

08,09

## Фотолюминесценция наноразмерного ксерогеля $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ в порах анодного оксида алюминия

© К.А. Петровых<sup>1,2</sup>, В.С. Кортон<sup>1</sup>, Н.В. Гапоненко<sup>3</sup>, А.А. Ремпель<sup>1,2</sup>, М.В. Руденко<sup>3</sup>,  
Л.С. Хорошко<sup>3</sup>, С.С. Вознесенский<sup>4</sup>, А.А. Сергеев<sup>4</sup>, В.А. Пустоваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН,  
Владивосток, Россия

E-mail: kspetrovuh@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2015 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2016 г.)

Исследованы фотолюминесцентные свойства композита, полученного внедрением наноразмерного люминофора  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в пористый анодный оксид алюминия. С помощью растровой электронной микроскопии показано, что частицы  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  равномерно распределены в 70% объема каналов пор. Образцы обладают интенсивным свечением в области 2.3–3.0 eV, соответствующим излучению  $F$ -центров разного типа в оксиде алюминия. После формирования в порах наночастиц  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  наблюдается появление интенсивной фотолюминесценции в полосе 2.4 eV. Свечение в указанной полосе относится к электронному переходу  ${}^4T_1-{}^6A_1$  внутри  $3d$ -оболочки иона-активатора  $Mn^{2+}$ . Обнаружен сдвиг в сторону более высоких энергий положения максимума фотолюминесценции наночастиц ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , локализованных в пористой матрице, а также значительное уменьшение времени затухания свечения.

Работа выполнена в рамках государственного задания (3.1016.2014/К) Министерства образования и науки РФ и проекта № 0262-2014-0009 плана НИР и государственного задания на 2015–2017 гг.

### 1. Введение

Современный уровень развития оптоэлектроники, а также индикаторных и светотехнических устройств обуславливает необходимость разработки и применения новых высококачественных функциональных материалов. В связи с этим одