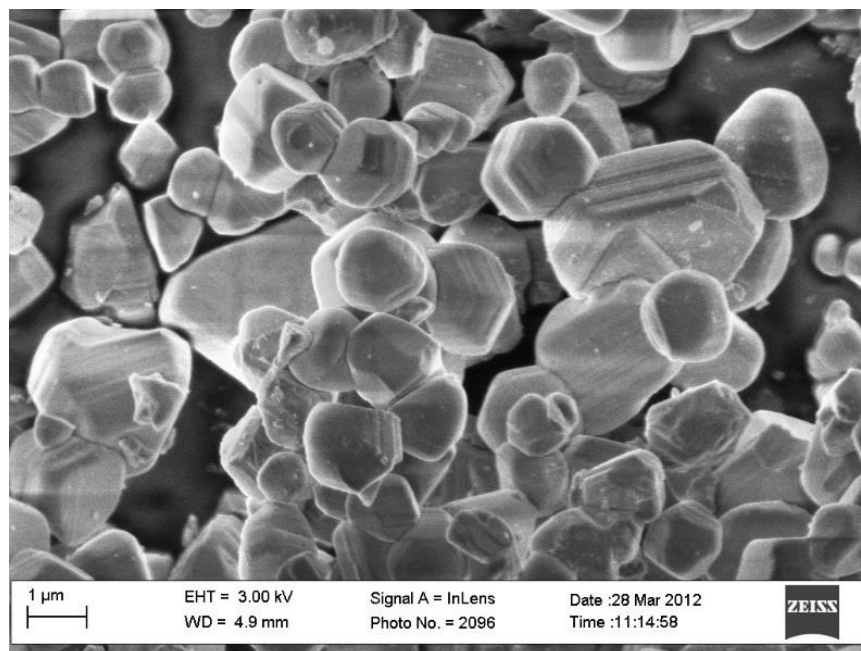


Рисунок 3.1 – РЭМ-изображение микрокристаллического порошка виллемита
 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

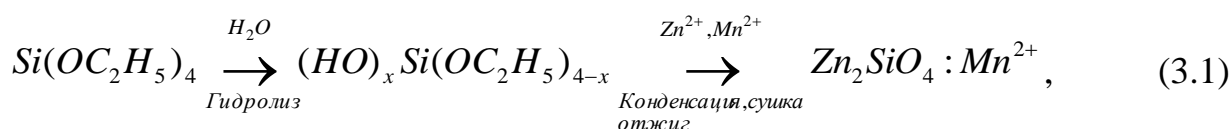
производился каждые 5 мин при длительности размола 15 и 30 мин и каждые 15 мин для размола в течение 60 мин и более. Интервал между сменой направлений вращения стаканов составлял 5 с. После окончания процесса порошки высушивали на воздухе при 90 °С в течение одного часа.

С целью релаксации напряжений, вызванных размолом, и удаления части адсорбатов порошки, размалывавшиеся 120 минут и более, подвергались отжигу на воздухе в течение 2 ч. Чтобы предотвратить укрупнение частиц, температура отжига была выбрана исходя из соотношения $T \leq 0,3T_m$ где T_m – температура плавления [2], и составила 300 °С.

Таким образом, в результате дезинтеграции микрокристаллического $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ получены нанопорошки разной дисперсности. Согласно результатам масс-спектрометрии, концентрация марганца в $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ после высокоэнергетического размола не изменяется и равна 0,35 ат. %.

3.1.2. Синтез нанопорошков, пленок $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ на кремнии и нанокompозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ @ПАОА золь-гель методом

Нанопорошки получены золь-гель методом с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе, технология подробно описана в работах [121–124]. В качестве прекурсоров использовали хлорид $ZnCl_2$ или нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (хч), ацетат марганца $Mn(CH_3COO)_2$ (Acros Organics, 99+ %) и тетраэтилортосиликат $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС, Aldrich, 99,0 %). В самом общем виде образование виллемита в ходе золь-гель процесса происходит по следующей схеме:



где ($x = 1 - 4$). Соли металлов в соответствующих количествах растворяли в этиловом спирте, после чего добавлялся ТЭОС, и раствор перемешивали в течение трех часов. рН раствора регулировали добавлением HNO_3 или HCl . Для инициации процесса гидролиза добавляли воду в соотношении $V_{EtOH}:V_{H_2O} = 10:1$. Приготовленный золь был прозрачным, без осадка, и в зависимости от содержания активатора его цвет менялся от бесцветного до бежевого. Концентрация активатора Mn^{2+} варьировалась в пределах от 0,1 до 5 ат. %.

В процессе золь-гель перехода измеряли гидродинамический диаметр частиц в золях методом динамического рассеяния света (рисунок 3.2). Обнаружено, что непосредственно после синтеза измерения затруднены, т.к. система не обладает стабильностью. На этом этапе происходит активное растворение компонентов реакции и гидролиз ТЭОС. В течение трех дней после синтеза наблюдается образование мелких частиц (~1 нм) и их объединение в кластеры (~10 нм) – конденсация. С течением времени (на шестой и девятый дни) мелкие отдельные частицы наблюдать не удается, происходит укрупнение кластеров от 10 до 100 нм и образование единой пространственной $-Zn (Mn)-O-Si-$ сетки – золь постепенно переходит в гель. После образования геля измерить интенсивность динамического

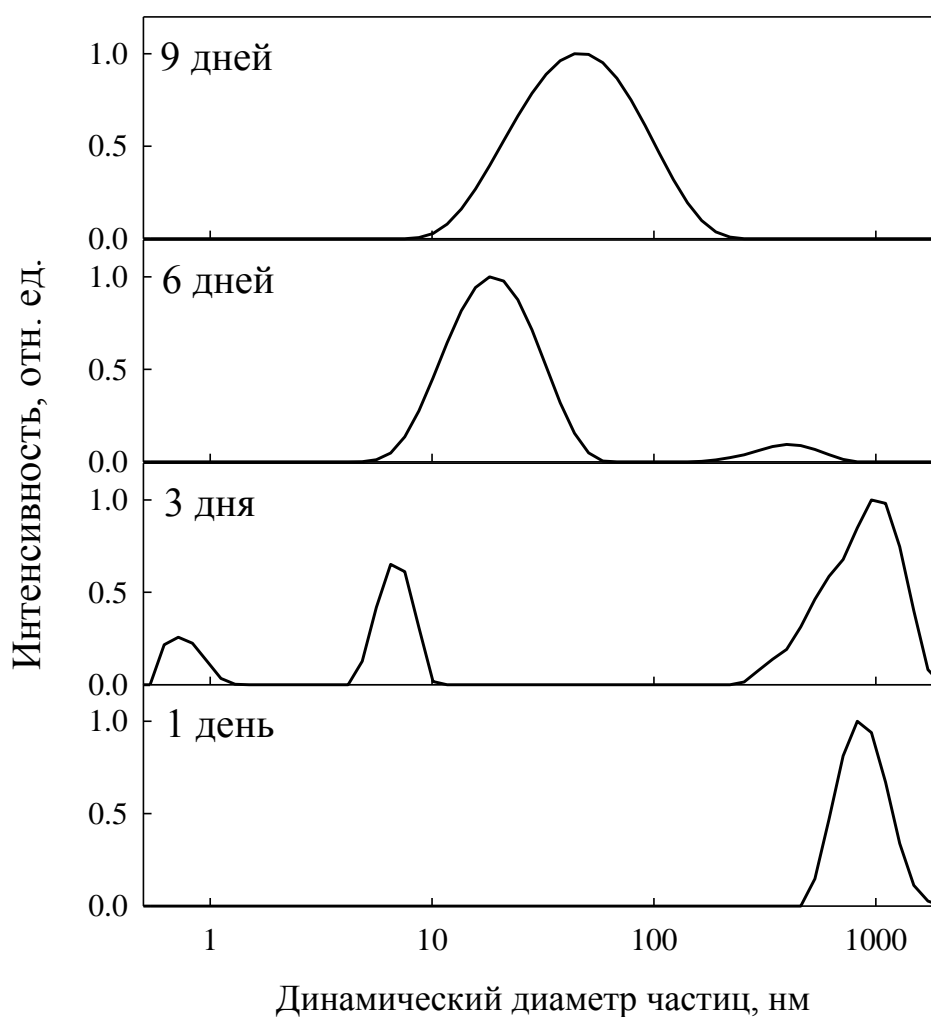


Рисунок 3.2 – Зависимость интенсивности рассеянного света с длиной волны 633 нм от размера частиц в золе $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (1 ат.%) в процессе гелеобразования.

рассеяния света на такой системе невозможно, т.к. частицы обладают большим размером и малой подвижностью.

Одним из важных параметров золь-гель процесса, на который следует обратить внимание, является вязкость золя (рисунок 3.3). Вязкость оказывает непосредственное влияние на однородность и толщину сплошных пленок, и возможность заполнения каналов при нанесении в пористую структуру [100]. Исследования вязкости золь, содержащих ТЭОС и H_2O , показали, что процесс гелеобразования можно разделить на три стадии: I – область низкой вязкости, где происходит интенсивный гидролиз; II – временной отрезок, на котором еще не закончен гидролиз, и начинается конденсация (постепенное образование

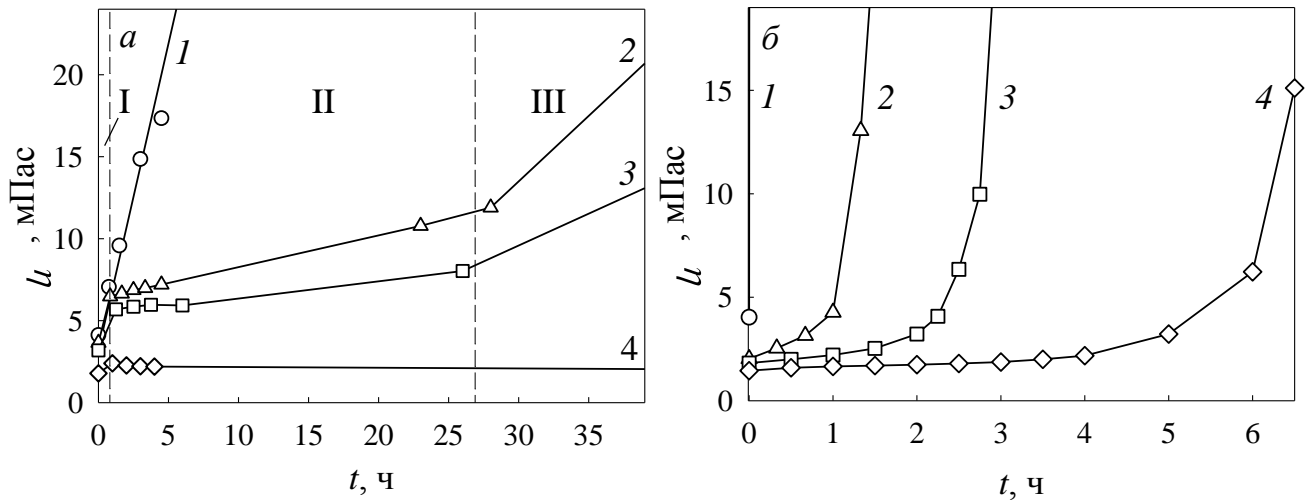


Рисунок 3.3 – Зависимость вязкости зольей η от времени созревания t : а) ТЭОС- H_2O ($\text{pH}\sim 3$) для мольных отношений $r=\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}$: $r=2$ (1); $r=4$ (2); $r=6$ (3); $r=40$ (4); б) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (водный раствор, $\text{pH}\sim 3$, 5 ат.%) для $r=\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}$: $r=40$ (1); $r=75$ (2); $r=110$ (3); $r=150$ (4)

разветвленной пространственной сетки геля); III – отрезок, характеризующийся быстрой конденсацией, в результате чего образуется единый пространственный кластер – гель (рисунок 3.3, а). Наиболее подходящим для нанесения пленки является стадия II, поскольку в это время начинается образование кремний-кислородной сетки, однако золь еще обладает достаточной текучестью. Из рисунка 3.3 б видно, что введение ионов металлов значительно ускоряет процесс гелеобразования (повышения вязкости) в водных растворах. Использование водно-спиртового золя может приостановить этот процесс, поскольку при недостатке воды замедляется гидролиз и образование пространственной сетки. Вязкость зольей учитывалась при формировании сплошных пленок и пористых композитных структур виллемита.

Пористый оксид алюминия на монокристаллическом кремнии сформирован методом двухстадийного анодирования алюминиевой фольги в растворе ортофосфорной кислоты в потенциостатическом режиме (рисунок 3.4). Условия синтеза ПАОА были подробно описаны ранее [30]. Выбранные прекурсоры и режим анодирования позволяют получить оксид алюминия с порами цилиндрической формы, диаметром от 80 нм и высотой пористого слоя структуры

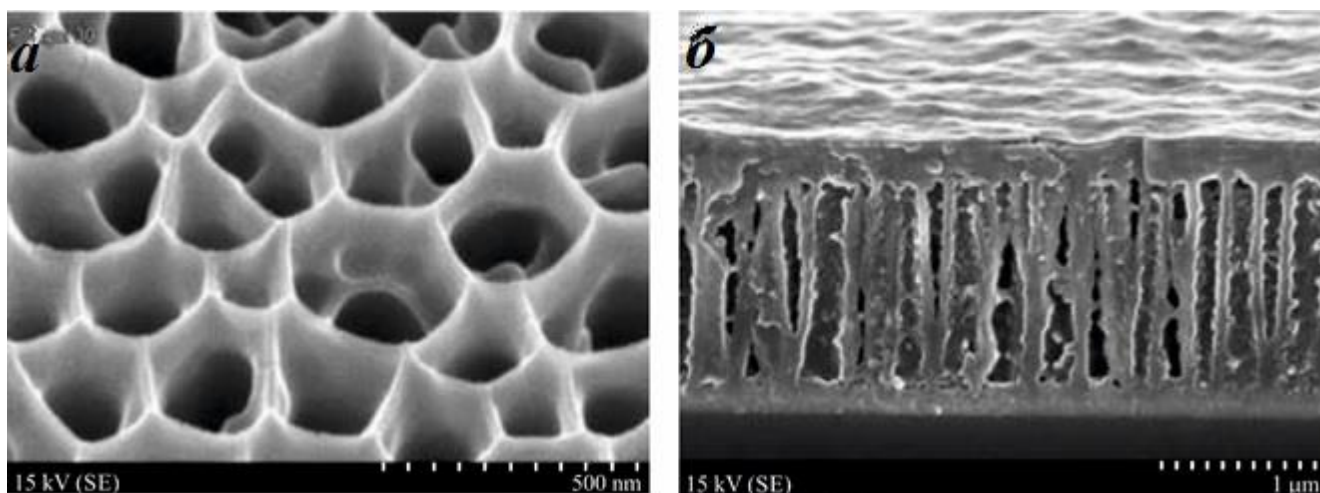


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения поверхности пористой пленки оксида алюминия, полученной в 1 М растворе H_3PO_4 при 100 В и 7 °С (а) и перпендикулярного кремниевой подложке скола этой пленки после нанесения золя $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (б) [30].

от 0,5 мкм и выше. Нанесение золя $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в поры анодного оксида алюминия производили методом центрифугирования (spin-coating). Золь капали на подложку до полного растекания и центрифугировали со скоростью 2700-3000 об/мин в течение 30 с. Процесс повторяли в зависимости от требуемого количества слоев, каждый слой пленки подсушивали при 250 °С в течение 10 мин. Сплошные пленки $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ толщиной от 200 нм нанесены на монокристаллический кремний с использованием того же золя-прекурсора по аналогичной технологии.

Для того чтобы получить нанопорошки $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в диапазоне концентраций марганца от 0,1 до 5 ат.%, процесс гелирования золь ускорили с помощью выдержки на водяной бане в течение одного часа и сушки в сушильном шкафу при $T = 300$ °С в течение пяти часов.

Для формирования кристаллической модификации $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ все вышеуказанные образцы подвергали отжигу на воздухе при температуре 1000 °С в течение 30 мин (пленки) и 5 ч (нанопорошки). Для минимизации остаточных напряжений и предотвращения образования β - и γ -модификаций виллемита охлаждение образцов до комнатной температуры происходило с печью.

Согласно результатам анализа кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) формирование α - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ происходит в два этапа (рисунок 3.5): I – разложение и испарение воды и органических компонентов, о которых свидетельствуют эндотермические пики ниже 300 °С. Экзотермический пик в области 400-500 °С указывает на кристаллизацию оксида цинка [50, 72]. Одновременно происходит значительная потеря массы до 50 %. II – Кристаллизации ортосиликата цинка происходит в диапазоне температур от 600 до 1200 °С, масса продукта при этом остается постоянной. Значительная ширина и отсутствие выраженного максимума экзотермического пика указывают на невысокую скорость процесса.

Контроль фактической концентрации марганца в синтезированных нанопорошках виллемита проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Согласно данным таблицы 3.1 следовое содержание марганца наблюдается даже в номинально не допированном Zn_2SiO_4 . Фактическая

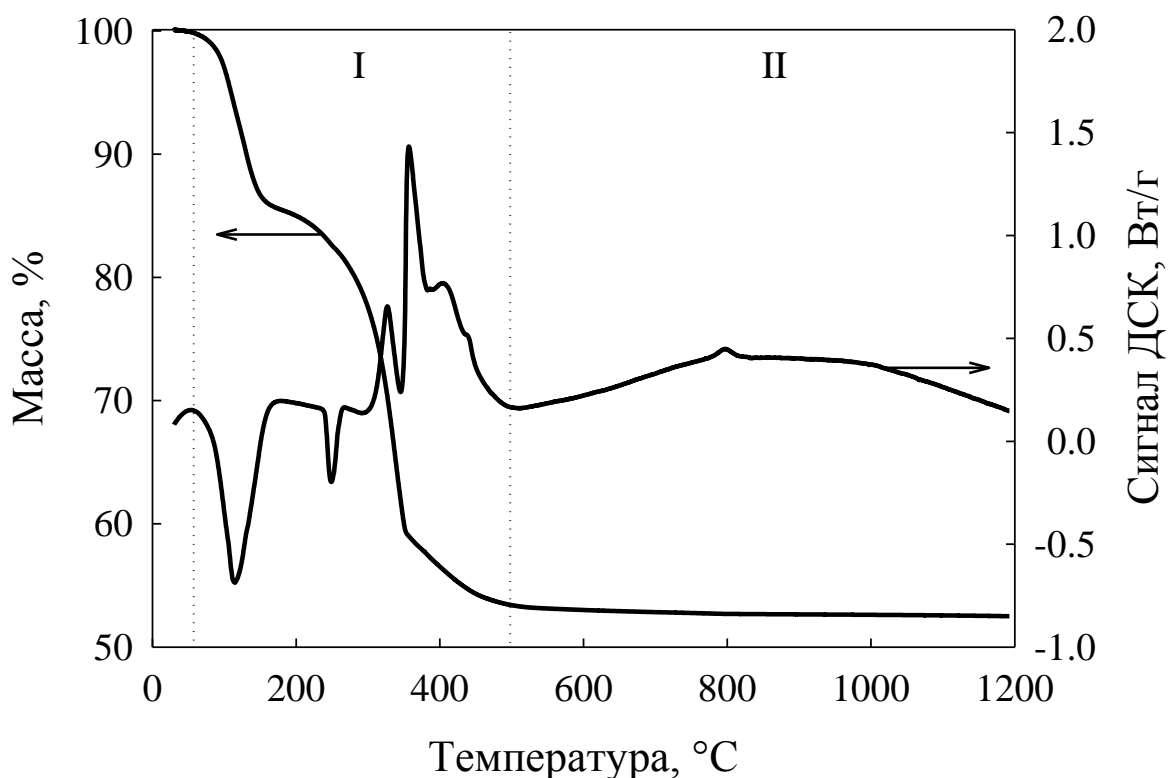


Рисунок 3.5 – Кривые ТГ и ДСК в процессе золь-гель перехода при формировании $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

Таблица 3.1 – Концентрация марганца в нанопорошках виллемита

Номинальная концентрация Mn^{2+} , ат.%	0	0,1	1	5
Фактическая концентрация Mn^{2+} , ат.%	0,0050 $\pm 0,0006$	0,130 $\pm 0,003$	$0,97 \pm 0,05$	$4,66 \pm 0,09$

концентрация Mn^{2+} в допированных порошках соответствует заданной изначально.

Таким образом, подобраны оптимальные параметры золь-гель процесса (прекурсоры, вязкость золя, температура и т.д.) и получены нанопорошки виллемита с концентрацией активатора в заданном диапазоне. Золь-гель методом получены пористые наноконкомпозиты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$.

3.1.3 Синтез ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

Образцы ультрадисперсных керамик $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ были изготовлены методом твердофазного синтеза. Коммерческие нанопорошки SiO_2 и ZnO (Algol-Chemical Ltd, Russia) со средним размером наночастиц 60 ± 10 нм были смешаны в стехиометрическом соотношении $Si:Zn = 1:2$ и затем подвергнуты импульсному магнитному прессованию при низком давлении (0,2-0,4 ГПа) для формирования матрицы с высокой пористостью. Активатор люминесценции Mn^{2+} вводился путем пропитки компактов в растворе нитрата марганца, который заполнял поры матрицы. После пропитки образцы отжигались при температуре 450 °С в течение двух часов. Термографический и дифференциально-термический анализ с использованием системы Seturam 08074 показал, что нитрат марганца разлагается с образованием MnO при температуре ниже 400 °С (см. рисунок 3.5). Финишное магнитно-импульсное прессование образцов проводилось при высоком давлении (1,5-2,0 ГПа) и при температуре 450°С. Горячее импульсное прессование позволило повысить плотность композитов без укрупнения кристаллических фаз. Далее следовало спекание компактов в электрической печи на воздухе при температуре 1200 °С в течение 1 часа. В результате были получены керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ с плотностью 2,88 г/см³ и содержанием допанта около 1 ат.%.

По аналогичной методике были приготовлены недопированные образцы Zn_2SiO_4 . В этом случае формировалась пористая матрица SiO_2 , которая пропитывалась в растворе нитрата цинка. Последующие операции компактирования и спекания не отличались от описанных выше.

3.2. Исследование кристаллической структуры, фазового состава и расчет размера частиц в синтезированных образцах

3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Дезинтегрированные порошки. Проведенный РФА показал, что порошки виллемита однофазны, и их кристаллическая структура не изменяется в результате размола (рисунок 3.6). С увеличением длительности размола наблюдается уширение и существенное понижение интенсивности дифракционных пиков, связанное с уменьшением размера частиц и увеличением структурных деформаций решетки $\alpha-Zn_2SiO_4$ в ходе дезинтеграции. Обнаружено, что значение периода кристаллической решетки виллемита $a = 13,945 \text{ \AA}$ в ходе размола остается неизменным, тогда как период $c = 9,313 \text{ \AA}$ изменяется в меньшую сторону. На дифрактограмме образца, полученного после размола в течение 120 минут, наблюдается слабоинтенсивное диффузное гало, которое указывает на наличие в нанопорошке разупорядоченных частиц. Интенсивность диффузного гало увеличивается с увеличением продолжительности размола. Объемная доля разупорядоченных частиц в нанопорошках виллемита составляет около 20 и 40 % при продолжительности размола 120 и 240 минут соответственно.

Количественные расчеты показали, что образование частиц размером менее 100 нм происходит уже после 15 минут размола, однако в таких образцах еще велико содержание частиц исходной микрокристаллической фракции (рисунок 3.7). Количество мелких частиц быстро растет с увеличением времени размола, и уже после 120 минут в порошке не удастся обнаружить крупные неразмолотые частицы. Зависимость объемной доли наночастиц была аппроксимирована с помощью уравнения (2.8) с параметрами $a = 100 \%$ и $t_0 = 35,71 \text{ мин.}$

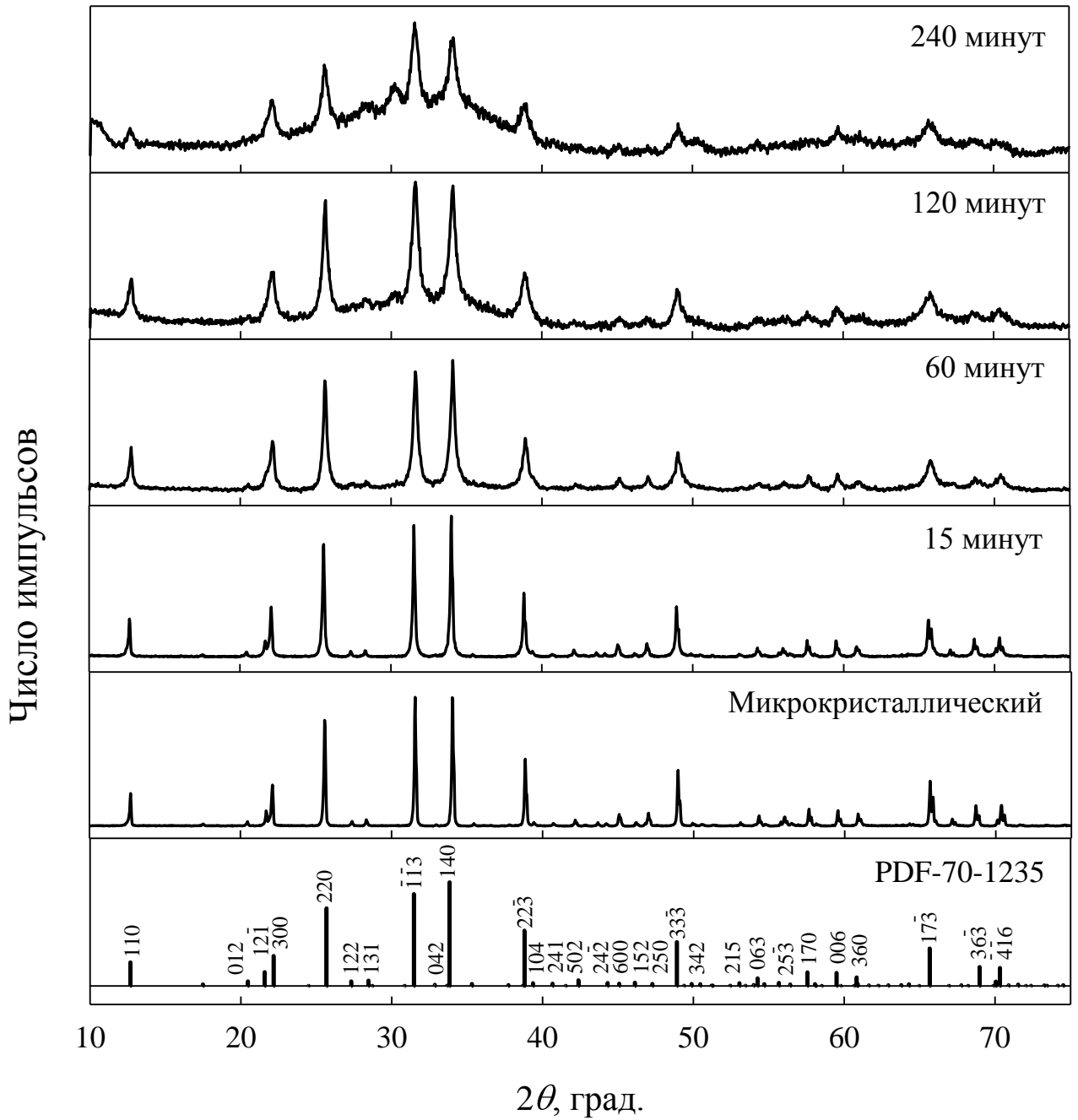


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы порошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в зависимости от продолжительности размола. Внизу приведена опорная карточка $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ из кристаллографической базы данных PDF 70-1235, на которой нанесены индексы Миллера hkl для наиболее интенсивных пиков.

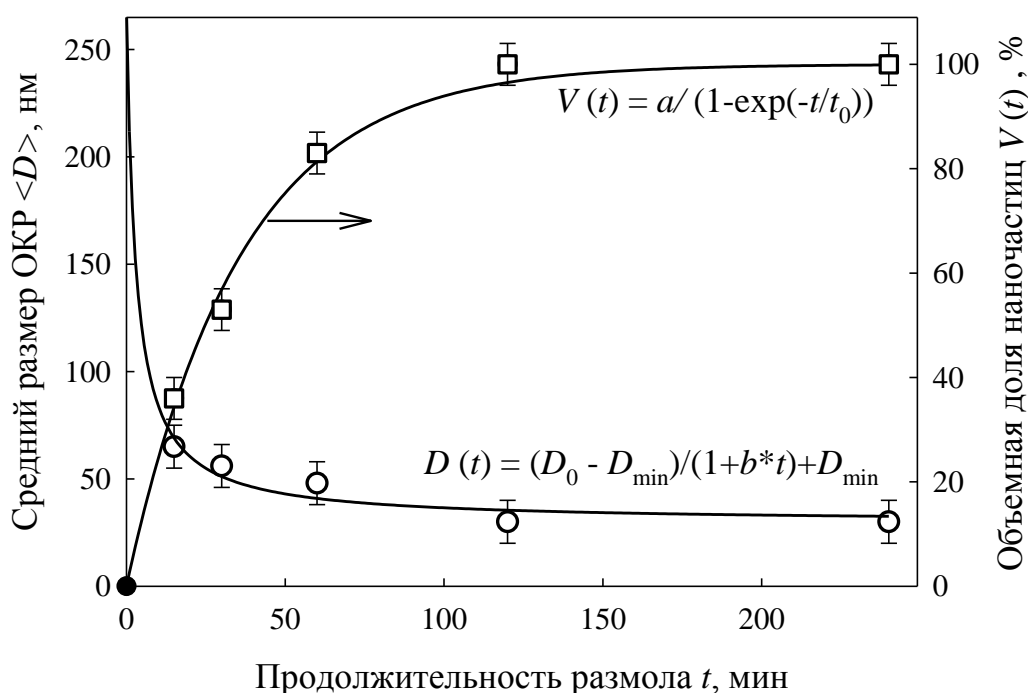


Рисунок 3.7 – Зависимость среднего размера ОКР $\langle D \rangle$ и объемной доли наночастиц $V Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ от продолжительности размола t .

Средний размер ОКР мелкой фракции в порошках, подвергавшихся размолу 15, 30, 60 и 120 мин варьируется от 65 до 45 нм. Средняя ошибка расчета размера составила ± 10 нм. Так как эти порошки не были отожжены, величина микродеформации решетки ϵ в них достигает 0,98 %. Размер частиц в порошках, подвергнутых размолу в течение 240 и 480 мин, составил 30 ± 10 нм, а ϵ благодаря проведенному отжигу существенно снизилась и равна 0,68 %. Экспериментальная зависимость размера частиц от продолжительности размола описана функцией (2.7) с параметрами $D_0 = 270$ нм, $D_{min} = 29$ нм и $b = 0,34 \text{ мин}^{-1}$ (рисунок 3.7). Размол длительностью более 240 мин не приводит к дальнейшему уменьшению размера частиц. Следует упомянуть, что схожие закономерности изменения размера и объемной доли наночастиц от продолжительности дезинтеграции наблюдались для порошков оксида титана разных по стехиометрии составов (см. параграф 2.3).

Образцы, полученные золь-гель методом. Согласно результатам РФА, непосредственно после сушки при 300 °С нанопорошки недопированного виллемита рентгеноаморфны (рисунок 3.8, *a*). После отжига при 1000 °С на дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие фазе α - Zn_2SiO_4 (опорные карточки COD 96-900-7628 и PDF 70-1235: тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры решетки $a = 13,9480 \text{ \AA}$, $c = 9,3150 \text{ \AA}$). Дифракционных пиков, относящихся к примесным кристаллическим или аморфным фазам (например, ZnO или SiO₂), и другим известным модификациям виллемита (β - или γ -виллемит) не обнаружено. На дифрактограммах нанопорошков допированного виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (Mn^{2+} от 0,1 до 5 ат.%)

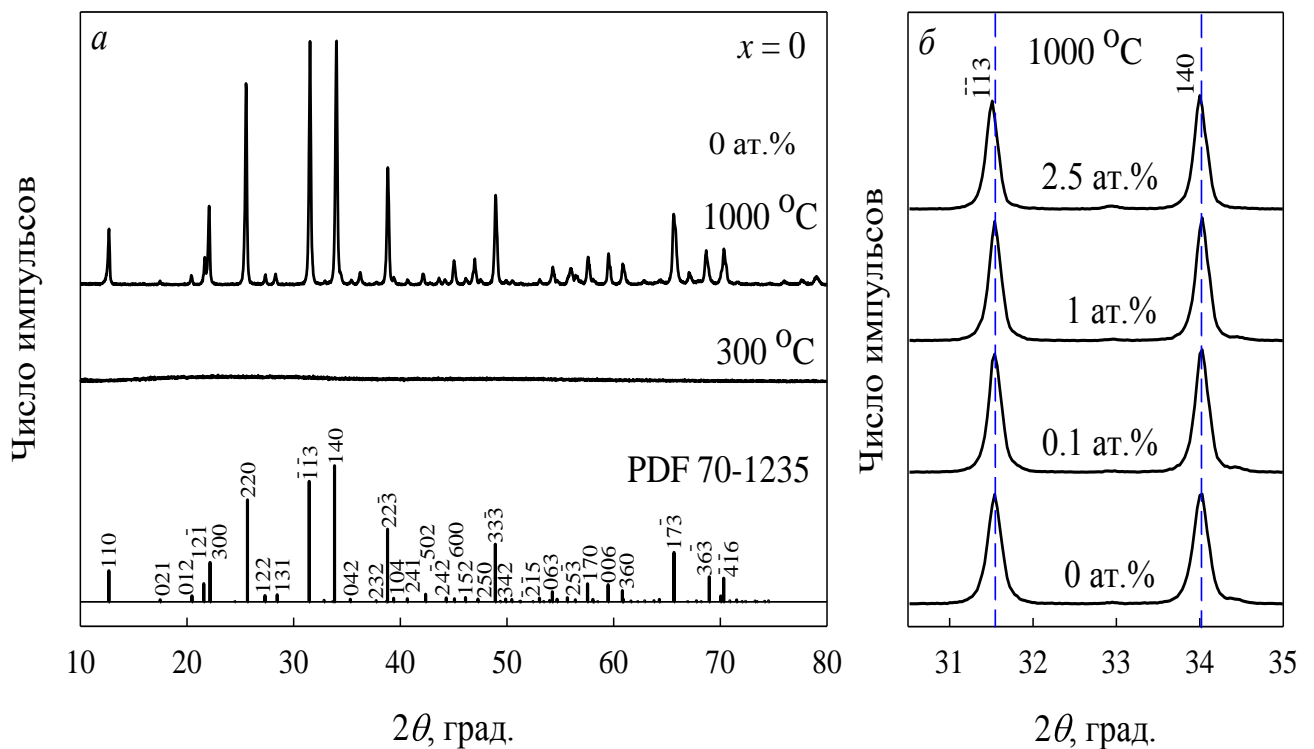


Рисунок 3.8 – *a*) дифрактограммы нанопорошка Zn_2SiO_4 после сушки при температуре 300 °С и отжига при 1000 °С. Внизу приведена опорная карточка α - Zn_2SiO_4 из кристаллографической базы данных PDF 70-1235, на которой нанесены индексы Миллера hkl для наиболее интенсивных пиков; *б*) зависимость положения хорошо разрешенных отдельно расположенных пиков ($\bar{1}\bar{1}3$) и (140) от концентрации Mn^{2+} для нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

также наблюдаются только пики, соответствующие α - Zn_2SiO_4 . Установлено, что содержание марганца не оказывает существенного влияния на скорость кристаллизации виллемита, а формирование кристаллической структуры начинается уже после отжига при 500 °С. Кроме того, нанопорошки $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, полученные по золь-гель методике обнаруживают существенное снижение температуры отжига на величину до 300 °С по сравнению с традиционной технологией твердофазного спекания, в процессе которой температура составляет 1200-1300 °С.

Таким образом, РФА подтверждает данные, полученные с помощью ТГ и ДСК. На рисунке 3.8, б на примере двух интенсивных отдельно стоящих хорошо разрешенных пиков видно, что введение марганца приводит к смещению положения их максимума по углу 2θ , что указывает на изменение параметров кристаллической решетки. Величина смещения составляет $\pm 0,01^\circ$ и зависит от содержания марганца: при концентрации 1 ат. % и менее смещение происходит в сторону больших углов, а выше 2,5 ат.% – в сторону меньших 2θ . Кроме того, с увеличением содержания активатора дифракционные пики сужаются, что может свидетельствовать об увеличении размера частиц.

На рисунке 3.9 представлены зависимости среднего размера частиц $\langle D_{\text{ОКР}} \rangle$ и величины микродеформаций кристаллической решетки ε от концентрации активатора Mn^{2+} , рассчитанные по методу Вильямсона-Холла для серии нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Обе зависимости линейно возрастают с увеличением содержания марганца. Поскольку радиус иона Mn^{2+} несколько больше радиуса иона Zn^{2+} (0,80 и 0,74 Å соответственно), по мере встраивания первого в кристаллическую решетку происходит искажение ее структурных единиц – металл-кислородных тетраэдров. Согласно проведенным расчетам, размер частиц в образцах составил от 60 до 100 нм, а величина микродеформаций решетки не превышает 0,04 %. Следует отметить, что ненулевое значение величины микродеформаций в недопированном виллемите свидетельствует о наличии в Zn_2SiO_4 дефектов кристаллической решетки. Возможно, наблюдаемые

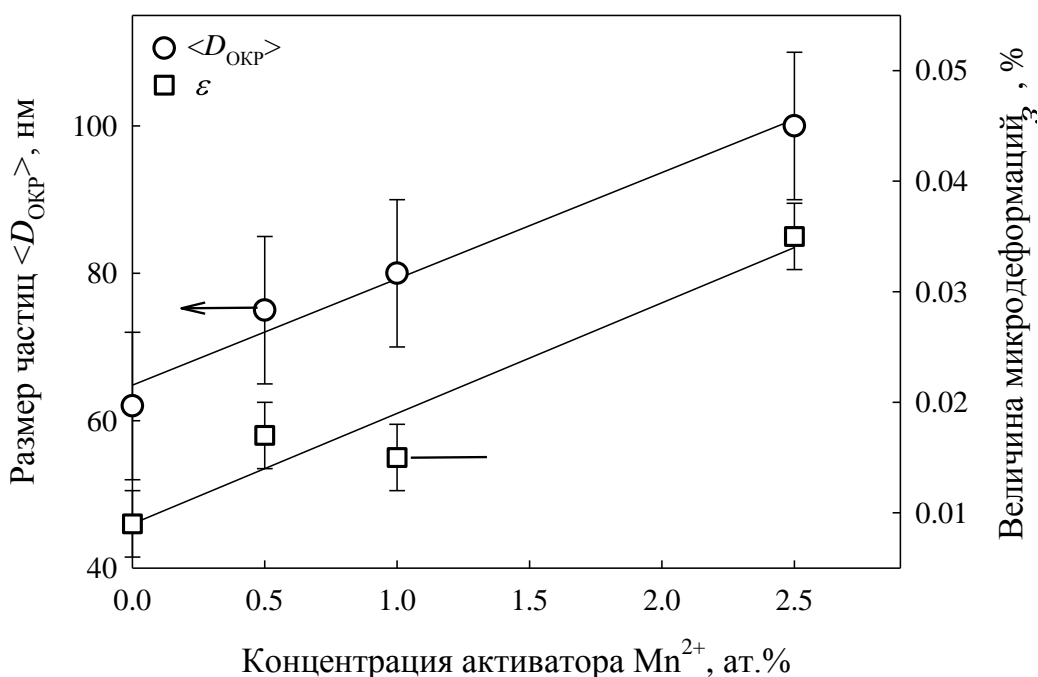


Рисунок 3.9 – Зависимость размера частиц $\langle D_{\text{ОКР}} \rangle$ и величины микродеформаций кристаллической решетки ε от концентрации Mn^{2+} для нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

микродеформации связаны с искажением тетраэдров $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ вследствие неравности связей Zn-O или точечными дефектами – вакансиями кислорода.

Зависимость периодов кристаллической решетки a и c от концентрации Mn^{2+} имеет нелинейный вид, что указывает на сильные искажения решетки при введении марганца (рисунок 3.10). Резкое уменьшение значений a и c в области концентраций от 0,5 до 1,5 ат.% по сравнению с недопированным виллемитом, и последующий рост параметров при концентрации более 2 ат.%, вероятно, является следствием перераспределения ионов Mn^{2+} между двумя неэквивалентными позициями цинка Zn1 и Zn2. Подобная зависимость наблюдалась ранее в работе [125] на порошках, полученных в вакуумированной кварцевой ампуле.

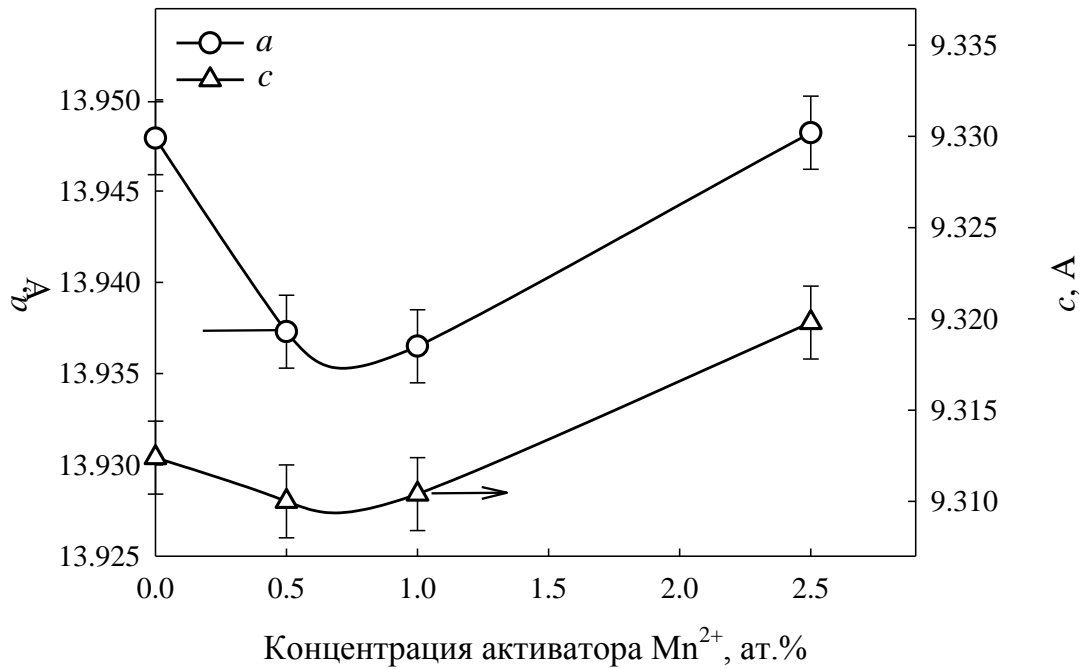


Рисунок 3.10 – Зависимость периодов кристаллической решетки a и c нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ от концентрации активатора.

Нанокмозиты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$, полученные золь-гель методом. На дифрактограмме $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$ наблюдаются пики, принадлежащие как $\alpha-Zn_2SiO_4$, так и матрице ПАОА (рисунок 3.11). Размер частиц $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, рассчитанный по методу Вильямсона-Холла (без учета плохо разрешенных пиков $\bar{1}\bar{1}3$ и 140), составил 30 ± 10 нм.

Керамика виллемита, полученная методом твердофазного спекания. Особенностью дифрактограммы ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ является большое смещение положения дифракционных пиков на $0,5^\circ$ в сторону больших углов 2θ по сравнению с данными карточки PDF 70-1235 (рисунок 3.12).

Согласно данным РФА в исследуемых образцах присутствует единственная кристаллическая фаза $\alpha-Zn_2SiO_4$ с периодами элементарной ячейки $a = 13,938$ Å, $c = 9,3100$ Å. Весовое соотношение кристаллической и аморфной фаз (предположительно, SiO_2) определено как 98:2. Размер частиц в ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, рассчитанный по методу Вильямсона-Холла, составил 118 ± 10 нм, а величина микродеформаций решетки менее 0,01 %.

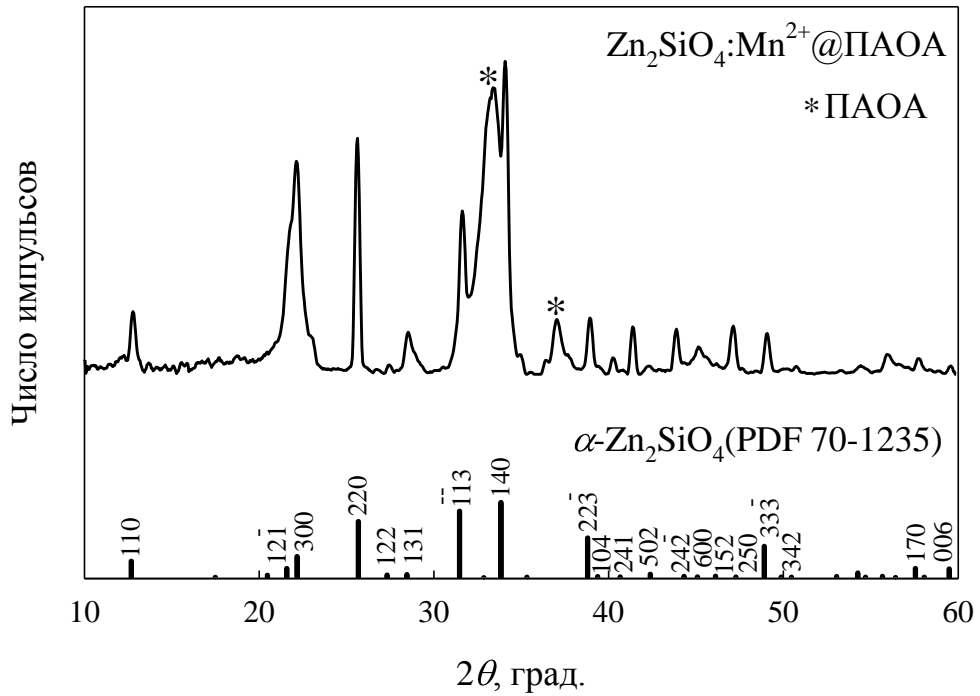


Рисунок 3.11 – Дифрактограмма нанокompозита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$. Внизу приведена опорная карточка $\alpha-Zn_2SiO_4$ из кристаллографической базы данных PDF 70-1235, на которой нанесены индексы Миллера hkl для наиболее интенсивных пиков.

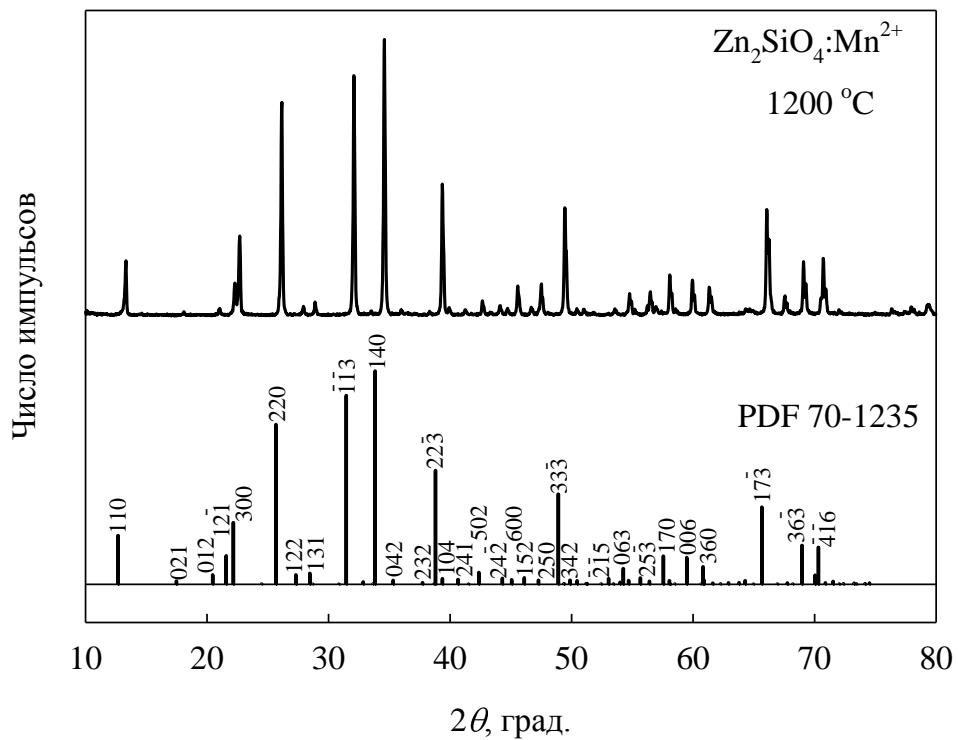


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ и соответствующая карточка PDF 70-1235.

3.2.2. Растровая электронная и атомно-силовая микроскопия

Дезинтегрированные порошки. Из результатов РЭМ (рисунок 3.13) следует, что частицы нанопорошка виллемита, подвергнувшегося размолу в течение 240 мин, образуют агломераты величиной 100-400 нм, состоящие из наночастиц размером 30-50 нм.

Нанопорошки Zn_2SiO_4 , полученные золь-гель методом, непосредственно после синтеза состоят из бесформенных частиц размером около 20 нм (рисунок 3.14). После отжига при температуре 1000 °С наночастицы спечены в агломераты округлой формы размером до 500 нм.

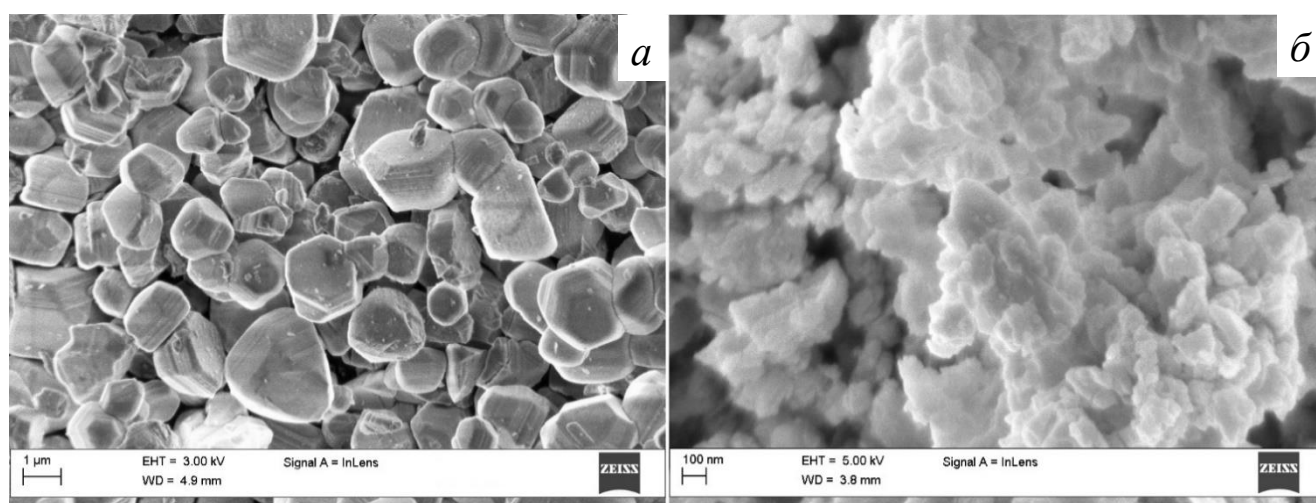


Рисунок 3.13 – РЭМ-фотографии микрокристаллического (а) и размолотого в течение 240 минут (б) порошков виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

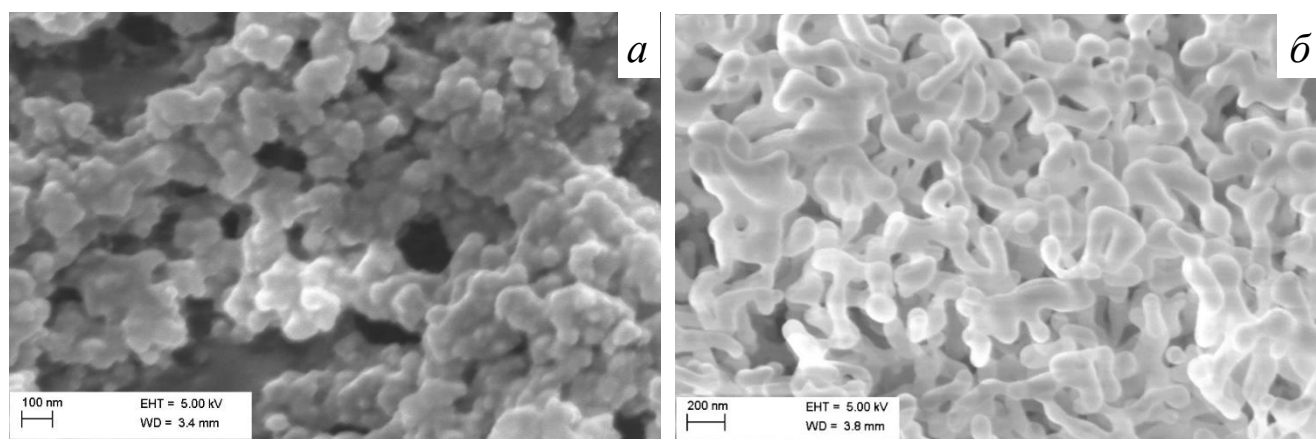


Рисунок 3.14 – РЭМ изображения нанопорошков Zn_2SiO_4 после синтеза (а) и отжига при 1000 °С (б)

Наноконпозиты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ и сплошные пленки на монокристаллическом Si, полученные золь-гель методом. Средний диаметр сечения цилиндрической поры АОА составил около 200 нм, высота пористой структуры – 2,5 мкм (рисунок 3.15). Согласно результатам РЭМ, три слоя ксерогеля виллемита формируют на поверхности ПАОА тонкую пленку, не закрывающую каналы пор (рисунок 3.15, а, б). При нанесении на пористую пленку семи слоев золя на поверхности композита наблюдаются крупные агрегаты наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, частично закрывающие поры (рисунок 3.15, в, г).

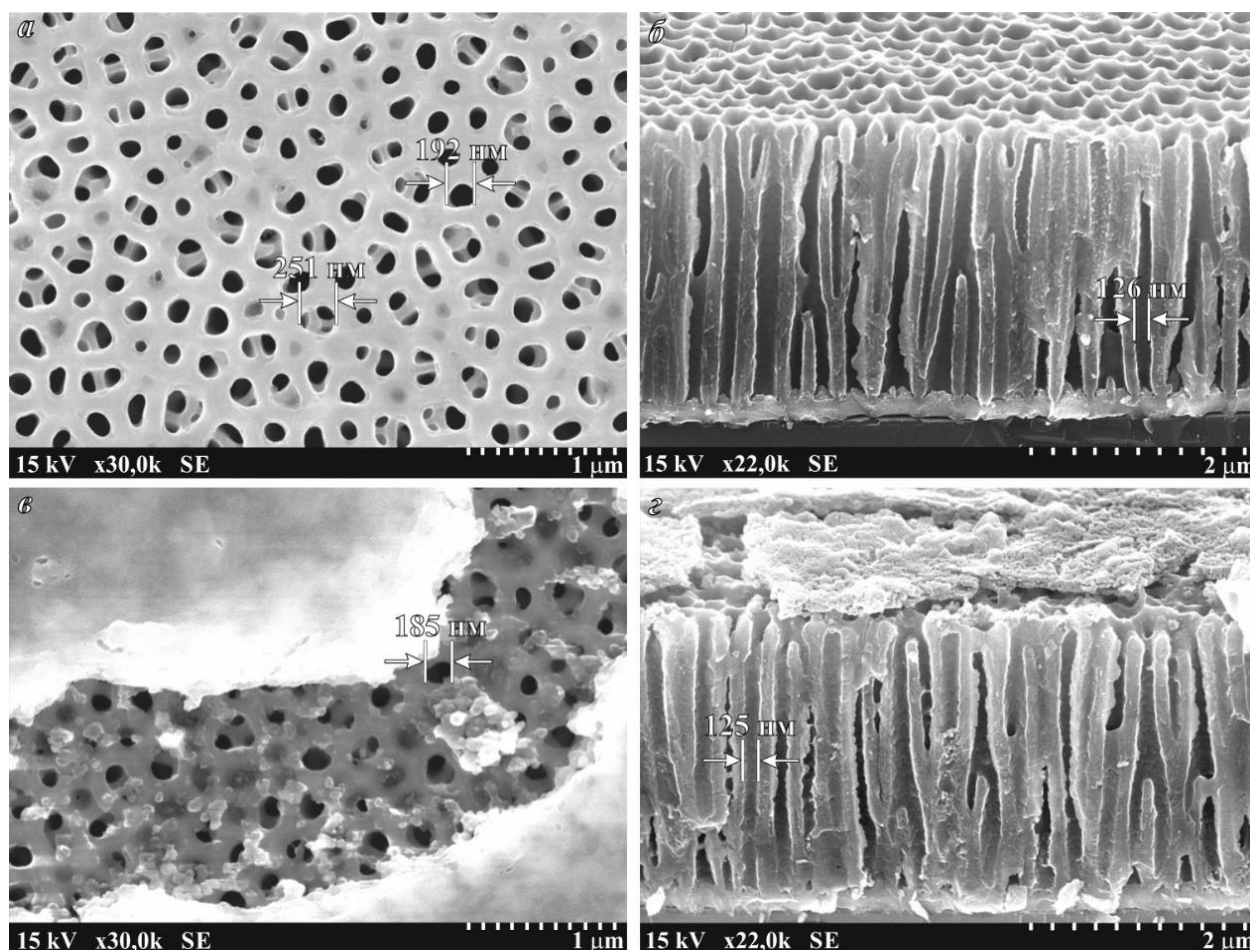


Рисунок 3.15 – РЭМ изображения поверхности и перпендикулярного кремниевой подложке скола образцов 3- $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ (а и б) и 7- $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ (в и г)

На рисунке 3.16, *a* и *б* представлены результаты энерго-дисперсионного анализа поперечного среза пористой структуры при его линейном сканировании в образцах 3- и 7- $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ @ПАОА. Наклон прямой белой линии, вдоль которой проводился элементный анализ, к кремниевой подложке равен 45° , что позволило оценить содержание цинка и кремния в группе расположенных рядом пор. На кривых, характеризующих содержание указанных элементов вдоль каналов пор оксида алюминия, можно выделить три участка: I – наибольшее количество цинка и кремния на поверхности образца вследствие образования слоя агломерированных частиц ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, толщина которого зависит от количества нанесенных слоев золя; II – протяженный участок, соответствующий равномерному распределению наночастиц $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в порах; III – постепенное уменьшение содержания Zn и резкое возрастание Si вблизи границы дна поры с монокристаллической кремниевой подложкой. Такой вид распределения элементов свидетельствует о том, что основная доля наночастиц внедренного люминофора располагается в верхней и средней части пор оксида алюминия.

Вместе с тем следует отметить, что, исходя из стехиометрической формулы соединения ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$), соотношение Zn к Si должно быть близко к двум. На рисунке 3.16 видно, что данное соотношение соответствует указанному значению только на узком участке кривой в середине области I, тогда как на других участках содержание кремния завышено. Основная причина наблюдаемых флуктуаций содержания Si могла состоять в том, что высокое ускоряющее напряжение РЭМ (10 кВ) и небольшая плотность материала (около 3 г/см^3) способствовали глубокому проникновению части электронного пучка в образец (свыше 1 мкм) и накоплению в области II сигнала из слоев, прилегающих к кремниевой подложке. В пользу этого предположения свидетельствует также плавный, а не резкий спад содержания цинка и одновременное увеличение концентрации кремния в направлении ко дну пор (область III) Несмотря на сказанное выше, данные рисунка 3.16 подтверждают равномерное заполнение люминофором основного объема пор (участок II).

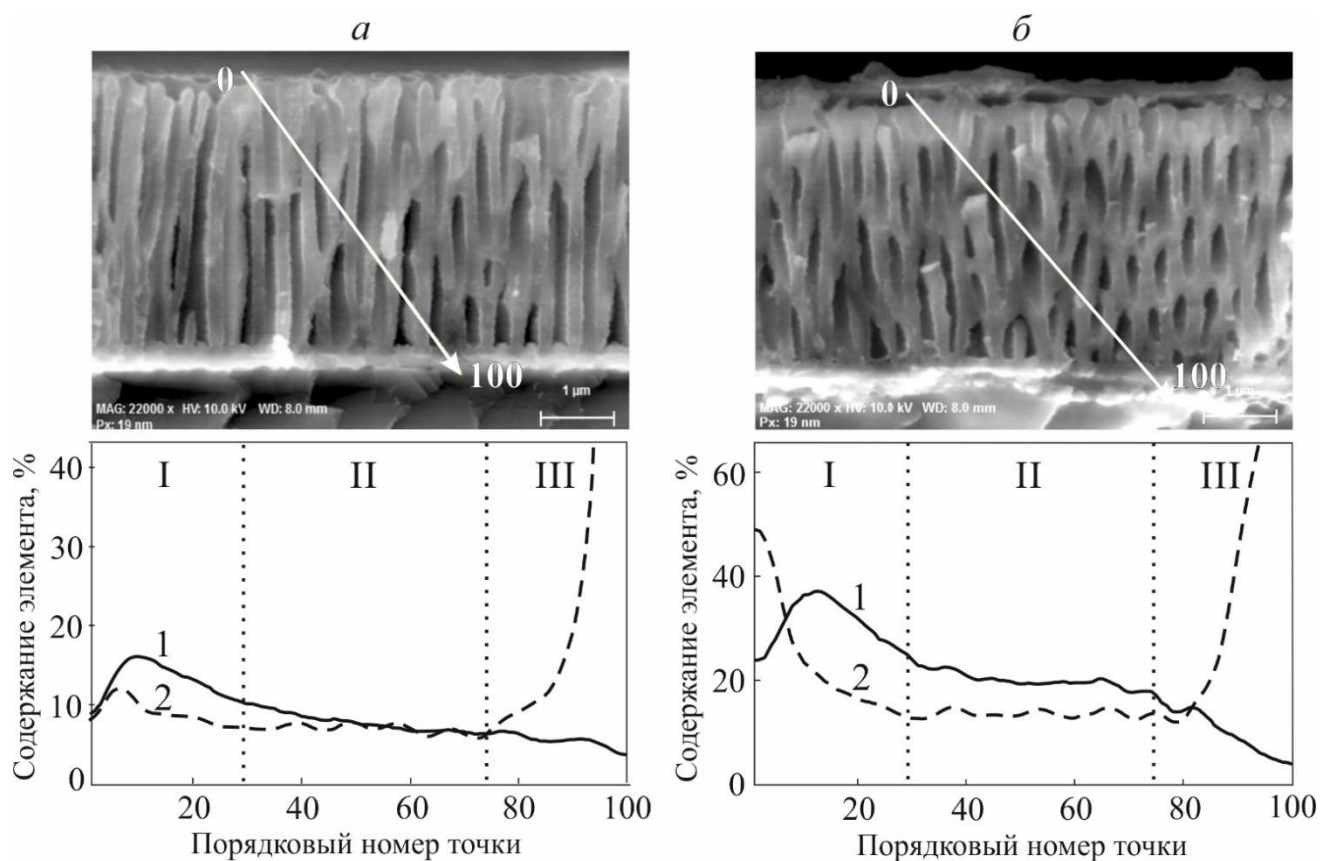


Рисунок 3.16 – РЭМ-изображения поперечного среза пористой наноструктуры и кривые распределения Zn (1) и Si (2) вдоль каналов пор в образцах $3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}\text{@PAOA}$ (а) и $7\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}\text{@PAOA}$ (б). На РЭМ-фотографиях белой стрелкой обозначено направление от нулевой до сотой точки, в каждой из которых определялось содержание элементов.

На РЭМ-изображении сплошной пленки ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ (0,5 ат.%) на монокристаллическом кремнии видно, что ксерогель обладает высокой однородностью по микроструктуре и толщине (рисунок 3.17). Толщина трехслойной пленки, оцененная по микрофотографии, составляет 200 нм. Данный результат подтверждается рефрактометрическими измерениями: определено, что пленки виллемита в центральной однородной области имеют толщину 200 ± 10 нм и 450 ± 10 нм для трех- и семислойного покрытия соответственно.

Ультрадисперсная керамика $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$. Микроскопические исследования излома образца, показали, что керамика состоит из плотно упакованных кристаллитов, вытянутых в направлении, перпендикулярном оси прессования (рисунок 3.18).

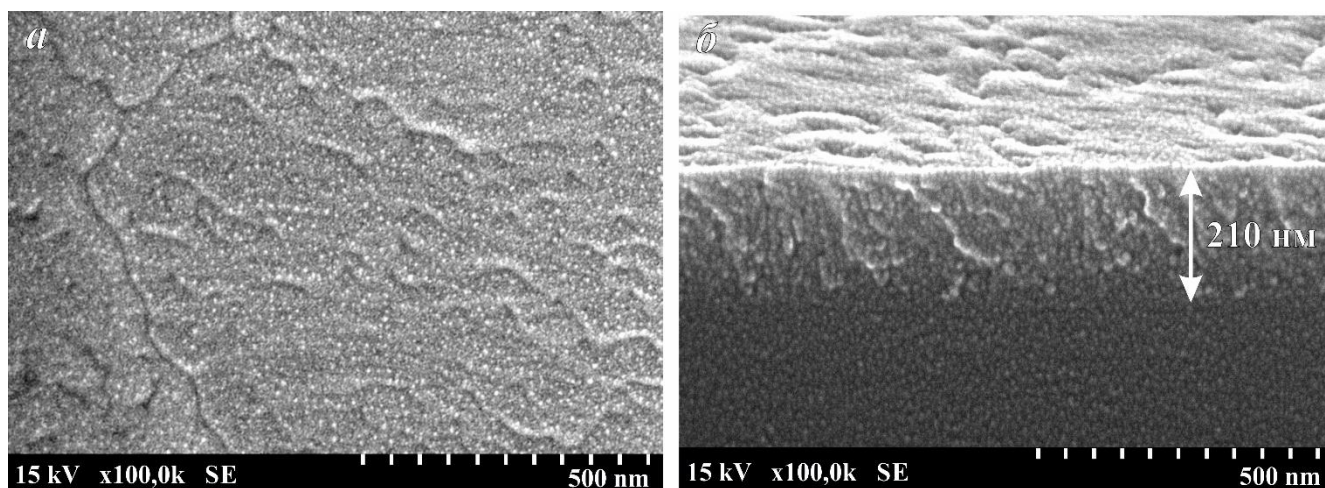


Рисунок 3.17 – РЭМ изображение поверхности (а) и перпендикулярного подложке скола (б) трехслойной пленки ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@\text{Si}$.

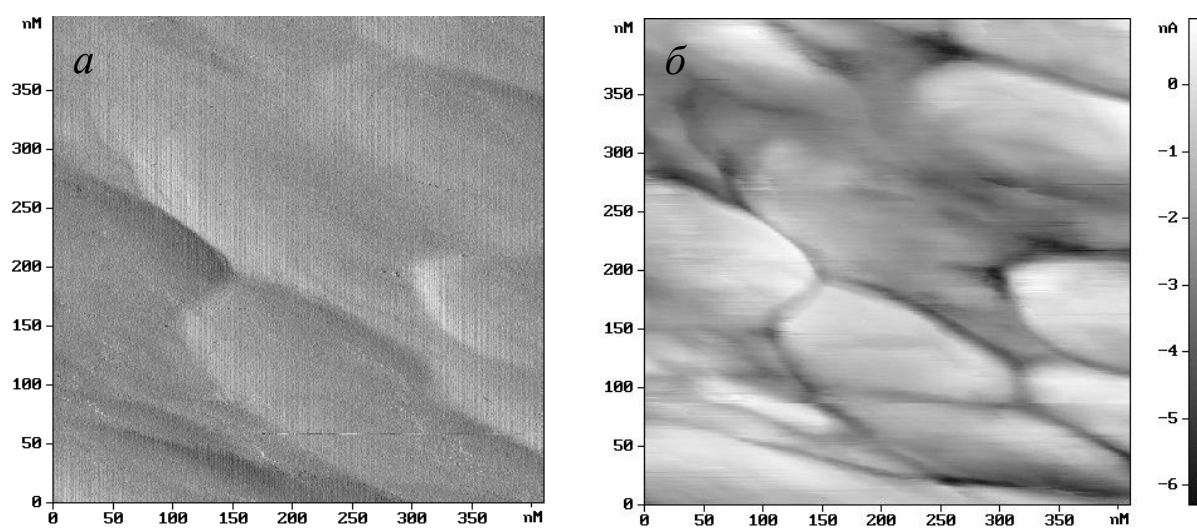


Рисунок 3.18 – АСМ изображения излома керамики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, спеченной при 1200°C , в режимах: (а) – рельефа и (б) фазового контраста

3.3. Выводы по главе 3

1. Фундаментально разными методами нанотехнологии «сверху-вниз» (высокоэнергетический размол) и «снизу-вверх» (золь-гель, твердофазное спекание) получены образцы виллемита $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в виде нанопорошков, керамики, сплошных пленок на монокристаллическом кремнии и композитных наноструктур на основе ПАОА. Для каждого процесса синтеза были определены условия, которые обеспечивают узкую дисперсию по размерам наночастиц, гомогенность и монофазный состав образцов.

2. Установлено, что нанопорошки $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученные методом высокоэнергетического размола, состоят из частиц размером около 40 нм, которые имеют склонность к агломерации в более крупные комплексы до 400 нм. Тип кристаллической структуры (пространственная группа $R\bar{3}m$) виллемита после дезинтеграции сохраняется. Наблюдается существенное увеличение величины микродеформаций с увеличением длительности размола. При этом период кристаллической решетки a изменяется незначительно, период c уменьшается.

3. Нанопорошки виллемита, синтезированные золь-гель методом, характеризуются гомогенным распределением ионов активатора Mn^{2+} в решетке Zn_2SiO_4 во всем заданном диапазоне концентраций от 0,1 до 5 ат.%. Анализ дифрактограмм показал, что с увеличением содержания марганца линейно возрастает диаметр ОКР от 60 до 100 нм и нелинейно изменяются периоды кристаллической решетки. Отличная от нуля величина микродеформаций решетки свидетельствует о наличии дефектов в нанопорошках виллемита, в том числе и в недопированном Zn_2SiO_4 .

4. Впервые золь-гель методом удалось синтезировать нанокомпозит $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@ПАОА$, в котором наночастицы люминофора $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ заполняют весь объем пор матрицы ПАОА. Средний диаметр цилиндрических пор в ПАОА составил 200 нм, а высота – 2,5 мкм. Показано, что наибольшее количество ксерогеля виллемита находится на поверхности структуры в виде агломератов наночастиц. Средний размер ОКР $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ равен 30 нм. В

основном объеме пор (около 80 %) наночастицы распределены равномерно, и их количество уменьшается в направлении к дну пор.

5. С учетом экспериментально подобранных параметров золь-гель процесса (температура, вязкость и т.д.) на монокристаллический кремний были нанесены наночастицы $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Пленки характеризуются высокой однородностью по толщине и хорошей адгезией к подложке.

6. Путем твердофазного спекания нанопорошков-прекурсоров, предварительно подвергавшихся магнитно-импульсному прессованию, была получена ультрадисперсная керамика $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, которая обладает высокой механической прочностью и низкой плотностью, а средний размер ОКР, несмотря на высокие температуры синтеза (до 1200 °С), не превышает 120 нм.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ВИЛЛЕМИТА

В течение нескольких последних десятилетий ведущие научные группы исследовали $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ для лучшего понимания механизма возникновения и затухания ФЛ. Однако до сих пор остается потребность в углубленном изучении данных процессов для повышения эффективности наноразмерного люминофора. Особое внимание следует уделить таким проблемам, как 1) искажение симметрии кристаллического поля вокруг ионов марганца из-за дефектов решетки, возникающих при формировании наночастиц; 2) влияние собственных дефектов ортосиликатной матрицы на спектральные характеристики ФЛ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$; 3) концентрационная зависимость параметров ФЛ виллемита при содержании активатора 0,1-2 ат.%, где $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ проявляет наиболее интенсивное свечение при УФ-возбуждении. Известно, что в пределах указанного диапазона концентраций кривые затухания ФЛ имеют неэкспоненциальный вид, что свидетельствует о протекании нескольких релаксационных процессов одновременно.

В данной главе приводятся спектроскопические экспериментальные данные и их подробный анализ, обсуждаются физические модели, объясняющие механизмы разгорания и затухания ФЛ исследуемых образцов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Основной материал изложен в работах [123, 126–128].

4.1. Определение ширины запрещенной зоны $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ по спектрам диффузного отражения

Для оценки ширины запрещенной зоны полученного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ значения функции Кубелки-Мунка $F(r)$ были построены в координатах Тауца (рисунок 4.1, $a-d$). Высокоэнергетический размол приводит к уменьшению E_g , что указывает на возникновение в запрещенной зоне дополнительных уровней, созданных дефектами решетки (таблица 4.1). Установлено, что в виллемите, полученном по технологии «снизу-вверх», величина E_g в основном зависит от концентрации активатора и варьируется от 5,6 до 4,0 эВ для недопированного виллемита и

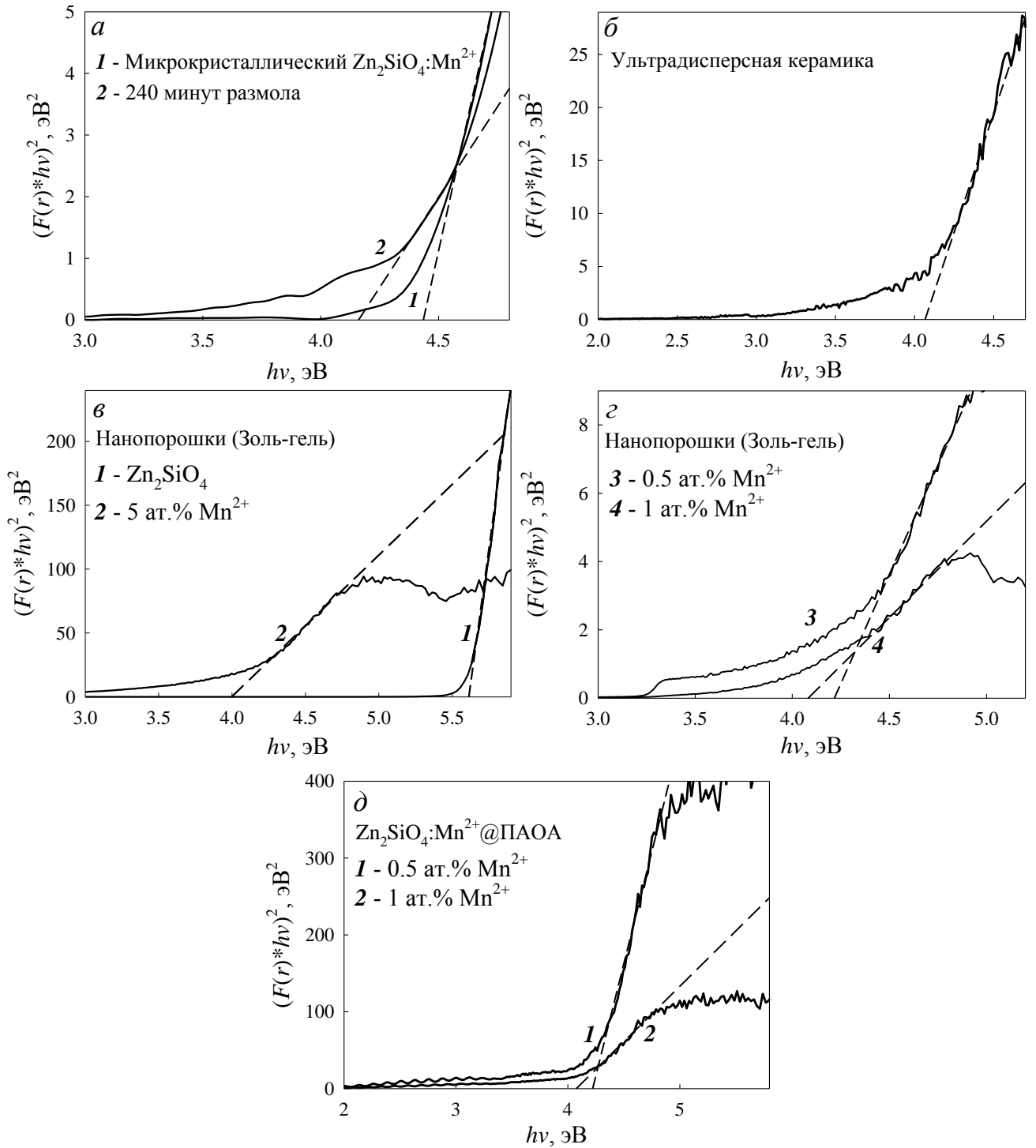


Рисунок 4.1 – Оценка ширины запрещенной зоны $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (от 0 до 5 ат.%), полученного разными методами.

Таблица 4.1 – Значения ширины запрещенной зоны

Образец	E_g
<i>Высокоэнергетический размол:</i>	
Микрокристаллический (0,35 ат.%)	4,4 эВ
После размола 240 минут	4,2 эВ
<i>Нанопорошки, полученные золь-гель методом:</i>	
Недопированный	5,6 эВ
0,5 ат.%	4,2 эВ
1 ат.%	4,1 эВ
5 ат.%	4,0 эВ
Ультрадисперсная керамика (1 ат.%)	4,1 эВ
<i>Пористые наноконпозиты:</i>	
0,5 ат.%	4,2 эВ
1 ат.%	4,1 эВ

образца, содержащего 5 ат.% Mn^{2+} . Указанные оценки ширины запрещенной зоны хорошо согласуются с данными, приведенными в литературных источниках [39, 65, 90].

4.2. Фотолюминесценция дезинтегрированных порошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

На рисунке 4.2 представлены спектры ФЛ микрокристаллического и дезинтегрированных порошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. При возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ образцы проявляют ФЛ с максимумом $2,35 \pm 0,01$ эВ, что соответствует излучательному электронному переходу с возбужденного уровня 4T_1 на основной уровень 6A_1 в ионах Mn^{2+} . Установлено, что наиболее высокой интенсивностью ФЛ в полосе 2,35 эВ обладает исходный $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. С увеличением длительности дезинтеграции интенсивность свечения существенно понижается, а в нанопорошках, полученных в ходе размола продолжительностью 120 и 240 мин, находится на одинаковом уровне. В нанопорошках, полученных после размола в течение 480 минут, зарегистрировать ФЛ не удастся. На спектрах ФЛ наблюдается прераспределение гауссовых компонентов, соответствующих свечению ионов марганца в двух неэквивалентных позициях цинка.

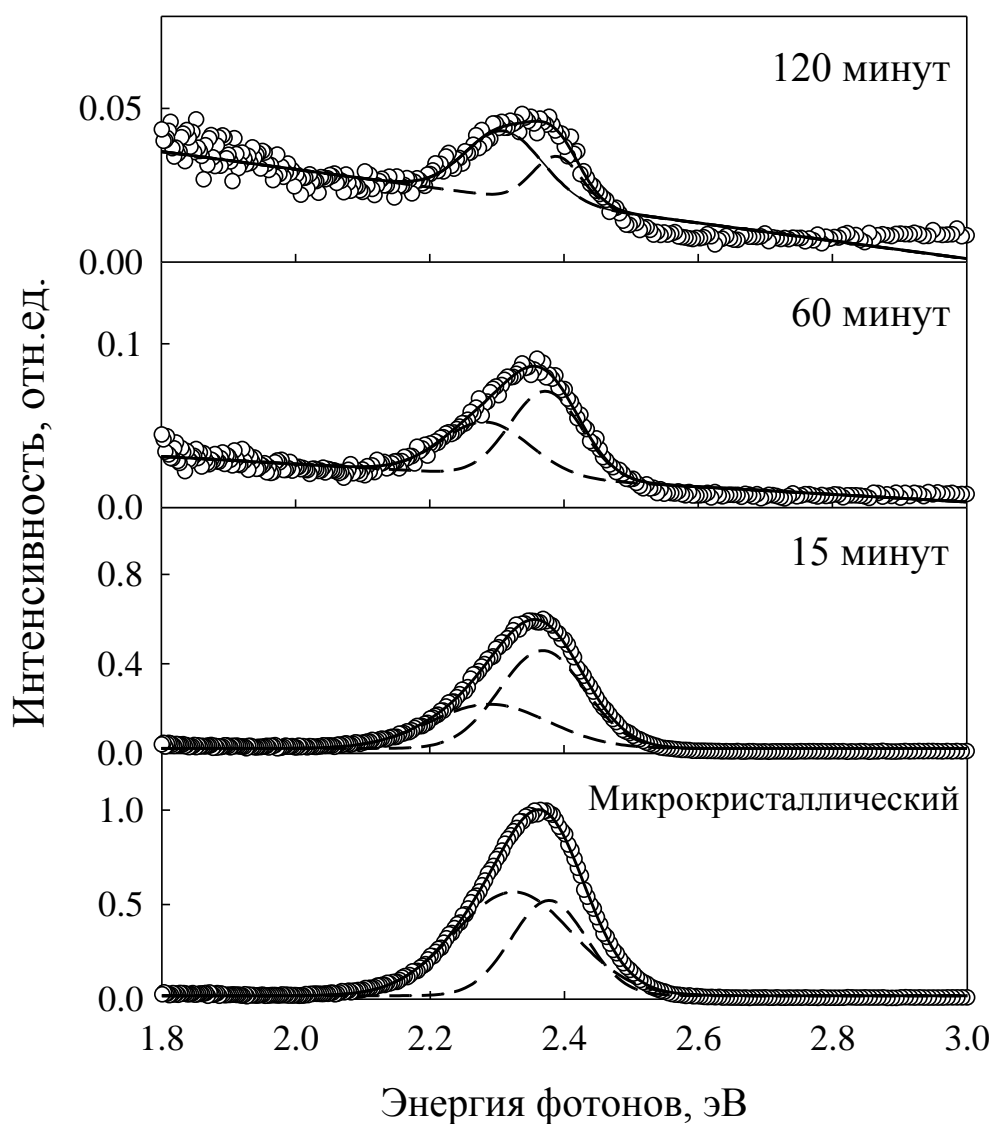


Рисунок 4.2 – Спектры ФЛ микрокристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ и нанопорошков, полученных в ходе дезинтеграции в течение 15, 60 и 120 минут. Открытыми символами обозначены экспериментальные точки, результирующая аппроксимационная кривая и ее гауссовы компоненты – сплошной и пунктирными линиями соответственно.

Спектр возбуждения ФЛ при 2,35 эВ микрокристаллического порошка имеет вид широкой полосы в диапазоне от 4,0 до 5,4 эВ (рисунок 4.3). В составе указанной полосы с помощью разложения на гауссианы выделено два компонента с максимумами при 4,8 и 5,3 эВ. Известно, что полоса возбуждения ФЛ при 4,8 эВ является типичной для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (4,9 эВ в [49, 76]) и свидетельствует об ионизации двухвалентного марганца согласно реакции $\text{Mn}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$. При этом электроны с основного уровня иона-активатора 6A_1 переносятся в зону проводимости силикатной матрицы, откуда безызлучательно попадают на возбужденный уровень 4T_1 и затем излучательно рекомбинируют обратно на основной уровень 6A_1 . Полосу при 5,3 эВ можно идентифицировать, как поглощение фотонов кластерами SiO_4 и связанными с ними дефектами кристаллической решетки $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ (например, вакансиями кислорода) [90].

Слабоинтенсивные полосы возбуждения ФЛ в диапазоне 3,1-3,8 эВ относятся к электронным переходам внутри $d-d$ -оболочки иона марганца (рисунок 4.3). Полосы с максимумом при 3,26 и 3,34 эВ соответствуют переходу с основного уровня 6A_1 на возбужденный 4T_2 , а 3,47 эВ – переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_2$. С увеличением продолжительности размола на спектрах возбуждения ФЛ виллемита, наряду с общим понижением интенсивности всех полос, наблюдается перераспределение интенсивностей полос при 4,8 и 5,3 эВ. Положение максимума первой полосы смещается на 0,1 эВ в область высоких энергий, при этом сдвиг полосы при 5,3 эВ более существенный. Спектр возбуждения ФЛ нанопорошков, полученных в результате размола в течение 120 и 240 минут, подобны и характеризуются отсутствием полос, соответствующих внутрицентровым $d-d$ -переходам в ионах активатора. Полоса возбуждения ФЛ при 5,0 эВ имеет слабую интенсивность, однако значительно увеличивается интенсивность полосы возбуждения, относящейся к дефектам кристаллической решетки. Спектр возбуждения ФЛ нанопорошка, размолотого в течение 480 минут, зарегистрировать не удалось.

Кривые затухания ФЛ в полосе 2,35 эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ микрокристаллического и нанопорошков виллемита показаны на

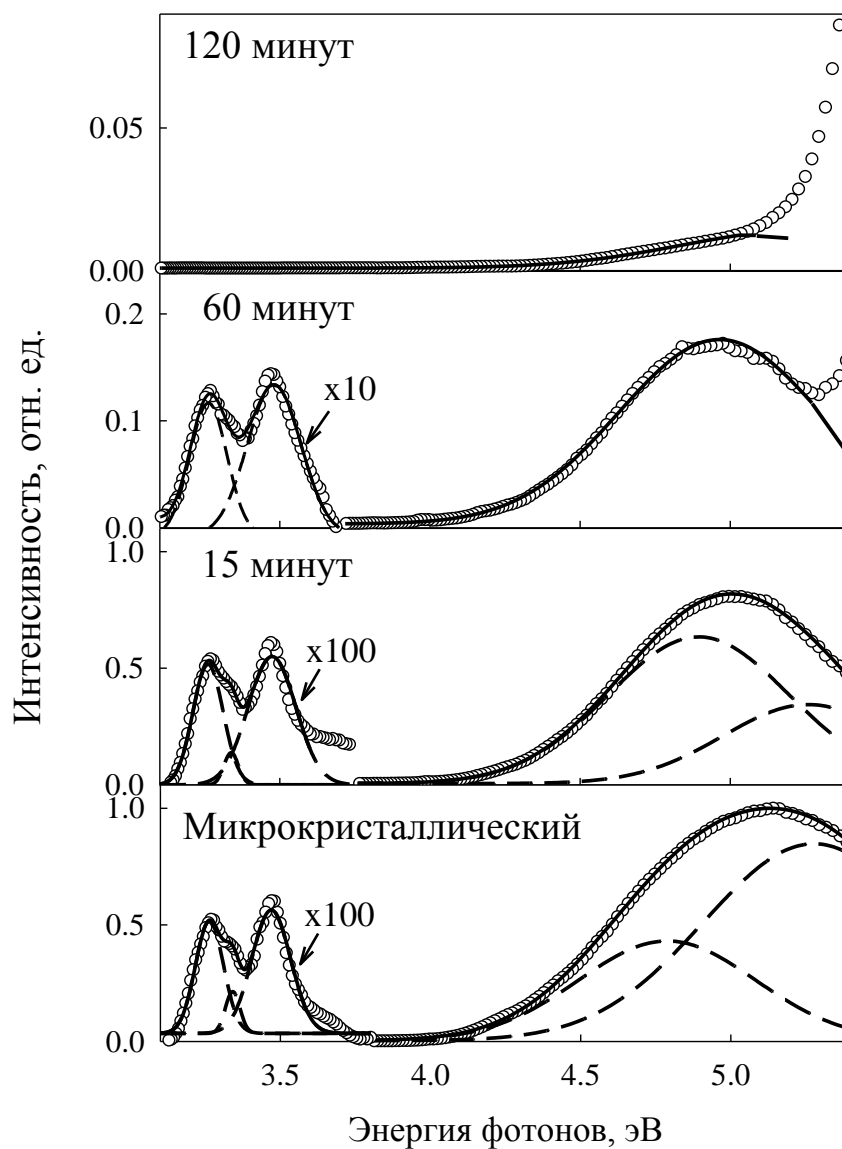


Рисунок 4.3 – Спектры возбуждения ФЛ микрокристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (а) и нанопорошков, полученных в ходе дезинтеграции в течение 15 (б), 60 (в) и 120 (г) минут. Открытыми символами обозначены экспериментальные точки, результирующая аппроксимационная кривая и ее гауссовы компоненты обозначены сплошной и пунктирными линиями соответственно.

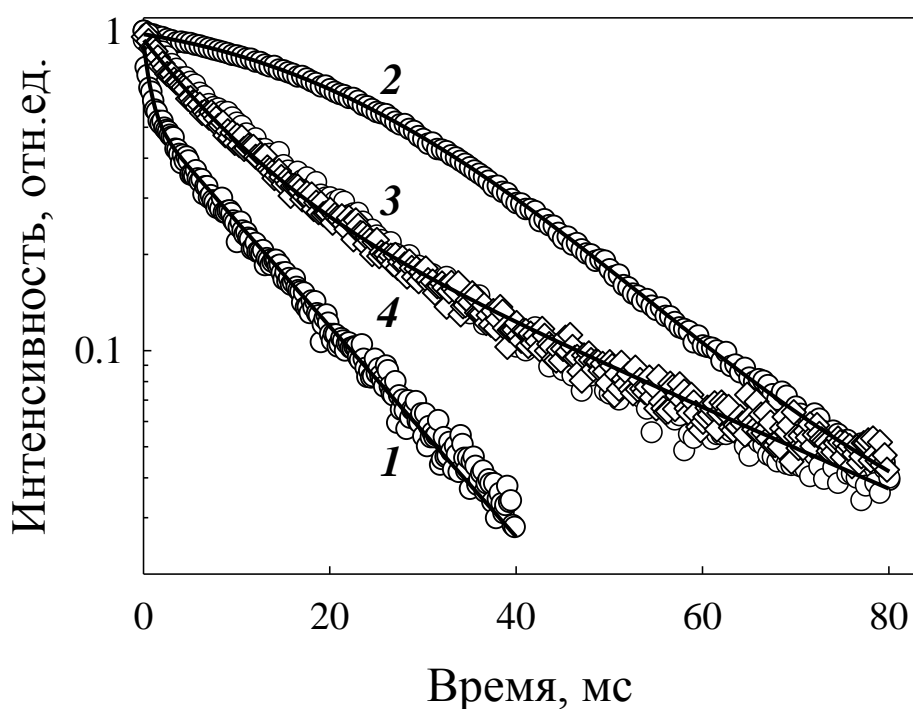


Рисунок 4.4 – Кинетика затухания ФЛ в полосе 2,35 эВ микрокристаллического виллемита (1) и нанопорошков, полученных размолотом в течение 15 (2), 120 (3) и 240 (4) минут.

рисунке 4.4. Затухание ФЛ микрокристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ описывалось суперпозицией двух экспоненциальных функций $I = I_1 \exp[-t/t_1] + I_2 \exp[-t/t_2]$, где компоненты t_1 и t_2 – времена затухания ФЛ, I_1 и I_2 – множители интенсивности (таблица 4.2). Быстрый компонент $t_1 = 1-11$ мс можно ассоциировать с затуханием ФЛ изолированных ионов марганца в объеме наночастиц. Медленный компонент t_2 от 13 до 35 мс, вероятно, обусловлен взаимодействием ионов Mn^{2+} и созданных в процессе размолта дефектов кристаллической структуры, способных безызлучательно захватывать носители заряда. Поскольку значения t_2 для нанопорошков, подвергавшихся размолу в течение 120 и 240 мин практически одинаковые, можно предположить, что концентрация дефектов, как и размер наночастиц, достигает постоянного уровня и не увеличивается далее с увеличением длительности размолта.

Таблица 4.2 – Время затухания ФЛ в полосе 2,35 эВ при возбуждении 5,0 эВ в зависимости от длительности размола.

Компонент, мс	Микрористаллический виллемит	60 минут	120 минут	240 минут
t_1	1,0	1,0	11,7	8,3
t_2	13,2	19,5	35,9	34,3

Обнаружено, что ФЛ виллемита, подвергавшегося размолу в течение 15 минут, имеет затухание неэкспоненциального вида. Данный факт объясняется существенной дисперсией частиц по размерам в образце: после непродолжительного размола в порошке присутствуют как исходные частицы размером более 1 мкм, так и средние (менее 1 мкм), а также наночастицы размером около 60 нм. В нанопорошках, полученных дезинтеграцией в течение 120 минут и более, где объемная доля наночастиц размером 30 ± 10 нм составляет 100 %, кривые затухания ФЛ вновь приобретают экспоненциальную форму.

Абсолютный квантовый выход ФЛ в полосе 2,35 эВ при возбуждении 5,0 эВ микрористаллического $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ равен 10 %. После высокоэнергетического размола АКВ падает до 1 % для всех образцов, размалывавшихся более 60 минут.

Как уже упоминалось ранее, значительное влияние на интенсивность и положение полос ФЛ в виллемите и подобных соединениях оказывает степень кристалличности матрицы и симметрия поля вблизи ионов активатора. На примере красного люминофора $(Y,Gd)VO_3:Eu$ исследовано влияние механической деформации на поверхностные и объемные свойства при одинаковой длительности размола [129]. Установлено, что создаваемые механической деформацией искажения кристаллической решетки способствуют диффузии ионов активатора на поверхность кристалла и образованию сегрегационных примесных участков вдоль поверхностных дислокационных линий. Указанные процессы приводят к увеличению концентрации дефектов в приповерхностных областях по сравнению с объемными. В таких случаях возможна безызлучательная миграция носителей заряда по дислокационным дефектам,

вызванным размолом, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и увеличению времени ее затухания. [130]. Согласно результатам численного моделирования, при малой плотности дислокаций спектр ФЛ представляет собой узкую полосу [131]. Чем больше плотность дислокаций, тем большим уширением будет характеризоваться спектр ФЛ с постепенным уменьшением интенсивности свечения в максимуме.

Ранее в главе 3 было показано, что в рассматриваемых образцах по результатам РФА не обнаружено иных модификаций виллемита, кроме α - Zn_2SiO_4 , намола $ZrO_2:Y_2O_3$ или примесных кристаллических фаз. В то же время, диффузное гало (см. рисунок 3.5) указывает на присутствие структурно разупорядоченной фазы в виллемите. Наряду с разупорядочением, вызванным высокоэнергетическим размолом, происходит уменьшение размеров частиц до наномасштаба. Указанные факторы приводят к увеличению концентрации дефектов и выходу на поверхность наночастиц ионов Mn^{2+} . Кроме того, остаточные деформации могут менять тетраэдрическое кристаллическое поле вблизи ионов Mn^{2+} , а значит, величину расщепления энергетических подуровней, вследствие чего вероятен сдвиг максимума полосы ФЛ.

Принимая во внимание полученные экспериментальные данные и литературные источники, можно резюмировать, что в ходе дезинтеграции, наряду с уменьшением размера частиц, происходит сокращение числа люминесцирующих центров. Все указанные выше факторы (увеличение количества неупорядоченной фазы, создание микродеформаций кристаллической решетки, диффузия ионов активатора на поверхность наночастиц и т.д.) приводят к уменьшению интенсивности ФЛ, сдвигу положения максимума и увеличению времени затухания.

Аналогичные результаты были получены нами не только на виллемите, но и на образцах люминофора $ZnS:Cu, Al$ (КН-525, ЗАО «НПО «Люминофор»). Средний размер частиц исходного порошка $ZnS:Cu, Al$ составлял 2 мкм, в ходе высокоэнергетического размолла продолжительностью от 15 до 120 минут удалось получить нанопорошки с частицами размером до 40 нм. Основная полоса ФЛ при

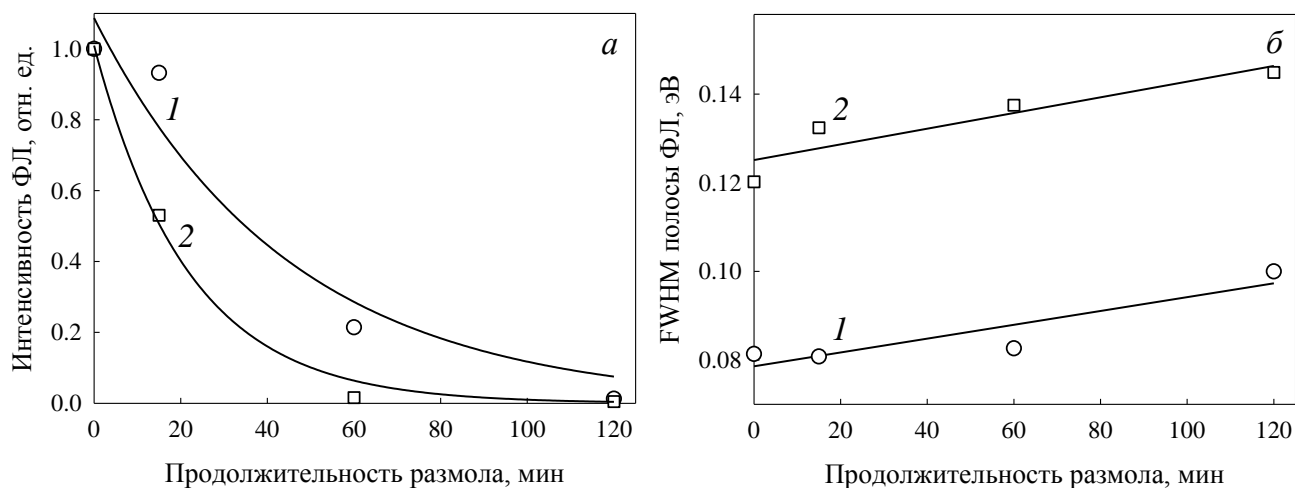


Рисунок 4.5 – Изменение интенсивности и FWHM основной полосы ФЛ нанопорошков Zn₂SiO₄:Mn²⁺ (1) и ZnS:Cu, Al (2) в зависимости от продолжительности размола.

возбуждении указанного люминофора фотонами с энергией 5,0 эВ имеет максимум при 2,36 эВ (рисунок 4.5). Вид изменения интенсивности и ширины полосы свечения ZnS:Cu, Al в с увеличением продолжительности размола аналогичен виллемиту.

4.3. Фотолюминесценция виллемита, полученного золь-гель методом

4.3.1. Фотолюминесценция нанопорошков Zn₂SiO₄:Mn²⁺

Анализ спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ в результате внутрицентровых электронных переходов в ионах Mn²⁺. При возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ нанопорошки Zn₂SiO₄:Mn²⁺ проявляют интенсивную ФЛ в диапазоне 1,8-2,8 эВ (рисунок 4.6). Полоса ФЛ ассиметрична и имеет максимум около 2,37 эВ при наименьшей полученной концентрации марганца 0,1 ат. %. Положение данной полосы соответствует энергии излучательного электронного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ внутри $3d^5$ электронной оболочки ионов Mn²⁺, которые находятся в тетраэдрическом окружении.

Из рисунка 4.6 видно, что положение максимума и интенсивность ФЛ зависят от концентрации активатора. С ее увеличением пик постепенно смещается

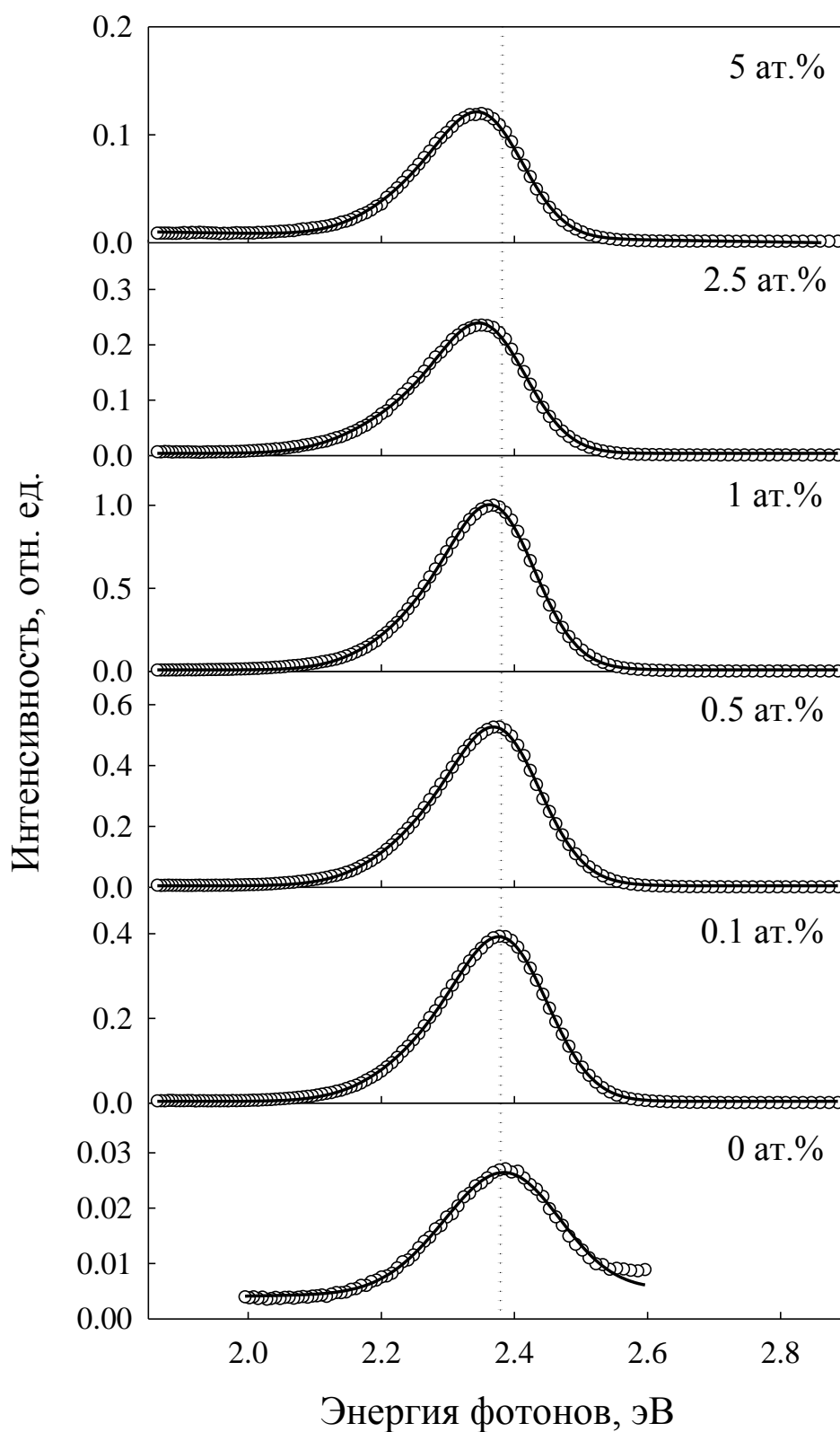


Рисунок 4.6 – Спектры ФЛ нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в зависимости от концентрации марганца при возбуждении 5,0 эВ. Вертикальной линией показано смещение положения максимума ФЛ относительно нанопорошка виллемита с минимальным содержанием активатора (0,1 ат.%).

в красную область на 0,04 эВ, максимум интенсивности ФЛ зарегистрирован при 1 ат.% марганца. Вклад компонентов Mn/Zn1 и Mn/Zn2 в общую интенсивность не зависит от концентрации марганца. Важно отметить, что FWHM пика ФЛ практически не изменяется во всем диапазоне концентраций активатора. Данный факт свидетельствует о том, что увеличение содержания марганца до 5 ат.% не вносит в систему существенного разупорядочения, которое может оказывать влияние на спектральные свойства люминофора. Полос ФЛ, возникающей в результате внутрицентровых электронных переходов в ионах марганца, находящихся в октаэдрической координации (например, 2,0 эВ), на спектрах не обнаружено.

Кроме того, наблюдается слабое свечение в полосе с максимумом при 2,38 эВ недопированного нанопорошка Zn_2SiO_4 при той же энергии возбуждения (рисунок 4.6). При разложении на гауссианы выявлены полосы при 2,39 и 2,30 эВ, что коррелирует со значениями, полученными для виллемита, допированного марганцем. Таким образом, наблюдаемую слабую ФЛ можно считать результатом присутствия в образце следовой примеси марганца, что подтверждается результатами масс-спектрометрии, приведенными в таблице 3.1.

Концентрационная зависимость интенсивности и положения максимума в спектре свечения $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ представлена на рисунке 4.7. Видно, что уже при содержании марганца выше 1 ат.% проявляется эффект концентрационного тушения, связанный с взаимодействием пар Mn-Mn и кластеров, состоящих из большего количества ионов [132]. При увеличении концентрации активатора максимум полосы ФЛ сдвигается в красную область.

Спектры возбуждения полосы свечения при 2,36 эВ в результате электронного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} приведены на рисунке 4.8. Спектры содержат широкую бесструктурную полосу независимо от концентрации Mn^{2+} , которая состоит из нескольких элементарных гауссовых полос. Как и в случае нанопорошков, полученных с помощью высокоэнергетического размола, гауссовы компоненты имеют максимумы при $4,5 \pm 0,3$ эВ и $5,0 \pm 0,1$ эВ в зависимости от содержания активатора. Наиболее интенсивная полоса при 5,0 эВ

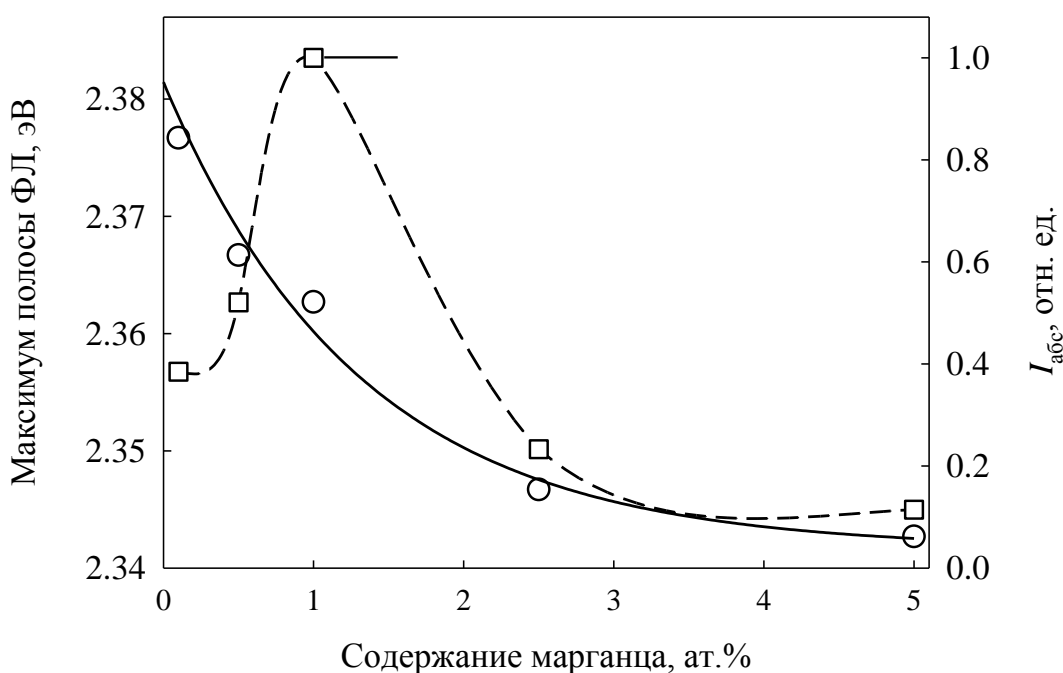


Рисунок 4.7 – Зависимость положения максимума (круглые символы) и абсолютной интенсивности ФЛ (квадратные символы) от концентрации активатора Mn^{2+} .

свидетельствует об ионизации Mn^{2+} до $\text{Mn}^{3+} + e^-$ (межзонный канал возбуждения). Полосы с максимумами при 4,3 (наблюдается только для 5 ат.%) и 4,5 эВ обусловлены внутрицентровыми переходами $3d \rightarrow 4s$ в Mn^{2+} [68].

На рисунке 4.9 показаны фрагменты спектров возбуждения ФЛ нанопорошков виллемита в области 3,1-4,0 эВ. Разложение на элементарные гауссовы составляющие выявило, что в спектре содержится от одной до четырех слабоинтенсивных полос, которые относятся к электронным переходам между d - d - уровнями в ионах марганца. Полосы с максимумом при 3,26 и 3,35 эВ соответствуют переходу с основного уровня 6A_1 на возбужденный уровень 4T_2 , а 3,47 и 3,6 эВ – переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_2$. С увеличением концентрации марганца положение полос возбуждения ФЛ, соответствующих переходам вследствие ионизации Mn^{2+} , смещается на 0,03 эВ. В то же время возрастает вклад от полос, принадлежащих внутрицентровым d - d -переходам, происходящим без участия зонных состояний ортосиликатной матрицы.

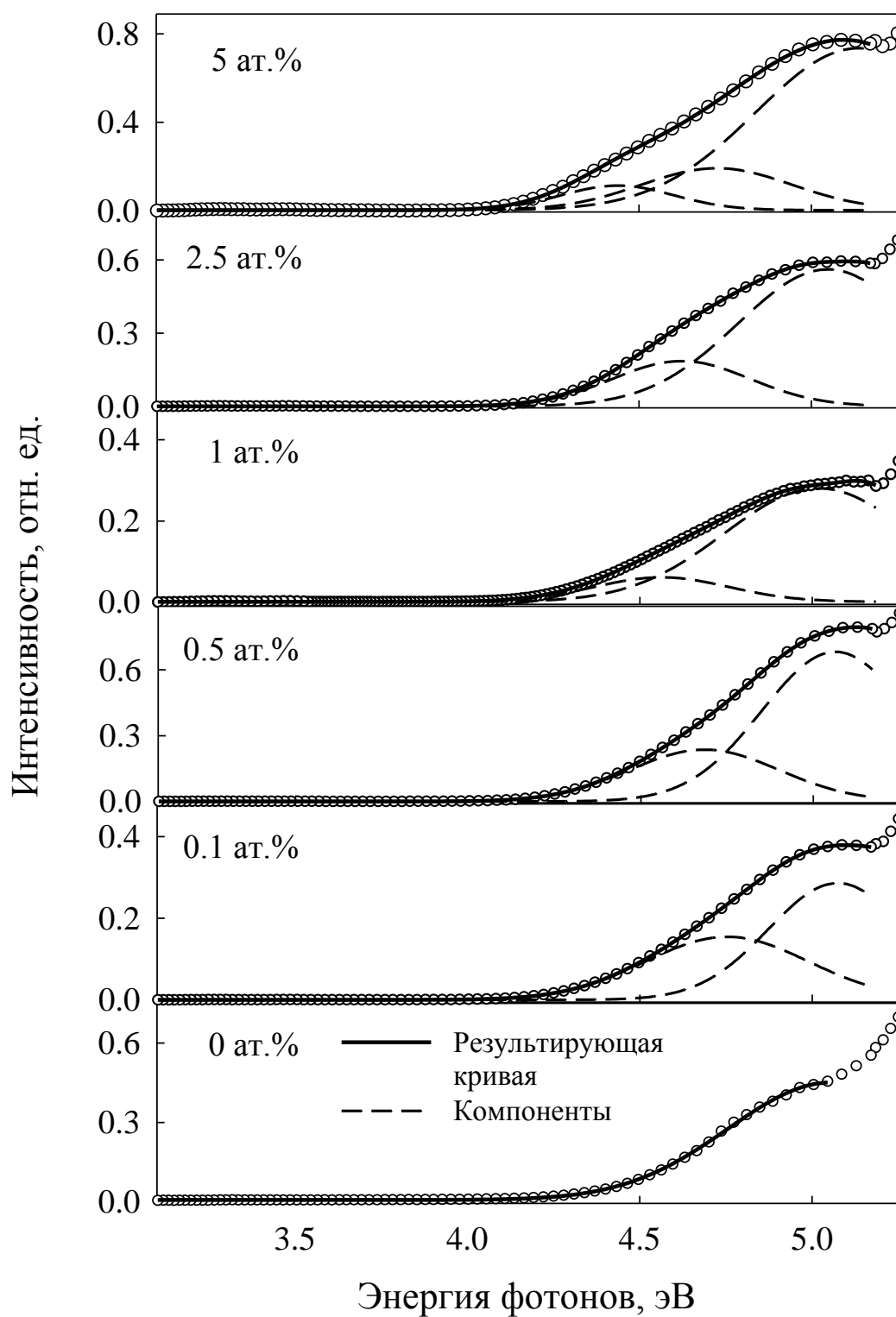


Рисунок 4.8 – Спектры возбуждения ФЛ в полосе $2,36 \pm 0,05$ эВ полученных золь-гель методом нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ при различном содержании марганца.

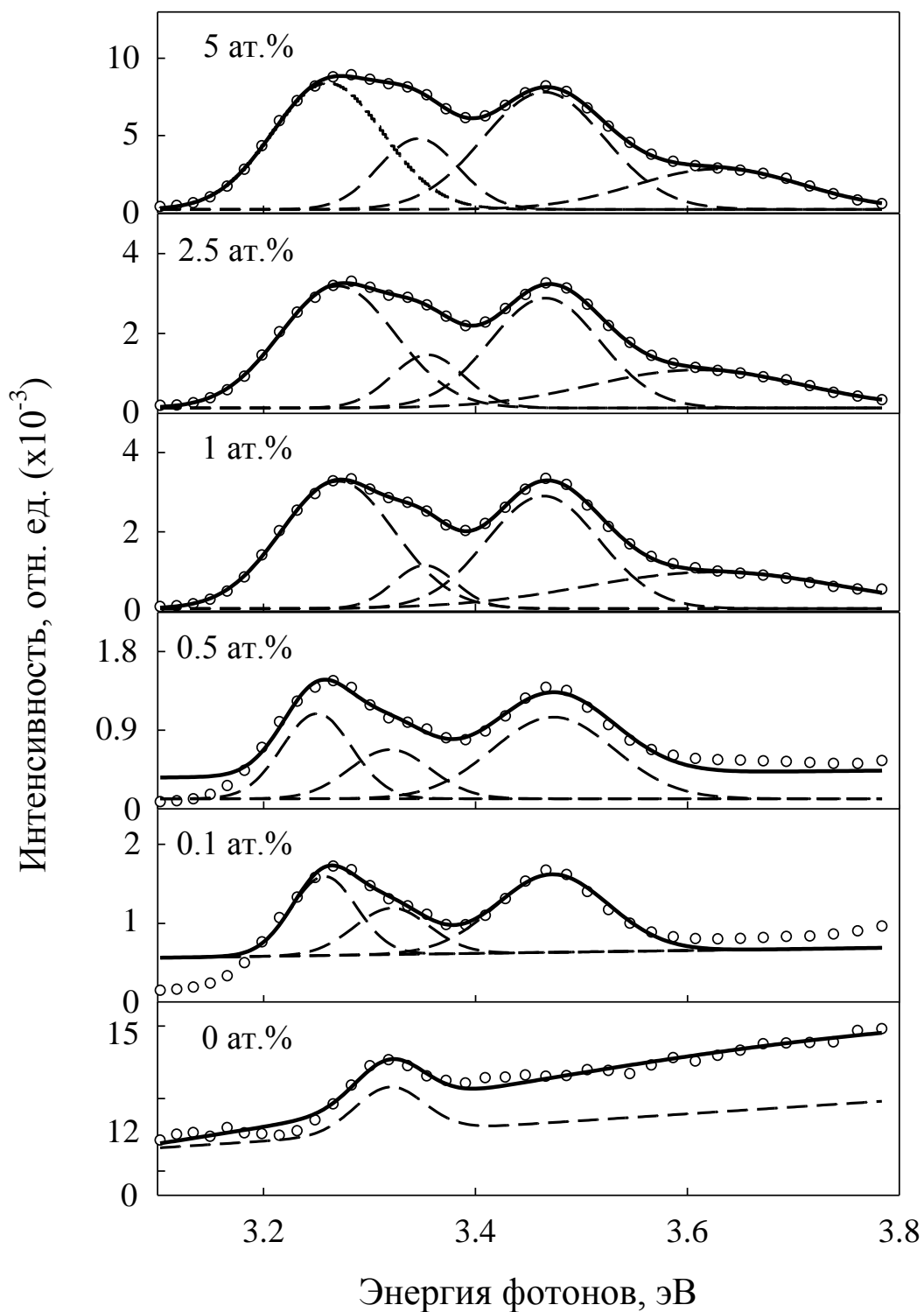


Рисунок 4.9 – Фрагменты спектров возбуждения ФЛ (3,1-3,8 эВ) в полосе $2,36 \pm 0,05$ эВ нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ при различном содержании марганца.

Результирующая аппроксимационная кривая и ее гауссовы компоненты обозначены сплошной и пунктирными линиями соответственно.

В спектре возбуждения ФЛ недопированного виллемита также наблюдается слабоинтенсивная полоса при 3,32 эВ, что дополнительно свидетельствует о наличии примеси допанта в образце (рисунок 4.9).

Непосредственное возбуждение внутрицентровых $d-d$ -переходов фотонами с энергией 3,47 эВ приводит к появлению ФЛ при 2,34 эВ (рисунок 4.10). Структура полосы аналогична ФЛ, возбуждаемой посредством межзонного канала. Положение полосы свечения сдвинуто на 0,05 эВ в красную область спектра, а ее FWHM равна 0,13 эВ. Вид концентрационной зависимости интенсивности и положения максимума ФЛ при внутрицентровом возбуждении подобен зависимости, полученной для межзонного канала рекомбинации (рисунок 4.10, вставка).

Спектры времяразрешенной ФЛ в полосе 2,36 эВ для нанопорошка с концентрацией активатора 1 ат.% представлены на рисунке 4.11. Видно, что структура полосы ФЛ остается неизменной, но меняется ее FWHM – с увеличением времени накопления происходит уширение. Положение максимума полосы ФЛ соответствует 2,32, 2,34 и 2,36 эВ для 0,01, 1,5 и 13,5 мс соответственно. Полоса ФЛ при 13,5 мс полностью совпадает с полосой времяинтегрированной ФЛ. Спектры времяразрешенной ФЛ для других концентраций марганца подобны представленному на рисунке 4.10.

Таким образом, можно подытожить, что спектральные параметры ФЛ нанопорошков $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученных золь-гель методом, полностью соответствуют параметрам свечения ионов Mn^{2+} , занимающих две неэквивалентные катионные позиции Zn1 и Zn2 в кристаллической решетке $\alpha-Zn_2SiO_4$. ФЛ в полосе $2,36 \pm 0,01$ эВ возникает вследствие электронного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ внутри $3d$ -оболочки ионов Mn^{2+} . Возбуждение ФЛ может осуществляться как с участием зонных состояний ортосиликатной матрицы, так и непосредственно через внутрицентровые $d-d$ переходы. Ширина и положение полосы ФЛ зависят от энергии и механизма реализации возбуждения. Увеличение концентрации марганца в виллемите приводит к тушению ФЛ и небольшому

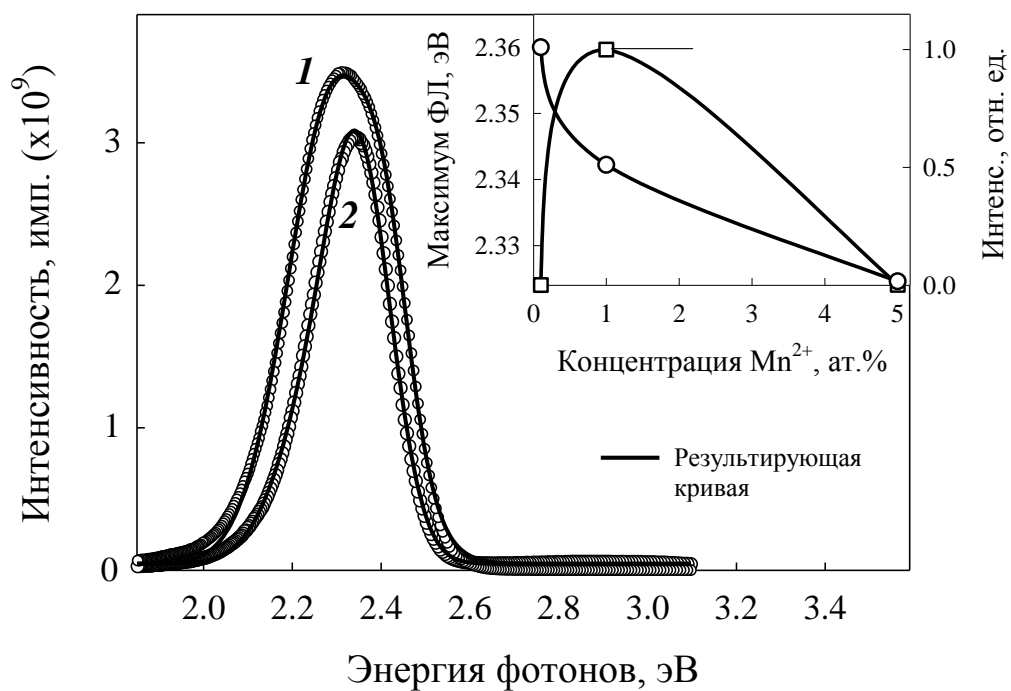


Рисунок 4.10 – Спектры ФЛ нанопорошка $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 1 ат.% при энергии возбуждения 5,0 (1) и 3,47 эВ (2, $I \times 100$), на вставке приведена зависимость положения максимума и абсолютной интенсивности ФЛ при энергии возбуждения 3,47 эВ от концентрации марганца.

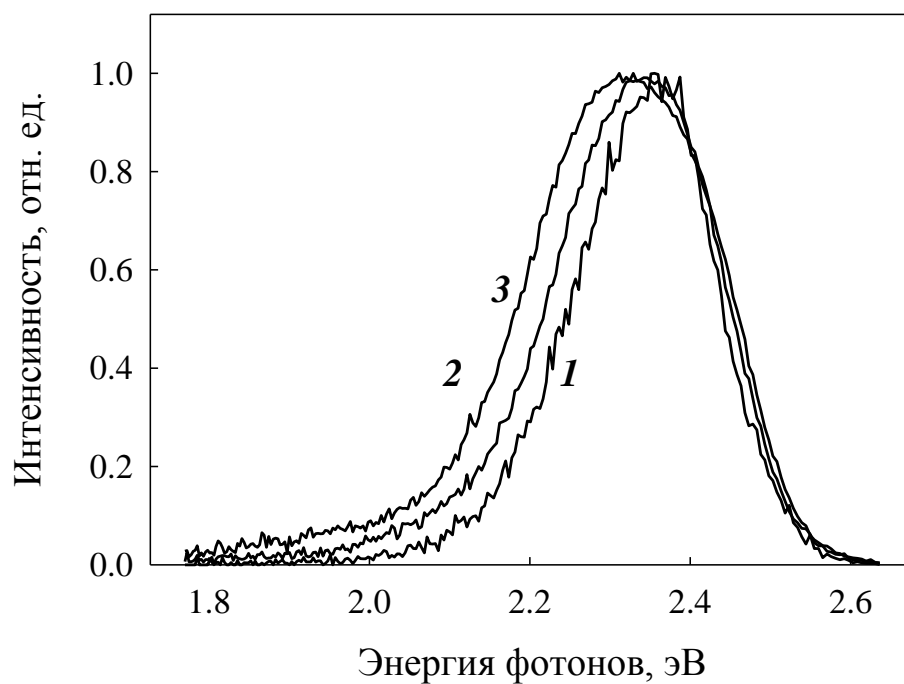


Рисунок 4.11 – Спектры ФЛ при возбуждении энергией 5,0 эВ во временных окнах от 0 до 0,01 (1), 1,5 (2) и 13,5 (3) мс нанопорошка $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (1 ат.%).

сдвигу полос ФЛ в сторону больших энергий. Концентрационный порог тушения ФЛ составляет около 1 ат.% и не зависит от энергии возбуждения в УФ-диапазоне.

Анализ кинетики затухания ФЛ нанопорошков виллемита в полосе $2,36 \pm 0,02$ эВ. Приведенных выше спектроскопических данных недостаточно для однозначного заключения о свойствах центров свечения в исследуемом виллемите. Поэтому, для установления механизма переноса носителей заряда и тушения ФЛ, важно провести анализ кинетики затухания ФЛ во всем диапазоне полученных концентраций активатора.

Кривые затухания ФЛ виллемита в полосе $2,36 \pm 0,02$ эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ представлены на рисунке 4.12. Простой двухэкспоненциальной зависимостью интенсивности ФЛ от времени, которая часто встречается в литературе, можно описать только кривую затухания недопированного образца Zn_2SiO_4 (фактическая концентрация $Mn^{2+} \sim 0,005$ ат.%). При введении Mn^{2+} даже для малой концентрации (до 1 ат. %) двойная экспонента недостаточно точно описывает кривую. Неэкспоненциальный ход затухания зеленой ФЛ ионов Mn^{2+} ранее описывался в работах [80, 81] и объяснялся как следствие диполь-дипольного взаимодействия соседних ионов Mn^{2+} . Аппроксимация кривых затухания проводилась согласно диффузионной модели, предложенной Йокота-Танимото [133]. Однако следует учитывать, что данная модель описывает затухание свечения ионов-доноров в случае изотропной диффузии энергии возбуждения к акцепторам. Ионы Mn^{2+} могут выступать как акцепторы, но вследствие сильного перекрытия между ФЛ пар Mn-Mn и изолированных ионов, кривые затухания ФЛ отражают затухание обоих вкладов. Кроме того, ионы марганца распределены в решетке виллемита случайным образом, и возбуждение пар может осуществляться не только в результате переноса энергии, но и прямо. Поэтому указанная модель диполь-дипольного взаимодействия не может быть применена для описания кинетики затухания ФЛ в

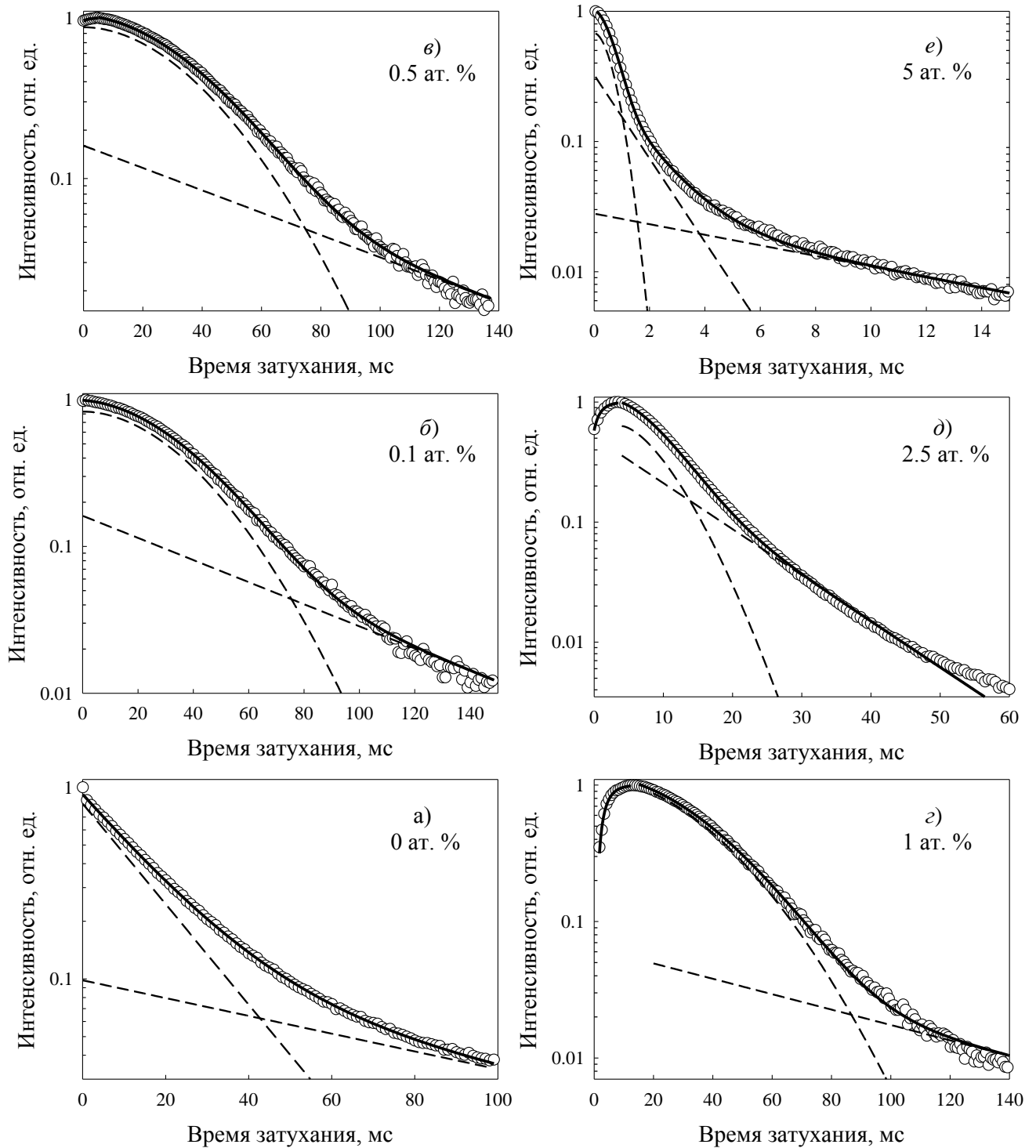


Рисунок 4.12 – Кинетика затухания ФЛ в полосе $2,36 \pm 0,02$ эВ при возбуждении квантами с энергией 5,0 эВ нанопорошков виллемита с концентрацией Mn^{2+} 0 (а), 0,1 (б), 0,5 (в), 1 (г), 2,5 (д) и 5 ат. % (е). Измерения проводились при $T = 300$ К. Открытыми символами обозначены экспериментальные данные, сплошными и пунктирными линиями – результирующая кривая и ее компоненты.

данном случае [134].

Установлено, что наиболее адекватной моделью для аппроксимации полученных экспериментальных кривых является суперпозиция функции Кольрауша (начальный участок) и экспоненты (прямой участок):

$$I(t) = I_1 \exp\left[-\left(\frac{t}{t_1}\right)^\beta\right] + I_2 \exp[-t/t_2], \quad (4.1)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности каждого компонента ФЛ, t_1 и t_2 – времена затухания ФЛ, β – показатель неэкспоненциальности. Параметры аппроксимации кривых затухания ФЛ приведены в таблице 4.3.

Функция Кольрауша успешно применяется для описания процессов в наносистемах, где наблюдается дисперсия по размерам наночастиц, структурное разупорядочение или дефекты [135, 136]. По мере повышения содержания марганца наблюдается дальнейшее усложнение кинетики затухания ФЛ. Кривая затухания ФЛ нанопорошка с самой высокой из полученных концентраций марганца (5 ат.%) аппроксимирована суперпозицией функций Кольрауша и двух экспонент. Следует также обратить внимание на высокую длительность свечения – около 100 мс, что является нетипичным для виллемита.

В диапазоне концентраций Mn^{2+} от 0,5 до 2,5 ат.% наблюдается характерный участок разгорания ФЛ, который был описан с помощью уравнения:

$$I(t) = 1 - I_p \exp[-t/t_p], \quad (4.2).$$

где I_p – интенсивность ФЛ, t_p – время разгорания ФЛ (таблица 4.3). Параметры участка разгорания зависят от концентрации Mn^{2+} .

Напротив, затухание ФЛ в полосе 2,36 эВ, возбуждаемой фотонами с энергией 3,47 эВ описывается классической двухэкспоненциальной функцией как для низких, так и для высоких концентраций марганца (рисунок 4.13). Времена затухания в этом случае значительно короче и равны $t_1 = 1,1$ мс и $t_2 = 8,7$ мс (1 ат.%) и $t_1 = 0,2$ мс и $t_2 = 1,0$ мс (5 ат.%).

Спектр ФЛ в полосе 2,36 эВ, возбужденной фотонами с энергией 5,0 эВ, зарегистрированный при температуре жидкого азота, имеет меньшую полуширину, чем спектр, полученный при комнатной температуре (рисунок 4.14).

Таблица 4.3 – Параметры аппроксимации кривых затухания ФЛ нанопорошков виллемита $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в полосе $2,36 \pm 0,02$ эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ.

Концентрация Mn^{2+} , ат.%	0	0,1	0,5	1	2,5	5
t_1 , мс	17	43	43	42	7,8	0,8
t_2 , мс	94	57	62	77	11,3	1,3
t_3 , мс	–					10,7
I_1	0,8	0,82	0,87	0,95	0,65	0,67
I_2	0,2	0,16	0,13	0,05	0,35	0,31
I_3	–					0,02
β	–	1,9			1,55	1,8
t_p , мс	–		2,0	2,7	1,1	–
I_p	–		0,04	1,31	0,42	–

Однако тонкая структура спектра ФЛ при $T = 77,4$ К не проявляется, т.е. не обнаружено линий, соответствующих переходам без участия фононов. Их отсутствие дополнительно свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии. Кинетика затухания ФЛ имеет экспоненциальный вид (рисунок 4.14, вставка) и параметры $I_1 = 0,15$, $t_1 = 3,5$ мс и $I_1 = 0,85$, $t_1 = 16,0$ мс.

Таким образом, сложные эффекты в кинетике излучательной релаксации носителей заряда в нанопорошках $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, полученных по золь-гель методике, наблюдаются только при 1) высоких концентрациях марганца; 2) возбуждении ФЛ фотонами с энергией 5,0 эВ, т.е. с участием межзонного канала рекомбинации; 3) температуре 300 К. Рассмотрим вклад от данных процессов более подробно.

Расстояние, на которое энергия возбуждения может быть передана, зависит от механизма трансфера. В случае Mn^{2+} перенос энергии с помощью излучения и повторного поглощения излучения маловероятен, потому что эти процессы неэффективны для электронных переходов, запрещённых по спину [137]. Кроме того, большой Стоксов сдвиг препятствует спектральному перекрытию между поглощением и излучением фотонов. Известно, что обменное взаимодействие

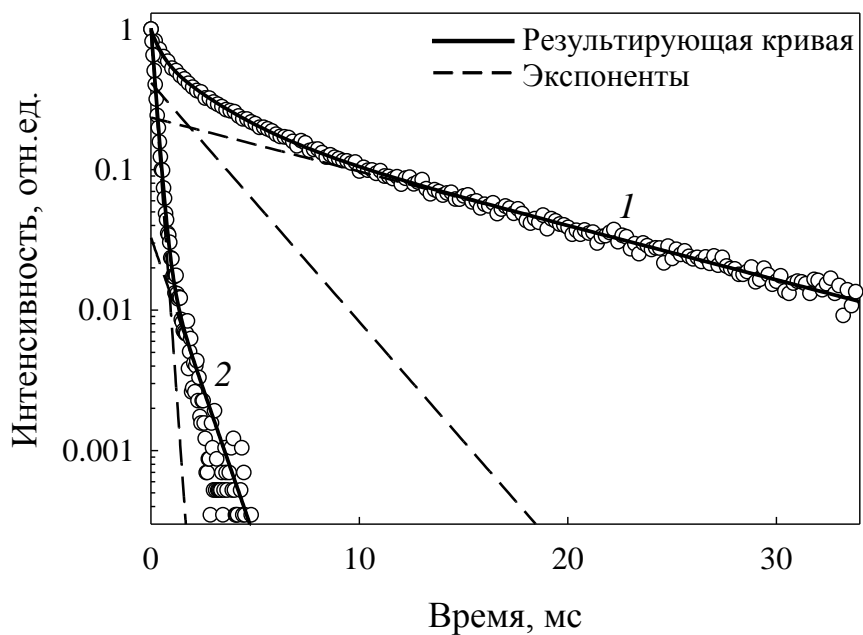


Рисунок 4.13 – Кривые затухания ФЛ виллемита в полосе 2,36 эВ при непосредственном возбуждении внутрицентровых $d-d$ -переходов в ионах Mn^{2+} ($E_{\text{возб}} = 3,47$ эВ) для концентраций 1 (1) и 5 ат.%(2).

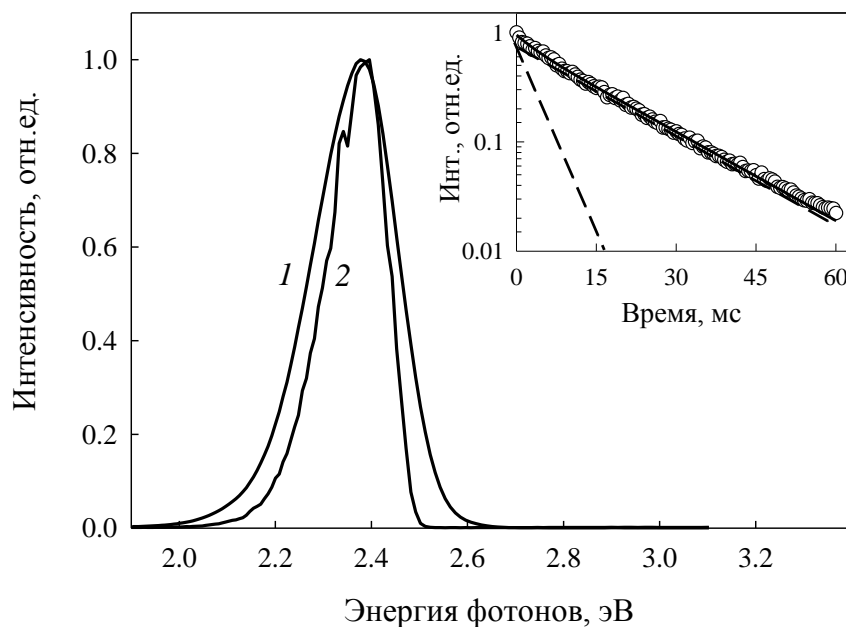


Рисунок 4.14 – Спектры ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ нанопорошка виллемита с концентрацией марганца 1 ат.%, зарегистрированные при $T = 300$ К (1) и $T = 77,4$ К (2). На вставке приведена кривая затухания свечения при $T = 77,4$ К.

ограничено расстоянием около 8 \AA , в то время как резонансный перенос энергии может возникать на расстоянии более, чем 10 \AA .

Критическое расстояние между ионами Mn^{2+} в зависимости от концентрации можно оценить по формуле [138]:

$$R_{\text{Mn-Mn}} \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right), \quad (4.3)$$

где V – объем элементарной ячейки, \AA^3 ; x_c – концентрация ионов активатора; N – количество катионов в элементарной ячейке.

В том случае, если концентрация активатора следовая, ионы Mn^{2+} находятся друг от друга на достаточном расстоянии, чтобы не происходила миграция возбуждения по парам Mn-Mn или кластерам бóльшего размера (рисунок 4.15). Кинетика затухания ФЛ в этом случае имеет простую форму (рисунок 4.12, а). С увеличением концентрации марганца до 1 ат.% количество изолированных ионов по-прежнему велико. Однако число ионов Mn^{2+} , имеющих в ближайших соседях ион того же сорта, составляет не менее 15 % от общего числа, и их количество возрастает с повышением концентрации (см. рисунок 2.2 и описание к нему).

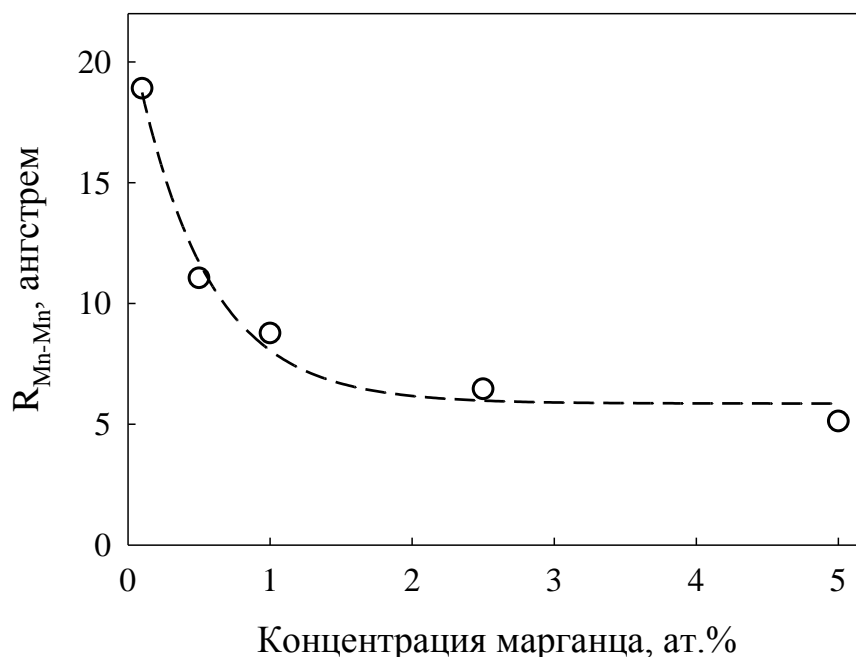


Рисунок 4.15 – Расстояние между ионами марганца в нанопорошках $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в зависимости от концентрации.

Вследствие этого, возможна реализация резонансного механизма передачи энергии возбуждения между ближайшими ионами активатора и кластерами из большего числа близкорасположенных ионов. В результате наблюдается дисперсия по временам затухания ФЛ, что находит отражение в усложнении кинетики и уменьшении времени затухания свечения.

Принимая во внимание данные по кинетике затухания ФЛ при межзонном и внутрицентровом возбуждении, можно утверждать, что существенный вклад в длительность затухания вносит конкуренция указанных каналов (рисунки 4.12 и 4.13). Поскольку нанопорошки виллемита были синтезированы на воздухе, нельзя исключать существование в структуре дефектов, связанных с междоузельными атомами и вакансиями кислорода. Причем, такие дефекты могут находиться как в объеме, так и на поверхности наночастиц [139]. При возбуждении $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ фотонами с энергией 5,0 эВ ионизированный ион марганца отдает электрон, который, переходя в ЗП матрицы, может впоследствии быть захваченным на положительно заряженную вакансию кислорода. В результате, часть носителей заряда высвобождается из ловушки и безызлучательно рассеивается в решетке или переходит на возбужденный уровень 4T_1 иона Mn^{2+} , откуда излучательно релаксирует по схеме ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$. Такой механизм с участием зонных состояний и дефектов матрицы объясняет длительное время затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ, которое составляет до 100 мс даже для недопированного виллемита. Существенное ускорение и упрощение вида кривых затухания при низкой температуре также свидетельствует в пользу участия кислородных вакансий в механизме миграции возбуждения в виллемите.

Быстрый и медленный компоненты t_1 и t_2 можно соотнести с затуханием ФЛ от близкорасположенных и изолированных ионов Mn соответственно. По мере повышения концентрации активатора происходит увеличение кластера ионов Mn^{2+} и усиливается взаимодействие между ними. Как следствие, при высоких концентрациях марганца медленный компонент пропадает (таблица 4.3).

Абсолютный квантовый выход ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ во всем диапазоне

концентраций рассчитывался как отношение числа поглощенных фотонов к числу испущенных. Несмотря на то, что наибольшей интенсивностью свечения обладает нанопорошок с концентрацией марганца 1 ат. %, самый высокий абсолютный квантовый выход, равный 49 %, имеет образец с Mn^{2+} 0,1 ат. % (рисунок 4.16). Величина абсолютного квантового выхода линейно убывает с увеличением концентрации марганца по уравнению вида $y = 48,76 - 132,56x$. Нанопорошок виллемита, номинально не допированный, но фактически содержащий марганец в количестве около 0,005 ат.%, также имеет ненулевой абсолютный квантовый выход – 0,2 %.

Уменьшение АКВ можно объяснить, используя уже высказанные представления о взаимодействии соседних ионов Mn^{2+} . Возбужденный ион Mn^{2+} способен захватить еще одну порцию возбуждения от соседнего иона и перейти в более высокое возбужденное состояние внутри 3d-оболочки. Из этого состояния релаксация возбуждения может проходить безызлучательно обратно на уровень ${}^4\text{T}_1$, что приводит к потере энергии и уменьшению АКВ.

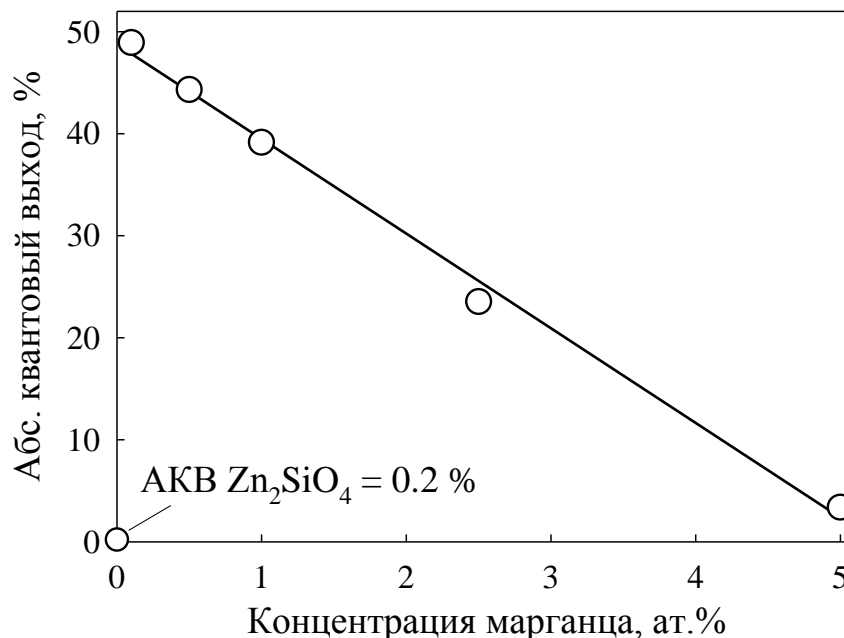


Рисунок 4.16 – Абсолютный квантовый выход ФЛ нанопорошков виллемита в полосе 2,36 эВ при возбуждении 5,0 эВ в зависимости от концентрации марганца.

4.3.2. Фотолюминесценция нанокompозитов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$

Известно, что введение люминофоров в микро- или нанопоры позволяет ограничить рост частиц в определенных направлениях пространства, влияя, тем самым, на их форму и взаимное расположение [140]. Упорядоченная структура матрицы способствует равномерному распространению возбуждающего излучения вдоль каналов пор и, тем самым, обеспечивает высокую интенсивность свечения встроенного в пористую пленку нанолюминофора в этих направлениях [29].

Анализ спектров фотолюминесценции наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, внедренного в ПАОА. Спектр ФЛ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ пористого оксида алюминия, не допированного ксерогелем $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, представлен широкой полосой в диапазоне 2,0-3,1 эВ (рисунок 4.17). Известно, что основными центрами свечения в оксиде алюминия являются созданные кислородными (анионными) вакансиями центры F и F_2 -типа в различном зарядовом состоянии [114, 141]. Указанные структурные дефекты могут быть сформированы как непосредственно в процессе синтеза оксида алюминия, так и в результате последующей высокотемпературной обработки или при воздействии тяжелыми частицами. Физическая природа F -центров достаточно достоверно установлена для монокристаллического Al_2O_3 , однако при переходе в наноразмерное состояние вопрос об их строении и спектрально-кинетических свойствах остается открытым. Известно, что в $\alpha-Al_2O_3$ F -центр представляет собой вакансию кислорода, захватившую два электрона, F^+ -центр – это вакансия кислорода с одним захваченным электроном. Кроме того, существуют кислородные дивакансии, захватившие два, три и четыре электрона, соответственно, F_2^{2+} -, F_2^+ и F_2 -центры.

В нашей работе с помощью аппроксимации спектра ФЛ набором гауссовых кривых, удалось выделить полосы с максимумами при 3,0 эВ (F -центры), 2,8 эВ (F_2^+ -центры), а также 2,47 и 2,28 эВ (рисунок 4.17). Положение последних хорошо коррелирует с полосами ФЛ F_2^- и F_2^{2+} -центров (2,4 и 2,2 эВ соответственно),

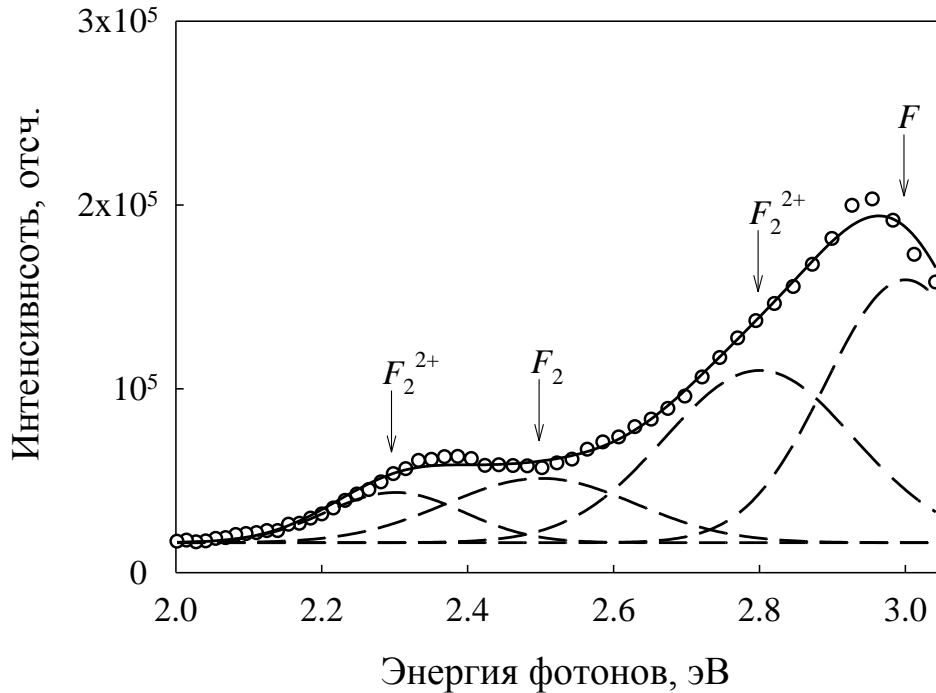


Рисунок 4.17 – Спектр ФЛ матрицы ПАОА при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ. Открытыми символами обозначены экспериментальные точки, результирующая аппроксимационная кривая и ее гауссовы компоненты обозначены сплошной и пунктирными линиями соответственно.

наблюдаемыми в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [141]. Небольшой сдвиг в синюю область спектра ($\sim 0,3$ эВ), вероятно, обусловлен спецификой пространственного и электронного строения нанопористого оксида алюминия по сравнению с монокристаллом и нанопорошком. Полная ширина указанных полос FWHM составила 0,2-0,3 эВ.

После формирования в порах матрицы анодного оксида алюминия наночастиц ксерогеля $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в спектре ФЛ появляется полоса свечения с максимумом при 2,4 эВ, в интенсивность которой также вносят свой вклад F_2^{2+} - и F_2 -центры в ПАОА (рисунок 4.18, а и б). Небольшое смещение энергии внутрицентрового электронного перехода ${}^4T_1 - {}^6A_1$, вероятно, является следствием локализации частиц люминофора в порах матрицы. В ходе формирования в порах наночастиц виллемита появляются интерфейсы оксид алюминия/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, способствующие уменьшению поверхностной энергии и, за счет этого,

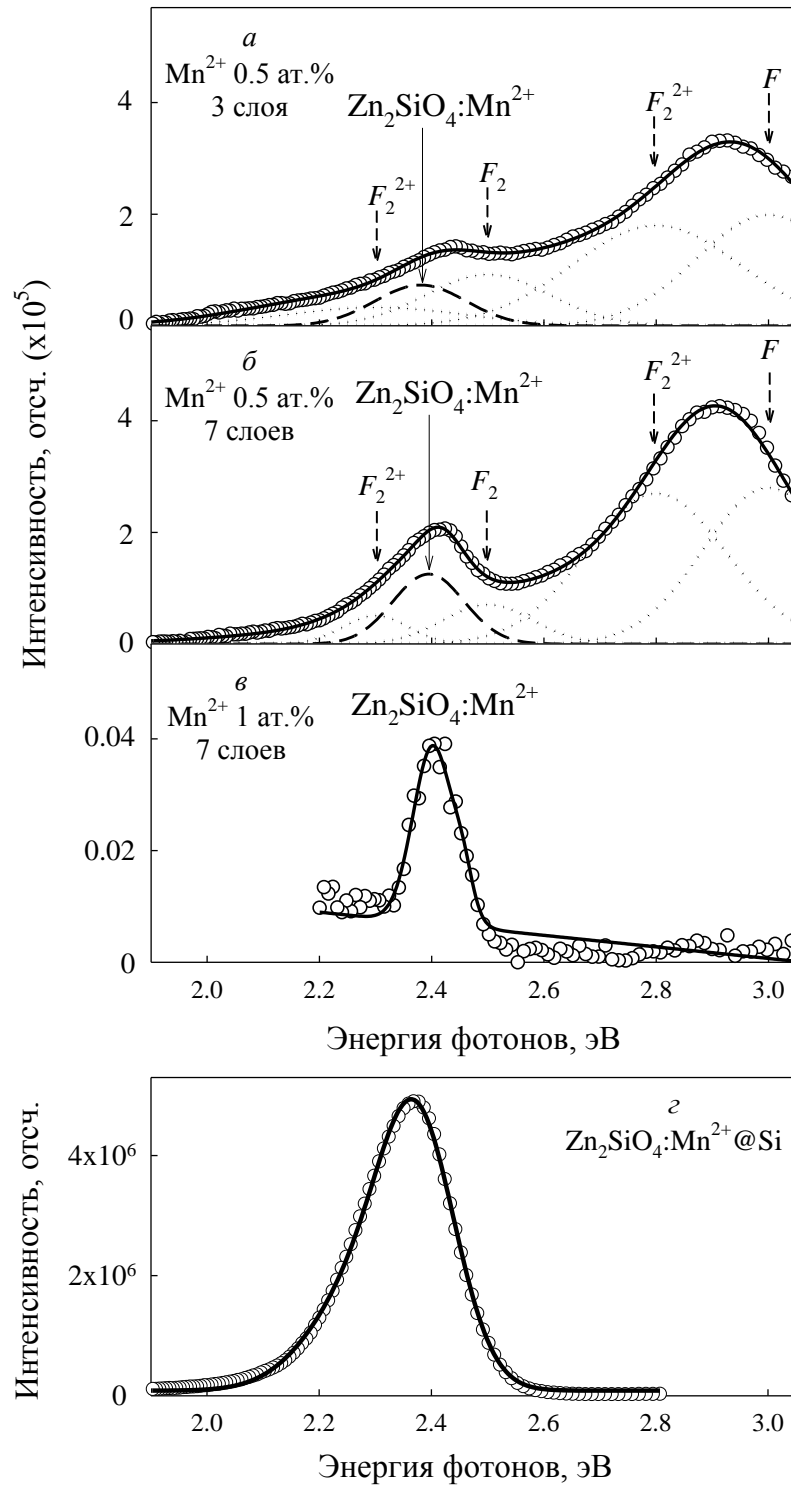


Рисунок 4.18 – Спектр ФЛ при энергии возбуждения 5,0 эВ нанокomпозитов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@$ ПАОА: а) 0,5 ат.%, 3 слоя ксерогеля; б) 0,5 ат.%, 7 слоев ксерогеля; в) 1 ат.%, 7 слоев ксерогеля; г) сплошная пленка виллемита на Si (450 нм). Открытыми символами обозначены экспериментальные точки, результирующая аппроксимационная кривая и ее гауссовы компоненты – сплошной и пунктирными линиями соответственно.

ограничению размера наночастиц: 30 нм в данном случае, тогда как для нанопорошков, полученных ранее по золь-гель методике, размер нанокристаллов в среднем был равен 80-100 нм. В свою очередь, малый размер и более развитая поверхность могут искажать симметрию тетраэдров MnO_4 , влияя на энергию расщепления $3d$ -уровней электронной оболочки иона-активатора.

В спектре ФЛ образца $7\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ (1 ат.%)@ПАОА не наблюдается полос свечения, относящихся к собственным дефектам ПАОА (рисунок 4.18, в). Это обусловлено иными параметрами анодирования алюминия при синтезе пористой матрицы, что привело к формированию структуры с низким содержанием дефектов.

Спектральный состав, положение максимума и интенсивность ФЛ сплошной пленки виллемита (Mn^{2+} 1 ат.%, толщина 450 нм), нанесенной на монокристаллический кремний, аналогичны данным, полученным для нанопорошков (рисунок 4.17, з). Положение максимума полосы ФЛ соответствует 2,36 эВ (гауссовы компоненты при 2,29 и 2,37 эВ).

При разной энергии возбуждающих фотонов (5,0 и 5,8 эВ) спектры ФЛ нанокompозита $3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ @ПАОА содержат полосу высокой интенсивности с максимумом при 2,3 эВ и слабо выраженную широкую полосу свечения в области 2,7-3,0 эВ (рисунок 4.19), положение которой соответствует излучению F - и F_2^+ -центров ПАОА. Как показано выше, полоса ФЛ при 2,3 эВ ассоциируется с излучением F_2^{2+} -центров в оксиде алюминия, однако в данном случае ее форма и значительная интенсивность позволяют соотнести эту полосу со свечением $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ в результате электронного перехода ${}^4T_1 - {}^6A_1$. Так как в этом эксперименте измерения ФЛ проводились без использования ограничивающей диафрагмы, и широкий пучок (5×5 мм) захватывал краевые области образца, содержащие плотную пленку $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ на поверхности ПАОА, ее ФЛ много интенсивнее, чем ПАОА. При этом сдвиг положения максимума ФЛ на ~0,1 эВ в красную область (с 512 до 523 нм по шкале длин волн) по сравнению с данными на рисунке 4.18, вероятно, является следствием большего размера частиц краевой пленки $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$, не локализованных в порах оксида алюминия.

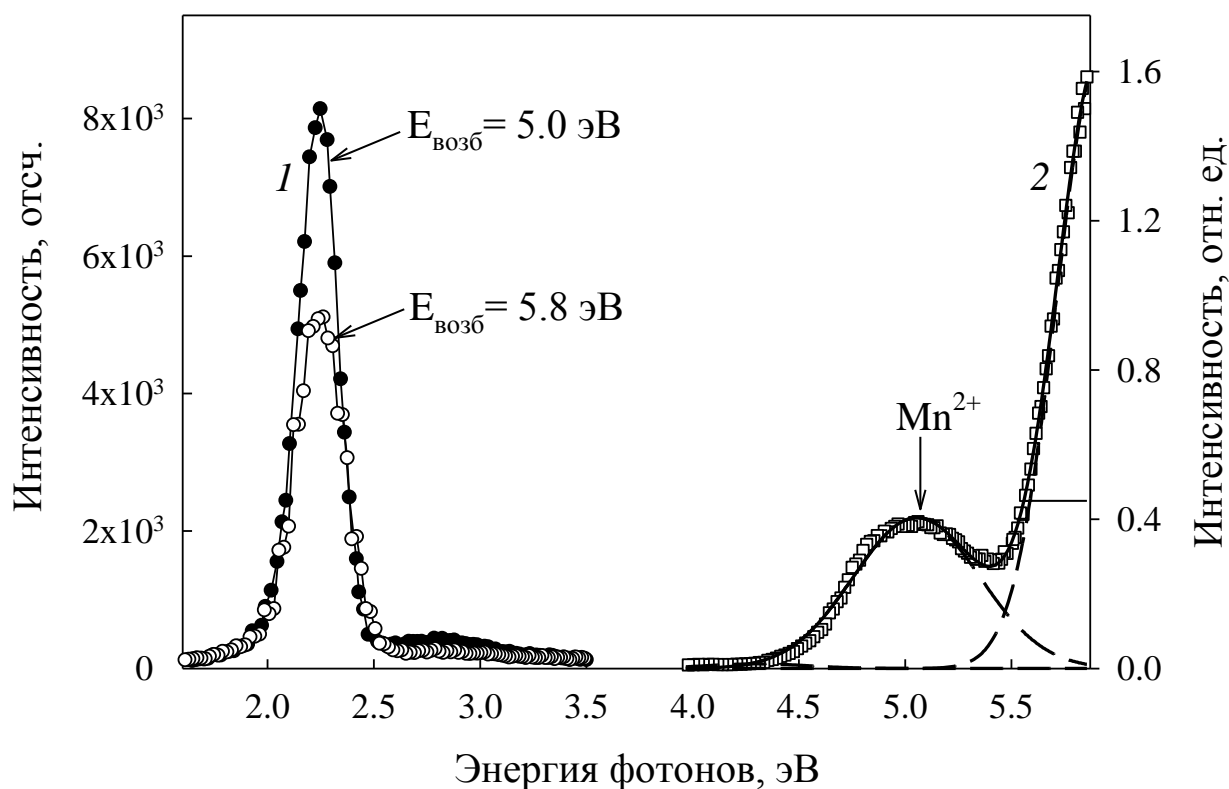


Рисунок 4.19 – Спектр ФЛ (1) и спектр возбуждения ФЛ (2) ксерогеля $3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}\text{@PAOA}$ (Mn^{2+} 0,5 ат.%). Сплошной линией показана суммарная огибающая, пунктиром – гауссовы составляющие для соответствующих центров свечения.

Видно, что с увеличением энергии возбуждения от 5,0 до 5,8 эВ происходит уменьшение интенсивности ФЛ в полосе 2,3 эВ в 1,5 раза. Вблизи 5,8 эВ находится полоса возбуждения F -центров в оксиде алюминия [114, 141]. Однако при облучении композита фотонами с данной энергией не наблюдается ожидаемого усиления свечения F -центров в полосе 3,0 эВ или F_2^{2+} -центров при 2,3 эВ. Следовательно, можно предположить, что при поглощении нанокompозитом фотонов с энергией выше 5,5 эВ реализуется межзонный процесс релаксации электронных возбуждений в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$, при котором необходимо учитывать диффузию электронов на собственные дефекты Zn_2SiO_4 . С другой стороны, показано, что при возбуждении $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ квантами с энергией выше 7 эВ становится на один порядок ниже предел концентрационного тушения люминесценции материала [142, 143]. Данный факт можно объяснить, как увеличением вероятности безызлучательного взаимодействия соседних

изолированных ионов Mn^{2+} , так и рассеянием электронов на дефектах решетки, возникающих при высокоэнергетическом возбуждении.

Спектр возбуждения ФЛ наноструктурного ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ в максимуме ФЛ 2,3 эВ включает в себя три компонента гауссовой формы (рисунок 4.19). Максимум полосы возбуждения иона-активатора Mn^{2+} , распределенного в кристаллической решетке Zn_2SiO_4 , находится при $5,1 \pm 0,3$ эВ, что несколько выше, чем приведенные в литературных данных значения 4,8-5,0 эВ [65, 101]. Значительная ширина полосы свидетельствует об эффективном обмене носителями заряда между ортосиликатной матрицей и ионами Mn^{2+} в области 4,5-5,5 эВ. Положение слабо интенсивной полосы возбуждения, принадлежащей сформировавшимся в пористом оксиде алюминия F_2^{2+} -центрам, соответствует $4,3 \pm 0,1$ эВ [141].

Кинетика затухания фотолюминесценции $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ в полосе 2,4 эВ. В отличие от описанных ранее нанопорошков виллемита, при возбуждении 5,0 эВ наноконпозиты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ обнаруживают существенное ускорение спада интенсивности свечения в полосе 2,4 эВ, которая соответствует электронному переходу ${}^4T_1 - {}^6A_1$ в ионах марганца в виллемите. Кинетика затухания ФЛ как пористых наноконпозитов, так и сплошной пленки виллемита на Si, имеет экспоненциальный вид (рисунок 4.20 и вставка на нем). Участков разгорания ФЛ не наблюдается. Кроме того, при аппроксимации кривых затухания $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ необходимо учитывать вклад в интенсивность указанной полосы ФЛ не только ионов Mn^{2+} , но и свечение F_2^{2+} -центров в PАОА. Вследствие этого, для описания экспериментальных данных затухания ФЛ наноконпозитов использовали суперпозицию трех экспоненциальных функций с временными компонентами $t_1 = 3$ нс, $t_2 = 49$ нс и $t_3 = 0,75$ мкс.

Медленный компонент $t_3 = 0,75$ мкс коррелирует с длительностью затухания свечения F_2^{2+} -центров [116]. Таким образом, можно считать, что компоненты с $t_1 = 3$ нс и $t_2 = 49$ нс соответствуют временам затухания ФЛ, относящейся к ионам марганца в виллемите. Среднее время затухания излучения в результате внутрицентрального электронного перехода ${}^4T_1 - {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} равно $\langle t \rangle = 36$ нс.

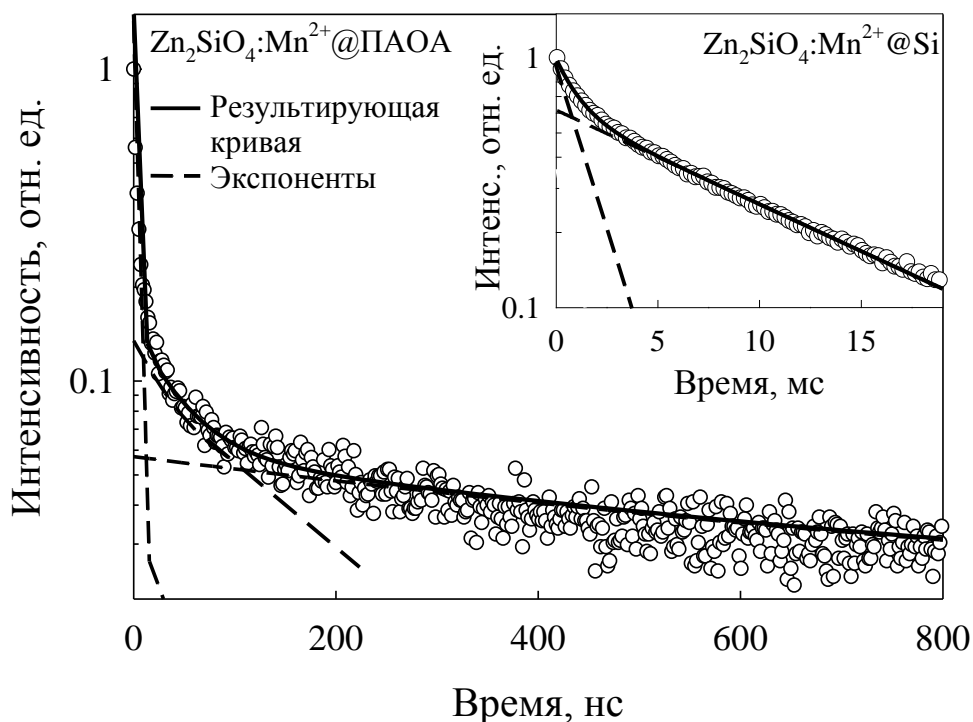


Рисунок 4.20 – Кинетика затухания ФЛ ксерогеля $7-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ и сплошной пленки $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@Si$ толщиной 450 нм (на вставке).

Затухание ФЛ сплошных пленок $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@Si$ было аппроксимировано двухэкспоненциальной функцией с компонентами $t_1 = 1$ мс, $t_2 = 11,5$ мс и $t_1 = 1$ мс, $t_2 = 12,8$ мс для пленок толщиной 200 и 450 нм соответственно.

Таким образом, установлено, что нанокompозиты $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ проявляют ФЛ в диапазоне от 2,0 до 3,2 эВ. Спектр ФЛ имеет неэлементарную структуру, и существенный вклад в нее вносит собственное излучение пористой матрицы, которое возникает вследствие рекомбинации электронов на центрах F^- и F_2^- -типа. Спектральный состав ФЛ наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ соответствуют свечению, проявляемому ионами Mn^{2+} , находящимися в тетраэдрической координации. Наблюдаемое смещение положения максимума ФЛ виллемита в большую сторону по шкале энергии фотонов вызвано, вероятно, изменением энергии расщепления $3d^5$ электронных оболочек ионов Mn^{2+} кристаллическим полем вокруг ионов активатора вследствие локализации наночастиц $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах ПАОА.

Изменение времени жизни и кинетики затухания люминесценции в случае высокоупорядоченной двумерной структуры может быть вызвано изменением плотности мод (плотности фотонных состояний) [144], что наблюдалось в двумерных фотонных кристаллах GaInAsP с периодом, сравнимым с пористым анодным оксидом алюминия [145]. Однако наблюдаемое в данном эксперименте ускорение динамики релаксации электронных возбуждений в нанокompозите более существенно и, скорее всего, является следствием латерального ограничения размера частиц $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах оксида алюминия, приводящего к выходу точечных дефектов на поверхность наночастиц и искажению тетраэдрической симметрии вокруг иона-активатора люминесценции. Кроме того, простой экспоненциальный вид кривых затухания свидетельствует о том, что процессы взаимодействия соседних ионов Mn^{2+} (концентрационное тушение) не оказывают существенного влияния на механизм миграции и релаксации возбуждения в пористых и тонкопленочных структурах, как наблюдалось ранее в нанопорошках.

4.4. Фотолюминесценция ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

Как было показано в главе 3, ультрадисперсная керамика $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ состоит из упорядоченно расположенных частиц малого размера (до 120 нм) и обладает развитой поверхностью. Поэтому такая керамика, как и нанопорошки, может содержать объемные и поверхностные дефектные состояния, которые способны принимать участие в миграции электронных возбуждений и оказывать влияние на спектрально-кинетические свойства ФЛ.

Анализ спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Спектр ФЛ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ содержит одну широкую полосу несимметричной формы с максимумом при 2,34 эВ, характерную для внутрицентрового ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ свечения Mn^{2+} (рисунок 4.21). Следует отметить, что в спектре ФЛ недопированной марганцем керамики также проявляется полоса свечения при 2,34 эВ, что свидетельствует о присутствии в составе следовой примеси марганца (~0,005 ат.%). Интенсивность ФЛ Zn_2SiO_4

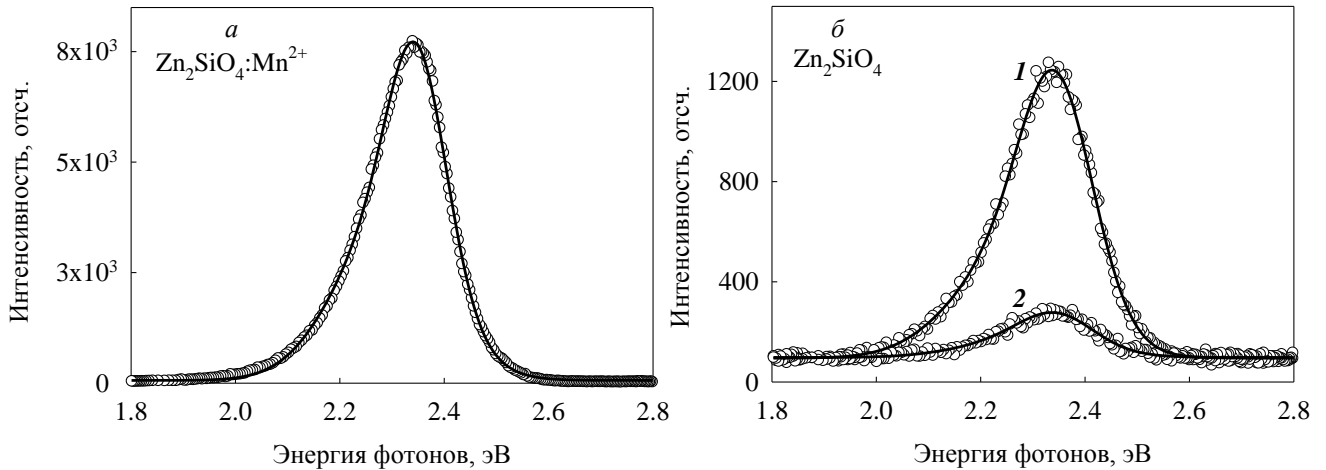


Рисунок 4.21 – Спектр ФЛ керамики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ при возбуждении квантами с энергией 5,0 эВ (а) и спектр ФЛ номинально чистой керамики Zn_2SiO_4 (б) при возбуждении квантами с энергией 5,8 эВ (1) и 4,8 эВ (2).

зависит от энергии возбуждения: свечение при возбуждении квантами с энергией 5,8 эВ на порядок интенсивнее, чем при 4,8 эВ. Поскольку содержание Mn^{2+} в Zn_2SiO_4 очень маленькое, можно считать, что концентрационный предел не преодолен, и в спектре ФЛ при повышении энергии возбуждения до 5,8 эВ не наблюдается эффекта тушения.

На спектре возбуждения ФЛ для полосы свечения при 2,34 эВ в ультрадисперсной керамике $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ можно выделить наборы гауссовых полос в диапазонах 3,3-3,8 эВ и 4,0-5,8 эВ (рисунок 4.22). Первая группа полос соответствует возбуждению внутрицентровых $d-d$ -переходов: ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ (3,4 эВ) и $3d \rightarrow 4s$ в Mn^{2+} (4,3 и 4,5 эВ) [68]. Полоса при 4,8 эВ указывает на реализацию межзонного канала релаксации: ионизация двухвалентного марганца и перенос электронов в зону проводимости Zn_2SiO_4 . Полоса в области выше 5,4 эВ принадлежит возбуждению собственных состояний матрицы. Следует отметить значительную ширину и перекрывание всех полос.

Положение интенсивной полосы при 5,8 эВ в спектре возбуждения ФЛ номинально чистой недопированной ультрадисперсной керамики Zn_2SiO_4 хорошо коррелирует с энергией возбуждения центров захвата электронов на основе объемных анионных вакансий, которые наблюдались в SiO_2 [139]. Поскольку

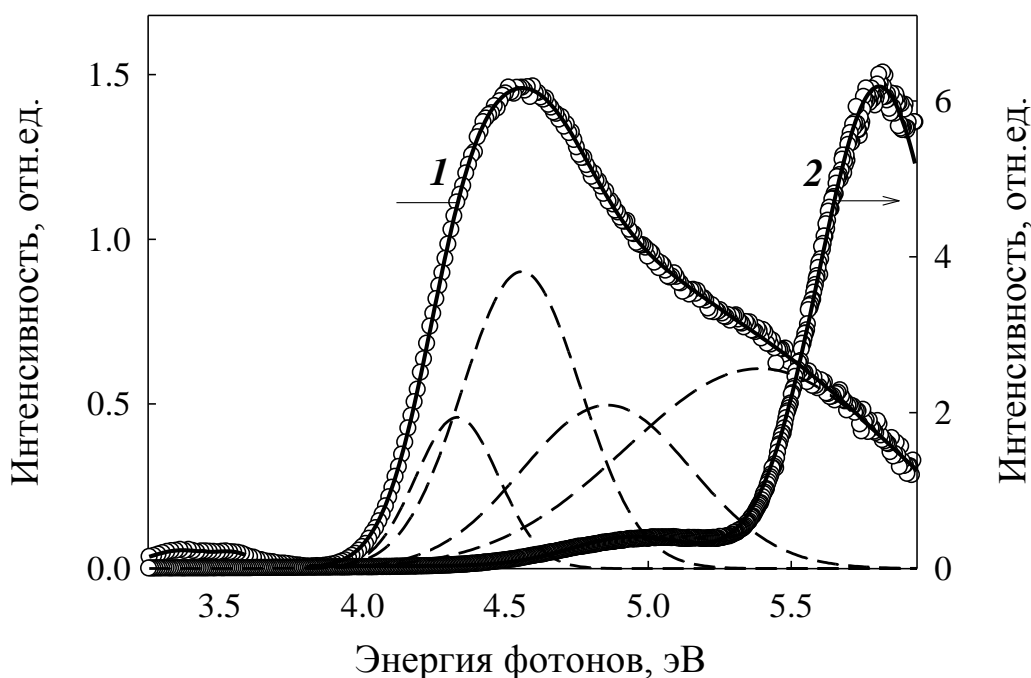


Рисунок 4.22 – Спектры возбуждения ФЛ в полосе 2.34 эВ ультрадисперсных керамик $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (1) и Zn_2SiO_4 (2). Открытые символы обозначают экспериментальные данные, сплошные и штриховые кривые – суммарные огибающие и их гауссовы компоненты. Разложение на гауссианы представлено только для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

такие вакансии относятся к нелюминесцирующим дефектам, захваченные ими электроны с большой вероятностью участвуют в переносе энергии к центрам свечения Mn^{2+} . Следствием этого является увеличение интенсивности ФЛ в полосе 2,34 эВ (рисунок 4.21, б). Слабая широкая полоса около 5,0 эВ ассоциируется с ионизацией активатора Mn^{2+} .

Абсолютный квантовый выход ФЛ ультрадисперсной керамики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в полосе 2,34 эВ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ составляет 37 % и сопоставим с АКВ для нанопорошка с той же концентрацией Mn^{2+} – 39 %.

Аналогично нанопорошкам, вид затухания ФЛ в керамике $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ в полосе 2,34 эВ зависит от энергии возбуждающих квантов (рисунок 4.23). При возбуждении внутрицентрального $d-d$ перехода в ионах Mn^{2+} (3,57 эВ) кривая затухания имеет простую экспоненциальную зависимость с параметрами $I_1 = 0,4$,

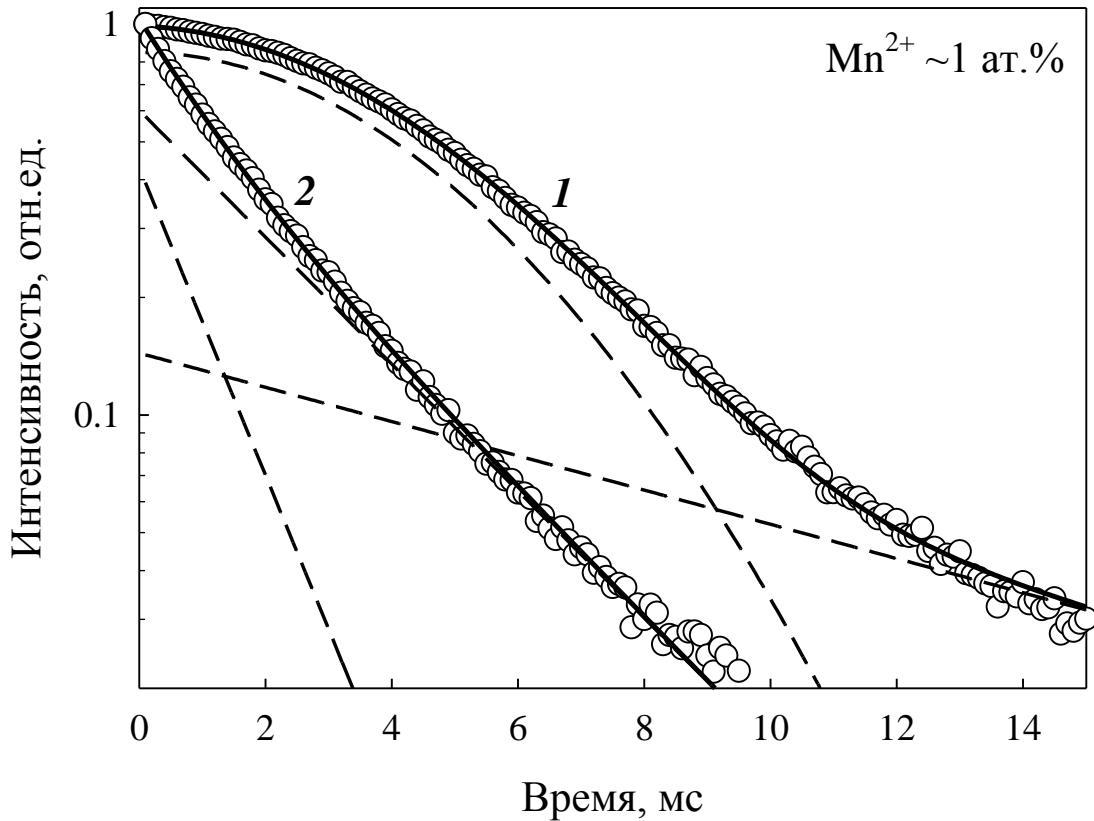


Рисунок 4.23 – Кинетика затухания ФЛ в полосе 2,34 эВ при возбуждении ультрадисперсной керамики фотонами с энергией 5,0 эВ (1) и 3,4 эВ (2). Открытыми символами обозначены экспериментальные данные, сплошной кривой – результирующая кривая, штриховой – отдельные компоненты.

$t_1 = 1,1$ мс и $I_2 = 0,6$ и $t_2 = 2,7$ мс. Если ФЛ возбуждается с участием зонных состояний ортосиликатной матрицы (5,0 эВ) кривая затухания становится неэкспоненциальной. В связи с этим, для аппроксимации кривой была использована суперпозиция функций Кольрауша и экспоненты (уравнение 4.1) с параметрами: $I_1 = 0,8$, $t_1 = 5,6$ мс и $\beta = 1,99$; $I_2 = 0,2$ и $t_2 = 9,9$ мс. Таким образом, в ультрадисперсной керамике также возможен захват электронов на собственных дефектах Zn_2SiO_4 . Такие дефекты участвуют в процессе безызлучательного трансфера электронов к ионам активатора, приводя к разбросу по энергиям и вероятностям рекомбинации электрон-дырочных пар, что влияет на кинетику люминесценции. Среднее время затухания ФЛ в исследуемой керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ составило 7,6 мс, что свидетельствует об ускорении процессов релаксации в ультрадисперсном виллемите по сравнению с нанопорошками. В

данном случае можно говорить о возросшем влиянии поверхностных центров тушения ФЛ в ультрадисперсной керамике по сравнению с нанопорошками.

Анализ спектров возбуждения ФЛ керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в ВУФ-диапазоне. На наличие в ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ дефектных состояний указывает и структура полосы возбуждения вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП). Спектры возбуждения ФЛ с использованием СИ в диапазоне 4,0-20 эВ при температурах 8,8 и 300 К показаны на рисунке 4.24. В области ДКФП обнаруживаются полосы при 5,8, 6,3 и 6,8 эВ. Первые две совпадают с энергиями возбуждения объемных и локализованных на поверхности кислородных вакансий. Полоса при 6,8 эВ может быть отнесена к переходу кислородно-дефицитных центров в структуре виллемита в высокоэнергетическое синглетное состояние [115]. Диапазон 7,1-7,5 эВ соответствует возбуждению SiO_4 -групп – переносу электронов с гибридных $2p$ состояний кислорода на более высокие уровни ЗП [65]. В области выше 9,0 эВ происходит возбуждение электронов с $3d$ -уровней Zn из глубины ВЗ в ЗП. В области прозрачности наблюдается широкая полоса возбуждения люминесценции двухвалентного марганца, форма которой схожа с представленной ранее на рисунке 4.22.

При энергиях возбуждения $E > 2E_g$ наблюдается плавный рост выхода люминесценции, связанный с известным эффектом размножения электронных возбуждений. Для монокристаллов $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ спектр возбуждения ФЛ в области энергий до 21 эВ подробно изучен и рост выхода ФЛ при энергии возбуждения выше $2E_g$ связан с генерацией вторичных электронно-дырочных пар в результате неупругого рассеяния горячих фотоэлектронов и/или горячих фотодырок [43].

Положение полосы времяинтегрированной люминесценции $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при 300 К соответствует электронному переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионе Mn^{2+} (рисунок 4.25). Структура и ширина нормированных спектров люминесценции виллемита при энергии возбуждающих квантов в диапазоне 4,8-13,2 эВ полностью совпадают. Спектр ФЛ при низких температурах сужен, однако тонкая структура не

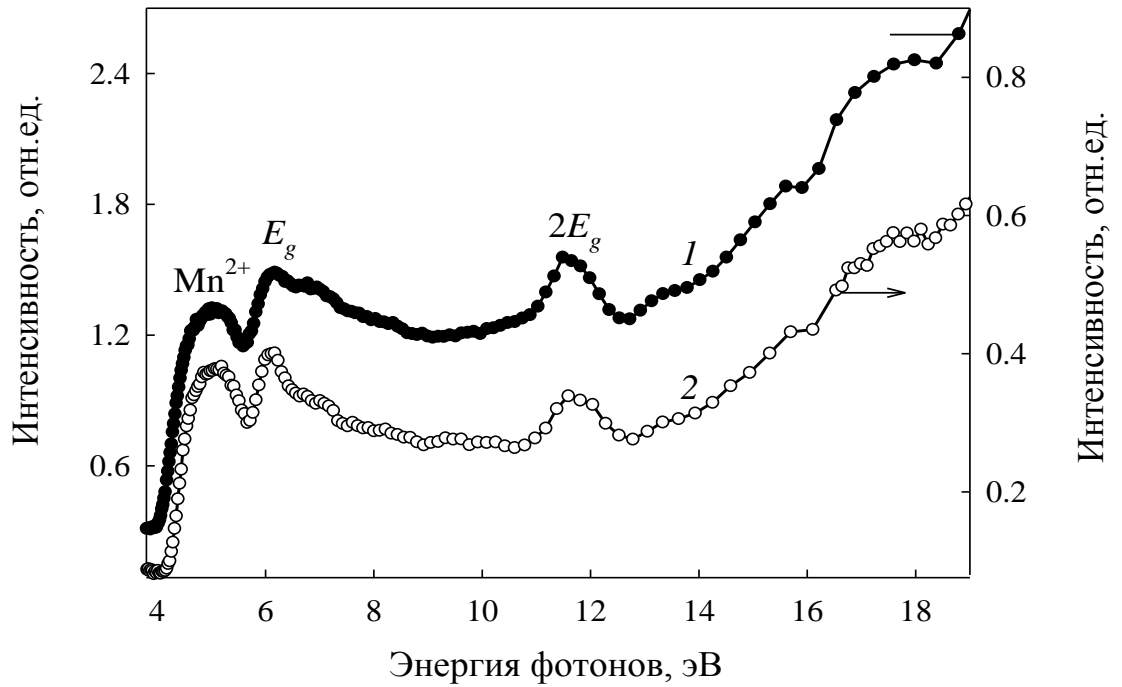


Рисунок 4.24 – Времяинтегрированные спектры возбуждения ФЛ ультрадисперсной керамики виллемита в полосе 2,34 эВ, зарегистрированные при температурах 300 К (1) и 8,8 К (2) с использованием СИ.

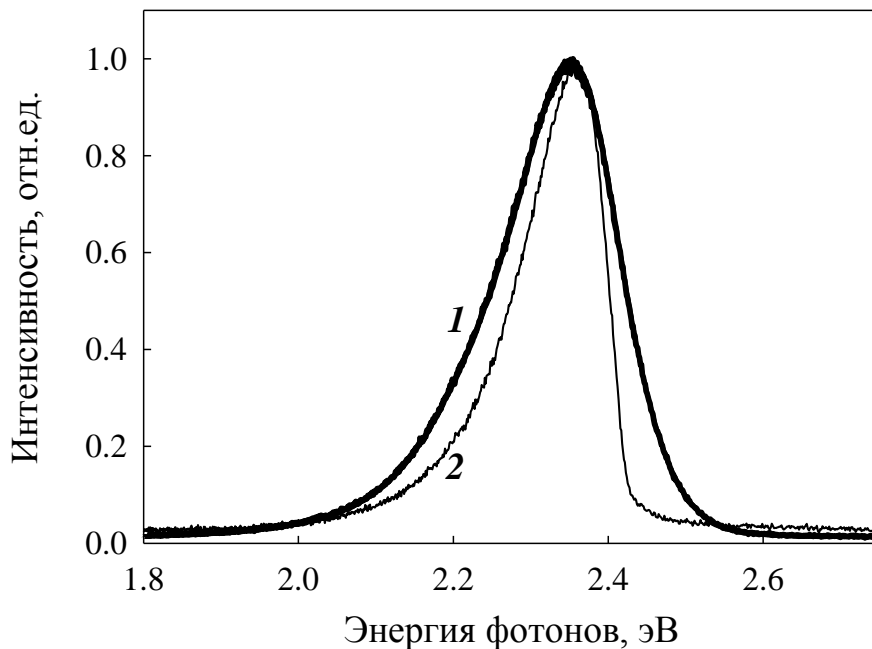


Рисунок 4.25 – Времяинтегрированные спектры ФЛ ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, полученные при $T = 300$ К и возбуждении СИ с энергией квантов 4,8, 7,8, 11,2, 13,2 эВ (1), и при 10,2 эВ и $T = 8,8$ К (2).

проявляется.

Из представленных экспериментальных данных видно, что спектрально-кинетические свойства ультрадисперсной керамики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ во многом схожи со свойствами нанопорошков: значительный вклад в структуру полос ФЛ и возбуждения ФЛ вносят электрон-фононное взаимодействие, собственные электронные состояния и поверхностные дефекты ортосиликатной матрицы, образование которых связано с малым размером частиц. Существенным отличием является ускорение кинетики затухания ФЛ в полосе 2,34 эВ, наблюдаемое в керамике.

4.5. Зонная диаграмма процессов ФЛ в исследуемых образцах наноструктурного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

Резюмируя полученные экспериментальные данные, можно предположить, что механизм фотолюминесценции при ~2,36 эВ в полученных образцах наноструктурного виллемита обусловлен взаимодействием ионов активатора Mn^{2+} и собственных состояний ЗП ортосиликатной матрицы, в том числе дефектов кристаллической структуры Zn_2SiO_4 .

На рисунке 4.26 представлена модель зонной диаграммы процессов возбуждения ФЛ и излучения в полосе ~2,36 эВ в наноструктурном $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. 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 $\text{Mn}^{3+} + e^-$, и возбуждение происходит по межзонному каналу с участием собственных состояний ЗП ортосиликатной матрицы (II): электроны безызлучательно рекомбинируют обратно на возбужденные уровни ионов Mn^{3+} , и в результате перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ наблюдается ФЛ при 2,36 эВ. Указанная полоса

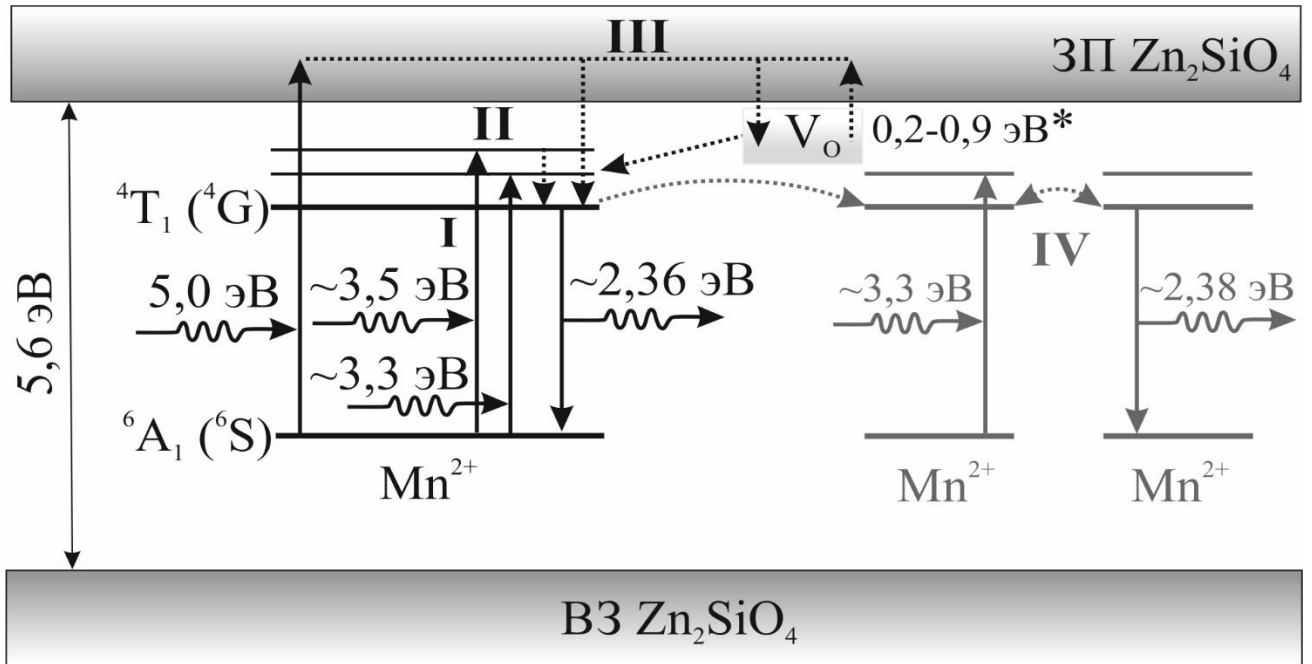


Рисунок 4.26 – Зонная диаграмма процессов ФЛ в полосе ~ 2.36 эВ в наноструктурном $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Сплошными линиями показаны электронные переходы вследствие поглощения или испускания фотонов, пунктиром – безызлучательные переходы; (*) отмечены значения из [47, 79, 146].

свечения имеет высокую интенсивность и значительную ширину вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия. При этом, электроны в ЗП могут быть захвачены на несовершенствах структуры наноразмерного Zn_2SiO_4 (III). Положения энергетических уровней дефектных центров в ортосиликате цинка взяты из работ [47, 79, 146]. 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. Так как исследуемые образцы $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ характеризуются малым размером частиц, поверхностные дефекты вносят более значительный вклад в процессы миграции электронов, чем вакансии, локализованные в объеме.

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 предположить, что вероятность безызлучательного рассеяния электронов на дефектах структуры и межфазных границах намного выше, чем излучательной рекомбинации на ионах активатора. Данный факт обуславливает низкую интенсивность ФЛ, наблюдаемую в дезинтегрированном $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. В случае с наночастицами виллемита, внедренными в поры анодного оксида алюминия, следует отметить, что полоса ФЛ при 2,4 эВ не является доминирующей, и большая часть энергии фотонов расходуется на возбуждение F - и F_2 -центров. Однако локализация наночастиц $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ приводит к ускорению безызлучательной рекомбинации носителей заряда из ЗП на уровень 4T_1 по сравнению с процессами захвата электронов на поверхностных дефектах, что в результате способствует ускорению кинетики затухания ФЛ.

Следует также отметить эффект концентрационного тушения ФЛ, который прослеживался в нанопорошках виллемита, полученных по золь-гель методике. Установлено, что даже при небольших концентрациях марганца возможен резонансный перенос энергии возбуждения между ближайшими ионами Mn^{2+} (IV). Вследствие этого, существенно снижается эффективность ФЛ и ускоряется ее затухание.

4.6. Выводы по главе 4

1. Для всех образцов независимо от способа получения наблюдается ФЛ при $\sim 2,36$ эВ. Положение максимума, спектральный состав и кинетические параметры полосы ФЛ соответствует излучательному внутрицентровому электронному переходу ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ внутри d -оболочки ионов марганца.

2. Обнаружено существенное затухание, вплоть до исчезновения, ФЛ в полосе 2,35 эВ в нанопорошках, полученных методом высокоэнергетического размола микрокристаллического виллемита, с увеличением продолжительности

размола. АКВ снижается с 10 до 1 %. Наблюдаемый эффект связан с существенным разупорядочением и высокой дефектностью дезинтегрированных нанопорошков, вследствие чего нарушается симметрия кристаллического поля вблизи ионов марганца (смещение максимума и увеличение ширины полосы ФЛ), и происходит безызлучательная релаксация электронных возбуждений на дефектах, вызванных размолом.

3. В зависимости от энергии возбуждающих квантов в нанопорошках, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамике $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ реализуются несколько каналов возбуждения фотолюминесценции. При возбуждении фотонами с энергией ниже 4,0 эВ определяющую роль играют внутрицентровая $d-d$ -рекомбинация в ионах Mn^{2+} . При увеличении энергии возбуждения основным процессом становится перенос электронов от ионов Mn^{2+} в ЗП Zn_2SiO_4 (ионизация Mn^{2+} до $Mn^{3+}+e^-$) с последующей безызлучательной релаксацией обратно на уровень 4T_1 и далее на уровень 6A_1 с испусканием фотонов.

4. При возбуждении в ВУФ-диапазоне, вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения ультрадисперсной керамики виллемита, происходит непосредственное возбуждение носителей заряда из ВЗ в ЗП матрицы, а также их перенос между собственными дефектами ортосиликата цинка различной природы.

5. Кинетика затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ нанопорошков, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ имеет вид «сжатой экспоненты». Резонансный перенос энергии возбуждения между ближайшими ионами марганца даже при низких концентрациях (около 1 ат.%) приводит к дисперсии по временам затухания и обуславливает неэкспоненциальную форму кинетики. Время затухания ФЛ также имеет выраженную концентрационную зависимость и составляет от 100 до 1 мс.

6. Длительное время затухания ФЛ при 2,36 эВ объясняется конкуренцией внутрицентрового и межзонного каналов релаксации возбуждения. При

реализации межзонного канала в процессе принимают участие собственные дефекты матрицы, предположительно, вакансии кислорода, способные захватывать электроны. Миграция носителей заряда на точечных дефектах приводит к увеличению времени затухания ФЛ до 100 мс.

7. Абсолютный квантовый выход ФЛ в основной полосе 2,34 эВ (запрещенный по спину электронный переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) при возбуждении фотонами с энергией 5,0 эВ достигает 50 % для наименьшей концентрации марганца 0,1 ат.%. Как и ожидалось, АКВ имеет выраженную концентрационную зависимость и линейно убывает с увеличением концентрации активатора.

8. Локализация наночастиц ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в каналах пор оксида алюминия приводит к возникновению свойств ФЛ, отличных от объемного материала. Вследствие изменения кристаллического поля вокруг иона-активатора Mn^{2+} происходит смещение положения максимума свечения на 0,1 эВ выше по шкале энергий. Кроме того, на шесть порядков по сравнению с объемным виллемитом уменьшается время затухания ФЛ – от милли- к наносекундному диапазону. Существенный вклад в структуру спектра ФЛ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ вносит собственное излучение пористой матрицы, возникающее вследствие рекомбинации электронов на центрах F -типа с различным зарядовым состоянием.

9. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена получению низкоразмерного виллемита с применением комплекса фундаментально различных физико-химических методов синтеза и экспериментальному изучению его оптических и люминесцентных свойств. Определены зависимости величины квантового выхода и спектрально-кинетических параметров фотолюминесценции наноструктурного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ от концентрации ионов активатора, структурных особенностей и локализации наночастиц ксерогеля в ПАОА. Выполненные исследования показывают перспективность низкоразмерного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ для практического применения в качестве активного материала в оптоэлектронных устройствах, а также вносят вклад в общее понимание закономерностей «химический состав – кристаллическая структура – оптические и люминесцентные свойства» низкоразмерных оксидных соединений.

Основные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Примененные методики синтеза позволили получить низкоразмерный виллемит с заданными структурными параметрами (размером наночастиц, фазовым составом и содержанием активатора) в виде нанопорошков, пористых нанокомпозитов и керамики. Впервые метод дезинтеграции объемного материала применен для получения нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, а также золь-гель метод адаптирован для синтеза нанокомпозита $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ @ПАОА.

2. Установлено, что тип кристаллической решетки нанопорошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, 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 высокой концентрации дефектов, распределенных преимущественно на поверхности кристаллической

решетки. Впервые удалось получить нанокompозит $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$, в котором наночастицы виллемита распределены по внутренней поверхности пор.

3. Показано, что зависимость диаметра и объемной доли наночастиц виллемита от продолжительности размола описывается функцией, полученной ранее для порошков TiO_y и $ZnS:Cu, Al$. При этом средний размер наночастиц составляет 40 нм, отмечается склонность к агломерации. Размер наночастиц в нанопорошках виллемита, полученных золь-гель методом, зависит от температуры отжига и концентрации активатора, и находится в диапазоне от 60 до 100 нм. Размер частиц в ультрадисперсной керамике не превышает 120 нм. В нанокompозитах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ размер наночастиц составляет 30 нм.

4. 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+} . Положение максимума полосы ФЛ находится около $2,36 \pm 0,5$ эВ, что указывает на тетраэдрическую координацию ионов активатора в матрице. В нанокompозитах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAOA$ в структуру полосы ФЛ существенный вклад вносит собственное излучение пористого оксида алюминия, которое возникает в результате рекомбинации электронов на центрах F -типа с различным зарядовым состоянием.

5. 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.

6. На основе комплексного анализа спектрально-кинетических параметров ФЛ в полосе 2,36 эВ нанопорошков, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ установлено, что в зависимости от энергии возбуждения возможна реализация нескольких каналов переноса носителей заряда. При возбуждении фотонами с энергией ниже 4,0 эВ определяющую роль играют внутрицентровая $d-d$ -рекомбинация в ионах Mn^{2+} . При увеличении энергии возбуждения до 5,0 эВ и выше основным процессом

становится перенос электронов от ионов Mn^{2+} в ЗП матрицы с последующей безызлучательной релаксацией обратно на уровень 4T_1 и далее излучательно на 6A_1 в ионе Mn^{2+} . Анализ спектров возбуждения в диапазоне до 20 эВ и спектров ФЛ при возбуждении квантами с энергией до 13 эВ показал, что в реализации межзонного канала рекомбинации электронов могут участвовать собственные дефекты ортосиликатной матрицы. В частности, кислородные вакансии в объеме и на поверхности наночастиц.

7. Установлено, что ФЛ свойства нанопорошков, полученных золь-гель методом, имеют выраженную концентрационную зависимость. Концентрационный порог тушения ФЛ в полосе 2,36 эВ составляет 1 ат.%, как для внутрицентрового, так и для межзонного каналов возбуждения. Абсолютный квантовый выход ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении 5,0 эВ достигает 50 % и падает до 3% с увеличением содержания Mn^{2+} от 0,1 до 5 ат.% соответственно.

8. Анализ кинетики затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ для каждой группы образцов наноразмерного виллемита показал, что на форму кривых и длительность затухания ФЛ определяющее влияние оказывает наличие дефектов в кристаллической решетке $\alpha-Zn_2SiO_4$. Виллемит, подвергавшийся высокоэнергетическому размолу, проявляет кинетику затухания ФЛ экспоненциального вида и время затухания ~ 13 мс. В нанопорошках, полученных золь-гель методом, и керамике при межзонном канале возбуждения ФЛ 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.

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

10. 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.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшие исследования будут направлены на создание эффективного наноструктурного люминофора на основе ортосиликата цинка с высоким квантовым выходом и регулируемым временем затухания свечения. Требуется дальнейшее изучение пористых нанокompозитов с внедренными наночастицами люминофора, а именно установление пространственного распределения наночастиц в порах, механизма взаимодействия люминофор/пористая матрица. Интерес представляет получение и исследование люминесцентных свойств других структурных модификаций виллемита (β - и γ -фазы), а также содопирование ионов марганца ионами редкоземельных металлов. Комбинация указанных параметров позволит расширить спектральный диапазон люминесценции виллемита и область его применения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Суздалев, И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев – М.: Ком.Книга, 2006.– 592 с.
2. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии – 2007. – Т. 76 – № 5 – С. 474–500.
3. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ф. Пул, Ч. Оуэнс – М.: Техносфера, 2005.– 336 с.
4. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев – Екатеринбург: УрО РАН, 1998.– 198 с.
5. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / А.В. Андриевский, Р.А. Рагуля – М.: Издательский центр “Академия”, 2005.– 192 с.
6. Artemyev, M.V. Spectroscopic Study of Electronic States in an Ensemble of Close-Packed CdSe Nanocrystals / M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko // The Journal of Physical Chemistry B – 2000. – V. 104 – P. 11617–11621.
7. Fedutik, Y. Exciton-plasmon-photon conversion in plasmonic nanostructures / Y. Fedutik, V.V. Temnov, O. Schöps, U. Woggon, M.V. Artemyev // Physical Review Letters – 2007. – V. 99 – P. 1–4.
8. Le Thomas, N. Exciton fine structure in single CdSe nanorods / N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, U. Woggon, M.V. Artemyev // Physical Review Letters – 2005. – V. 94 – P. 016803
9. Scott, R. Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates / R. Scott, A.W. Achtstein, A.V. Prudnikau, A. Antanovich, L.D.A. Siebbeles, M.V. Artemyev, U. Woggon – 2016. – V. 16 – P. 6576-6583
10. Chander, H. Development of nanophosphors – A review / H. Chander // Materials Science and Engineering R: Reports – 2005. – V. 49 – P. 113–155.
11. Yen, W.M. Phosphor handbook / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto –

CRC Press, 2007.– 1051 p.

12. Terraschke, H. UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu^{2+} -Doped Nanophosphors / H. Terraschke, C. Wickleder // *Chemical Reviews* – 2015. – V. 115 – P. 11352–11378.

13. Liu, G. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors / G. Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44 – P. 1635–1652.

14. 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.

15. Kim, M.R. Spectroscopy and dynamics of Mn^{2+} in ZnS nanoparticles. / M.R. Kim, J.H. Chung, D. J. Jang // *Physical chemistry chemical physics: PCCP* – 2009. – V. 11 – P. 1003–6.

16. Duvenhage, M.M. Luminescent mechanism of bulk and nano ZnS: Mn^{2+} phosphors / M.M. Duvenhage, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, M.J.H. Hoffman // *NSTI Nanotech*– 2010. – V. 1 – P.543–546.

17. Bradshaw, L.R. Luminescence saturation via Mn^{2+} -exciton cross relaxation in colloidal doped semiconductor nanocrystals / L.R. Bradshaw, A. Hauser, E.J. McLaurin, D.R. Gamelin // *Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – V. 116 – P. 9300–9310.

18. Корсунская, Н.Е. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига / Н.Е. Корсунская, Ю.Ю. Бачериков, Т.Р. Стара, В.П. Кладько, Н.П. Баран, Ю.О. Полишук, А.В. Кучук, А.Г. Жук, Е.Ф. Венгер // *Физика твердого тела* – 2013. – Т. 47 – № 5 – С. 702–709.

19. Ремпель, А.А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, оксидов и карбидов / А.А. Ремпель // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2013. – № 4 – С. 857–869.

20. Борисенко, С.И. Физика полупроводниковых наноструктур / С.И. Борисенко – Томск: Изд-во ТПУ, 2010.– 115 с.

21. Bhargava, R.N. Doped nanocrystalline materials — Physics and applications / R.N. Bhargava // Journal of Luminescence – 1996. – V. 70 – P. 85–94.
22. Artemyev, M.V. Luminescence of CdS nanoparticles doped with Mn / M.V. Artemyev, L.I. Gurinovich, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2001. – V. 224 – P. 191–194.
23. Mijatovic, D. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up - a review. / D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel, A. van den Berg // Lab on a chip – 2005. – V. 5 – P. 492–500.
24. Biswas, A. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects / A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel // Advances in Colloid and Interface Science – 2012. – V. 170 – P. 2–27.
25. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение – 1999. – Т. 88 – С.50–73.
26. Sang, H.N. Effect of Ball-mill Treatment on Powder Characteristics, Compaction and Sintering Behaviours of ex-AUC and ex-ADU UO₂ Powder // J. Korean Nucl. Soc. – 2002. – V. 34. – P. 60–67.
27. Niederberger, M. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents / M. Niederberger, N. Pinna – Springer-Verlag London Limited, 2009.– 216 p.
28. Gaponenko, N.V. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence / N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, M.V. Rudenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, I.S. Molchan, G.E. Thompson, L.S. Khoroshko, S.Y. Prislipskii // Journal of Applied Physics – 2012. – V. 111 – P.103101.
29. Гапоненко, Н.В. Люминесценция тербия в ксерогеле оксида алюминия, сформированном в матрице пористого анодного оксида алюминия, при различных видах возбуждения / Н.В. Гапоненко, В.С. Кортков, Т.И. Ореховская, И.А. Николаенко, В.А. Пустоваров // Физика и техника полупроводников – 2011.

– Т. 45 – № 7 – С. 980–983.

30. Gaponenko, N.V. Sol-gel derived structures for optical design and photocatalytic application / N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, N.P. Smirnova, T.I. Orekhovskaya, I.A. Nikolaenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, O.P. Linnik, M.A. Zhukovskii, V.E. Borisenko // *Microelectronic Engineering* – 2012. – V. 90 – P. 131–137.

31. Гапоненко, Н.В. Золь-гель синтез люминофоров для зеленого диапазона: фото -, рентгено - и катодолюминесценция / Н.В. Гапоненко, И.А. Николаенко, Е.А. Степанова, К.В. Артемьева, А.И. Мирончик // 20th Int. Crimean Conference "Microwave&Telecommunication Technology" – 2010. – P. 797–798.

32. Taghavinia, N. Nanocrystalline $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ grown in oxidized porous silicon / N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, A. Yamamoto, T. Yao, Y. Kawazoe, T. Goto // *Nanotechnology* – 2001. – V. 12 – P. 547–551.

33. Taghavinia, N. Structural and Optical Properties of Oxidized Porous Silicon Layers Activated by $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ / N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, A. Parisini, A. Yamamoto, T. Yao, Y. Kawazoe, T. Goto // *Journal of The Electrochemical Society* – 2002. – V. 149 –P. G251–G256.

34. Su, F. Luminescence temperature and pressure studies of Zn_2SiO_4 phosphors doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / F. Su, B. Ma, K. Ding, G. Li, S. Wang, W. Chen, A.G. Joly, D.E. McCready // *Journal of Luminescence* – 2006. – V. 116 –P. 117–126.

35. Joly, A.G. Electronic energy relaxation and luminescence decay dynamics of Eu^{3+} in $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ phosphors / A.G. Joly, W.W. Chen, J. Zhang, S. Wang // *Journal of Luminescence* – 2007. – V. 126 – P. 491–496.

36. Zhou, L. Novel silicate sources synthesized nanophosphors $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ and luminescent property / L. Zhou, B. Yan // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* – 2007. – V. 9 – P. 2754–2758.

37. Tarafder, A. Thermal, Structural, and Enhanced Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -doped Transparent Willemite Glass-Ceramic Nanocomposites / A. Tarafder, A.R. Molla, C. Dey, B. Karmakar // *Journal of the American Ceramic Society* – 2013. – V. 96 – P. 2424–2431.

38. Hao, Y. Enhancement UV and VUV photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with the incorporation of Ga^{3+} / Y. Hao, Y.H. Wang // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – V. 470 – P. 565–567.
39. El Ghoul, J. Optical characterization of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{V}$ nanocomposite obtained after the incorporation of $\text{ZnO}:\text{V}$ nanoparticles in silica host matrix / J. El Ghoul, C. Barthou, M. Saadoun, L. El Mir // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2010. – V. 71 – P. 194–198.
40. Samigullina, R.F. Hydrothermal synthesis of $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{V}$ phosphor, determination of oxidation states and structural localization of vanadium ions / R.F. Samigullina, A.P. Tyutyunnik, I.N. Gracheva, T.I. Krasnenko, N.A. Zaitseva, T.A. Onufrieva // *Materials Research Bulletin* – 2017. – V. 87 – P.27–33.
41. Klick, C.C. On the Luminescence of Divalent Manganese in Solids / C.C. Klick // *Journal of the Optical Society of America* – 1952. – V. 42 – P. 910–916.
42. Nagy, E. The Electrical and Optical Properties of Zinc Silicate Phosphors / E. Nagy // *Journal of the Optical Society of America* – 1949. – V. 39 – P. 628.
43. Ilmas, E.R. Investigation of luminescence excitation processes in some oxygen-dominated compounds by 3 to 21 eV photons / E.R. Ilmas, T.I. Savikhina // *Journal of Luminescence* – 1970. – V.1 – P. 702–715.
44. Palumbo, D.T. Electronic States of Mn^{2+} -Activated Phosphors. / D.T. Palumbo, J.J. Brown // *Journal of The Electrochemical Society* – 1970. – V. 117 – P. 1184–1188.
45. Stevels, A.L.N. Fine Structure in the Low Temperature Luminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ and $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Mn}$ / A.L.N. Stevels, A.T. Vink // *Journal of Luminescence* – 1974. – V. 8 – P. 443–451.
46. Stevels, A.L.N. Recent developments in the application of phosphors / A.L.N. Stevels // *Journal of Luminescence* – 1976. – V. 12–P. 97–107.
47. 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 – P. 317–320.
48. Hess, H. Photoluminescence and photoconductivity of undoped and doped

zinc silicate / H. Hess, E. Krautz // *Journal of Luminescence* – 1981. – V. 24 – P. 321–324.

49. Sohn, K. Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors / K. Sohn, B. Cho, H. Dong, Y. Gyu, K. Hon // *Journal of the European Ceramic Society* – 2000. – V. 20 – P. 1043–1051.

50. Yang, P. Preparation and characteristics of sol-gel derived Zn_2SiO_4 doped with Ni^{2+} / P. Yang, M.K. Lu, C.F. Song, S.W. Liu, D.R. Yuam, D. Xu, F. Gu, D.X. Cao, D.H. Chen // *Inorganic Chemistry Communications* – 2002. – V. 5 – P.482–486.

51. Ji, Z. Fabrication and characterization of Mn-doped zinc silicate films on silicon wafer / Z. Ji, L. Kun, S. Yongliang, Y. Zhizhen // *Journal of Crystal Growth* – 2003. – V. 255 – P. 353–356.

52. Xu, X. Formation mechanism of Zn_2SiO_4 crystal and amorphous SiO_2 in ZnO/Si system / X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, G. Lu, W. Ge // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2003. – V. 15 – P. 607–613.

53. Kong, D.Y. Sol-gel Synthesis and Characterization of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn@SiO}_2$ Spherical Core-Shell Particles / D.Y. Kong, M. Yu, C.K. Lin, X.M. Liu, J. Lin, J. Fang // *Journal of The Electrochemical Society* – 2005. – V. 152 – P. H146–H151.

54. Kang, Z.T. Luminescence properties of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 phosphor films synthesized by combustion CVD / Z.T. Kang, Y. Liu, B.K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, C.J. Summers // *Journal of Luminescence* – 2006. – V. 121 – P. 595–600.

55. Yan, J. Fabrication and characterization of photoluminescent Mn-doped- Zn_2SiO_4 films deposited on silicon by pulsed laser deposition / J. Yan, Z. Ji, J. Xi, C. Wang, J. Du, S. Zhao // *Thin Solid Films* – 2006. – V. 515 – P. 1877–1880.

56. Lin, C.M. The microstructure and cathodoluminescence characteristics of sputtered $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ phosphor thin films / C.M. Lin, Y.Z. Tsai, J.S. Chen // *Thin Solid Films* – 2007. – V. 515 – P. 7994–7999.

57. Lou, T.J. A facile synthesis to $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor with controllable size and morphology at low temperature. / T.J. Lou, J.H. Zeng, X.D. Lou, H.L. Fu, Y.F. Wang, R.L. Ma, L.J. Tong, Y.L. Chen // *Journal of colloid and interface science* –

2007. – V. 314 – P. 510–3.

58. Choo, D.C. Luminescence mechanisms of organic/inorganic hybrid organic light-emitting devices fabricated utilizing a $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ color-conversion layer / D.C. Choo, S.D. Ahn, H.S. Jung, T.W. Kim, J.Y. Lee, J.H. Park, M.S. Kwon // *Thin Solid Films* – 2010. – V. 518 – P. 6308–6310.

59. Xu, G.Q. Preparation and characterization of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors with hydrothermal methods / G.Q. Xu, H.T. Xu, Z.X. Zheng, Y.C. Wu // *Journal of Luminescence* – 2010. – V. 130 – P. 1717–1720.

60. Zatsëpin, A. Willemite photoluminescence in Zn-implanted silica glasses / A. Zatsëpin, E. Buntov, V. Kortov, N. Gavrilov, H.J. Fitting // *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* – 2015. – V. 1358 – P.1355–1358.

61. Bragg, W.L. The Structure of Phenacite, Be_2SiO_4 / W.L. Bragg // *Roy. Soc. Proc. A* – 1925. – V. 109 – P. 642–657.

62. Симонов, М.А. Кристаллическая структура виллемита $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ / М.А. Симонов, П.А. Сандомирский, Ю.К. Егоров-Тисменко, Н.В. Белов // *Доклады Академии наук СССР* – 1977. – Т. 237 – № 3 – С. 581–584.

63. Klaska, K.H. New investigation of willemite / K.H. Klaska, J.C. Eck, D. Pohl // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* – 1978. – V. 34 – P. 3324–3325.

64. Takesue, M. Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review / M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* – 2009. – V. 55 – P. 98–124.

65. Karazhanov, S.Z. Electronic structure and optical properties of ZnSiO_3 and Zn_2SiO_4 / S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B.G. Svensson // *Journal of Applied Physics* – 2009. – V. 106 – P. 123701.

66. Omri, K. Synthesis and Luminescence Properties of Yellow-emitting $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ Nanocomposite / K. Omri, L. El Mir., H. Dahman, C. Barthou // *Sensors and Transducers* – 2014. – V. 27 – P. 295–298.

67. Mai, M. Two-color emission of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ from ionic liquid mediated synthesis / M. Mai, C. Feldmann // *Solid State Sciences* – 2009. – V. 11 – P. 528–532.

68. Mishra, K.C. First principles investigation of electronic structure and associated properties of zinc orthosilicate phosphors / K.C. Mishra, K.H. Johnson, B.G. DeBoer, J.K. Berkowitz, J. Olsen, E.A. Dale // *Journal of Luminescence* – 1991. – V. 47 – P.197–206.
69. Chang, H. Electronic Structure of Zn_2SiO_4 and $Zn_2SiO_4:Mn$ / H. Chang, H.D. Park, K.S. Sohn, J.D. Lee // *Journal of the Korean Physical Society* – 1999. – V. 34 – P. 545–548.
70. Karazhanov, S.Z. Phase stability and pressure-induced structural transitions at zero temperature in $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 / S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A.G. Ulyashin, H. Fjellvag, B.G. Svensson // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* – 2009. – V. 21 – P. 485801.
71. Шеин, И.Р. Энергетическая структура и рентгеновские спектры фенакита Be_2SiO_4 / И.Р. Шеин, R. Wilks, A. Moewes, Э.З. Курмаев, Д.А. Зацепин, А.И. Кухаренко, С.О. Чолах // *Физика твердого тела* – 2008. – Т. 50 – № 4 – С.594–598.
72. Zhang, Q.Y. Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications / Q.Y. Zhang, K. Pita, C.H. Kam // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2003. – V. 64 – P.333–338.
73. Ma, J.G. Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO_2 matrix by reactive magnetron sputtering / J.G. Ma, Y.C. Liu, C.S. Xu, Y.X. Liu, C.L. Shao, H.Y. Xu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97 – P. 3509.
74. Amekura, H. Formation of zinc-oxide nanoparticles in SiO_2 by ion implantation combined with thermal oxidation / H. Amekura, K. Kono, N. Kishimoto, C. Buchal // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* – 2006. – V. 242 – P. 96–99.
75. Kröger, F.A. Some optical properties of zinc silicate phosphors / F.A. Kröger // *Physica* – 1939. – V. 6 – P. 764–778.
76. Kretov, M.K. Simulation of structured ${}^4T_1 - {}^6A_1$ emission bands of Mn^{2+} impurity in Zn_2SiO_4 : A first-principle methodology / M.K. Kretov, I.M. Iskandarova,

B.V. Potapkin, A.V. Scherbinin, A.M. Srivastava, N.F. Stepanov // Journal of Luminescence – 2012. – V. 132 –P. 2143–2150.

77. Tanabe, Y. On the absorption spectra of complex ions. I / Y. Tanabe, S. Sugano // J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V. 9. – P. 753–766.

78. Park, K.W. Strong blue absorption of green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor by doping heavy Mn^{2+} concentrations / K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim // Chemical Physics Letters – 2015. – V. 636 – P.141–145.

79. 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.

80. Goede, O. Non-Exponential $\text{ZnS}:\text{Mn}$ Luminescence Decay Due to Energy Transfer / O. Goede, W. Heimbrodt, D.D. Thong // Physica Status Solidi (B) – 1984. – V. 126 – P.159–163.

81. Barthou, C. Mn^{2+} Concentration Effect on the Optical Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ Phosphors / C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell // Journal of The Electrochemical Society – 1994. – V. 141 – P. 524–528.

82. Robbins, D.J. Pairing Effects in the Luminescence Spectrum of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ / Robbins D.J. // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131 – P. 141–146.

83. Robbins, D.J. A Diffusion Model for Electron-Hole Recombination in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:(\text{Mn},\text{As})$ Phosphors / D.J. Robbins, N.S. Caswell, P. Avouris, E.A. Giess, I.F. Chang, D.B. Dove // Journal of the Electrochemical Society – 1985. – V. 132 – P. 2784–2793.

84. Kang, Y.C. Brightness and decay time of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor particles with spherical shape and fine size / Y.C. Kang, H.D. Park // Applied Physics A: Materials Science and Processing – 2003. – V. 77 – P. 529–532.

85. Azolin, D.R. Effects of organic content and $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / D.R. Azolin, C.C. Moro, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti // Journal of Non-Crystalline Solids – 2004. – V. 337 – P. 201–206.

86. Wan, J. Controlled synthesis and relationship between luminescent properties and shape/crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor / J. Wan, Z. Wang, X. Chen, L. Mu, W. Yu, Y. Qian // *Journal of Luminescence* – 2006. – V. 121 – P. 32–38.
87. Takesue, M. Phase formation of Mn-doped zinc silicate in water at high-temperatures and high-pressures / M. Takesue, K. Shimoyama, S. Murakami, Y. Hakuta, H. Hayashi, R.L. Smith // *The Journal of Supercritical Fluids* – 2007. – V. 43 – P. 214–221.
88. Takesue, M. Formation of zinc silicate in supercritical water followed with in situ synchrotron radiation X-ray diffraction / M. Takesue, K. Shimoyama, K. Shibuki, A. Suino, Y. Hakuta, H. Hayashi, Y. Ohishi, R.L. Smith // *The Journal of Supercritical Fluids* – 2009. – V. 49 – P. 351–355.
89. Kandula, K.R. Sol-gel fabrication and characterization of ZnO and Zn_2SiO_4 nanoparticles embedded silica glass-ceramic waveguides / K.R. Kandula, A. Sarkar, B.N.S. Bhaktha // *Optical Materials Express* – 2013. – V. 3 – P. 2078.
90. El Ghouli, J. Sol-gel synthesis and luminescence of undoped and Mn-doped zinc orthosilicate phosphor nanocomposites / J. El Ghouli, L. El Mir // *Journal of Luminescence* – 2014. – V. 148 – P. 82–88.
91. Yu, X. Synthesis and VUV spectral properties of nanoscaled $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ green phosphor / X. Yu, Y. Wang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2009. – V. 70 – P. 1146–1149.
92. Yu, X. Synthesis and photoluminescence improvement of monodispersed $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ nanophosphors / X. Yu, Y. Wang // *Journal of Alloys and Compounds* – 2010. – V. 497 – P. 290–294.
93. Yu, X. Photoluminescent Properties of Nanoscaled $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Green Phosphor Under Vacuum Ultraviolet Excitation / X. Yu, Y.H. Wang // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2010. – V.10 – P. 2173–2176.
94. Wang, Y. Synthesis of Nanosized Luminescent Materials and Their Photoluminescence under VUV Excitation / Y. Wang, Q. Dong, Z. Wang, X. Yu // *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications* – InTech, 2011. – P.121–156.

95. Bertail, C. Structural and Photoluminescent Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Nanoparticles Prepared by a Protected Annealing Process / C. Bertail, T. Le Mercier, T. Gacoin, J. Boilot // *Chemistry of Materials* – 2011. – V. 23 – P. 2961–2967.
96. Yoshizawa, K. Synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ by homogeneous precipitation using propylene glycol-modified silane / K. Yoshizawa, H. Kato, M. Kakihana // *Journal of Materials Chemistry* – 2012. – V. 22 – P. 17272–17277.
97. Tsai, M.T. Characterization of Manganese-doped Willemite Green Phosphor Gel Powders / M.T. Tsai, Y.H. Lin, J.R. Yang // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2011. – V. 18 – P.32026.
98. Sreekanth Chakradhar, R.P. Solution combustion derived nanocrystalline $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphors: A spectroscopic view / R.P. Sreekanth Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121 – P.10250.
99. Park, J. A simple synthesis method for $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor films and their optical and luminescence properties / J. Park, K. Park, S. Lee, J. Kim, G. Kim, J. Yoo // *Journal of Luminescence* – 2013. – V. 134 – P. 71–74.
100. Шабанова, Н.А., Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ “Академкнига,” 2004.– 208 с.
101. Morell, A. Green Phosphors for Large Plasma TV Screens / A. Morell, N. El Khiati // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140 – P. 2019–2022.
102. Samsudin, N.F. Investigation on Structural and Optical Properties of Willemite Doped Mn^{2+} Based Glass-Ceramics Prepared by Conventional Solid-State Method / N.F. Samsudin, K.A. Matori, J.Y.C. Liew, Y.W. Fen, M.H. Mohd Zaid, Z.N. Alassan // *Journal of Spectroscopy* – 2015. – V. 2015, P. 730753.
103. Chandra Babu, B. Analysis of structural and electrical properties of $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ceramic powders by sol-gel method / B. Chandra Babu, S. Buddhudu // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – 2014. – V. 70 – P. 405–415.
104. Ozel, E. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit,

G. Cruciani, M. Dondi// Journal of the European Ceramic Society – 2010. – V. 30 – P. 3319–3329.

105. Williamson, G.K. X-ray line broadening from field Aluminium and Wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // Acta Metallurgica – 1953. – V. 1 – P. 22–31.

106. Валеева, А.А. Фрагментация неупорядоченного монооксида титана стехиометрического состава TiO / А.А. Валеева, Х. Шретнер, А.А. Ремпель // Известия Академии наук. Серия химическая – 2014. – № 12 – С. 2729–2732.

107. Бонч-Бруевич, В.Л., Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников – М.: Мир, 1977 – 678с.

108. Кортюм, Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // Успехи физических наук – 1965. – Т. 85. – № 2. – С. 365–380.

109. Агекян, В.Ф. Магнитолюминесценция твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $0 < x < 0.7$ / В.Ф. Агекян, Фан Зунг, С.В. Погарев // Физика твердого тела – 1987. – Т. 29 – № 11 – С. 3312–3314.

110. Валеева, А.А. Влияние состава монооксида титана на размер наночастиц при фрагментации / А.А. Валеева, К.А. Петровых, Х.Ш. Шретнер, А.А. Ремпель // Неорганические Материалы – 2015. – Т. 51 – № 11 – С. 1221–1227.

111. Petrovykh, K.A. Synthesis, characteristics and luminescent properties of nanostructured Alumina ceramics irradiated with high dose / K.A. Petrovykh, V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, Yu.G. Ustyantsev, A.A. Rempel // Известия высших учебных заведений. Физика – 2013. – Т. 55 – № 11/3 – С.167–169.

112. Zvonarev, S.V. Effect of structural changes on luminescent and dosimetric properties of nanoscale aluminum oxide / S.V. Zvonarev, V.S. Kortov, T.V. Shtang, D.V. Ananchenko, K.A. Petrovykh // Applied Radiation and Isotopes – 2015. – V. 95 – P.44–47.

113. Nikiforov, S.V. Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide / S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.G. Kazantseva, K.A. Petrovykh // Journal of Luminescence – 2015. – V. 166 – P. 111–116.

114. Кортюм, В.С. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных

монокристаллах оксида алюминия / В.С. Кортков, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев // Физика твердого тела – 2003. – Т. 45 – № 7 – С.1202–1208.

115. Кортков, В.С. Люминесцирующие дефекты в наноструктурном диоксиде кремния / В.С. Кортков, А.Ф. Зацепин, С.В. Горбунов, А.М. Мурзакаев // Физика твердого тела – 2006. – Т. 48 – № 7 – С.1205–1211.

116. Кортков, В.С. Люминесцентные и дозиметрические свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия / В.С. Кортков, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, А.С. Вохминцев, А.Г. Симанов // Физика твердого тела – 2013. – Т. 55 – № 10 – С.1973–1978.

117. Ursaki V.V. Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in GaN epilayers / V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, O. Volciuc, V. Popa, V.A. Skuratov, H. Morkoç // Applied Physics Letters – 2007. – V. 90 – P. 2005–2008.

118. Banhart, F. Irradiation effects in carbon nanostructures / F. Banhart // Rep. Prog. Phys. – 1999. – V. 62 – P.1181.

119. Петровых, К.А. Дезинтеграция микрокристаллического порошка люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортков, А.А. Валеева, С.В. Звонарев // Неорганические Материалы – 2013. – Т. 49 – № 10 – С.1099–1103.

120. Петровых, К.А. Получение и аттестация наноразмерного порошка люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ / К.А. Петровых, В.С. Кортков, 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.

121. Петровых, К.А. Синтез наноразмерного люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ золь-гель методом / К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортков // 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.

122. Петровых, К.А. Получение наноразмерного люминофора $Zn_2SiO_4:Mn$ /

К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортвов // 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.

123. Петровых К.А. Золь–гель-синтез и фотолюминесценция наноразмерного $Zn_2SiO_4:Mn$ / / К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортвов, Е.А. Бунтов // Неорганические Материалы – 2015. – Т. 51 – № 2 – С.193–198.

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

125. Inoue, Y. Photoacoustic spectra on Mn-doped zinc silicate powders by evacuated sealed silica tube method / Y. Inoue, T. Toyoda., J. Morimoto // J. Mater.Sci – 2008. – V. 43 – P.378–383.

126. Petrovykh, K.A. Photoluminescence of nanosized $Zn_2SiO_4:Mn$ depending upon preparation method / К.А. Petrovykh, V.S. Kortov, A.A. Rempel // Journal of Physics: Conference Series – 2014. – V. 552 – P.012043.

127. Петровых, К.А. Фотолюминесценция наноразмерного ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах анодного оксида алюминия / К.А. Петровых, В.С. Кортвов, 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.

128. Кортвов, В.С. Фотолюминесценция наноразмерной керамики $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ при УФ- и ВУФ-возбуждении / В.С. Кортвов, К.А. Сергеева, В.А. Пустоваров, А.А. Ремпель // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2017. – № 7 – С.49–54.

129. Манаширов, О.Я. Исследование некоторых технологических свойств люминофора $(Y,Gd)VO_3:Eu$ для плазменных дисплейных панелей / О.Я. Манаширов, В.А. Воробьев // Вестник Южного научного центра РАН – 2008. – Т. 4 – № 4 – С.25–30.

130. Михайлов, М.М. О размерном эффекте в радиационном материаловедении / М.М. Михайлов, В.М. Владимиров, В.А. Власов // Известия Томского политехнического университета – 2000. – Т. 303 – № 2 – С.191–225.
131. Горюнов, В.А. Теоретическое построение спектра люминесценции на основе дислокационно-зонной модели / В.А. Горюнов, В.С. Мордюк, В.Н. Молин, Н.П. Тихонова, Е.Ю. Зинченко // Международный научно-технический журнал: “Светотехника и электроэнергетика” – 2009. – Т. 4 – № 20 – С.9–12.
132. Gumlich, H.-E. Electro and photoluminescence properties of Mn^{2+} in ZnS and ZnCdS / H.-E. Gumlich // Journal of Luminescence – 1981. – V. 23 – P.73–99.
133. Yokota, M. Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance / M. Yokota, O. Tanimoto // Journal of the Physical Society of Japan – 1967. – V. 22 – P. 779–784.
134. Vink, A.P. Luminescence of Exchange Coupled Pairs of Transition Metal Ions / A.P. Vink, M.A. de Bruin, S. Roke, P.S. Peijzel, A. Meijerink // Journal of The Electrochemical Society – 2001. – V. 148 – P.E313-E320.
135. Саченко, А.В. Кинетика экситонной фотолюминесценции в низкоразмерных структурах кремния / А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников // Физика и техника полупроводников – 2001. – Т. 35 – № 12 – С.1445–1451.
136. Михайловская, Е.В. Кинетика фотолюминесценции пористых nc-Si-SiO_x-структур / Е.В. Михайловская, В.А. Данько, И.З. Индутный, П.Е. Шепелявый // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника – 2012. – № 47 – С.97–103.
137. Mason, R. The luminescence decay-time of Mn^{2+} activated calcite / R. Mason, M. Clouter, R. Goulding // Physics and Chemistry of Minerals – 2005. – V. 32 – P. 451–459.
138. Hou, D. Enhanced emission of Mn^{2+} via Ce^{3+} - Mn^{2+} energy transfer in a- $Sr_2P_2O_7$ / D. Hou, C. Liu, X. Kuang, H. Liang // Optical Express – 2012. – V. 20 – P. 28969–28980.
139. Зацепин, А.Ф. Фотоэлектронная спектроскопия E’-центров в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния / А.Ф. Зацепин,

Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортков // Физика твердого тела – 2006. – Т. 48 – № 2 – С.229–238.

140. Shingubara, S. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates / S. Shingubara // Journal of Nanoparticle Research – 2003. – V.5 – P.17–30.

141. Соловьев, С.В. Термо-фотоиндуцированное преобразование центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / С.В. Соловьев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо // Физика твердого тела – 2012. – Т. 54 – № 4 – С.683–690.

142. Cho, T.H. Preparation and characterizations of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ green phosphors / T.H. Cho, H.J. Chang // Ceramics International – 2003. – V. 29 – P. 611–618.

143. Hao, Y. Luminescence Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ in UV and VUV Region / Y. Hao // Advanced Materials Research – 2012. – V. 510 – P.599–602.

144. Lutich, A.A. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: A photon density of states effect / A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik // Nano Letters – 2004. – V. 4 – P. 1755–1758.

145. Fujita, M. Simultaneous Inhibition and Redistribution of Spontaneous Light Emission in Photonic Crystals / M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, S. Noda // Science – 2005. – V. 308 – P. 1296–1298.

146. Dubey, V. Photoluminescence and Thermoluminescence Behavior of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$, Eu^{2+} Phosphor / V. Dubey, R. Tiwari, M. Pradhan, G. Rathore, C. Sharma, R. Tamrakar // Journal of Luminescence and Applications – 2014. – V. 1 – P. 30–39.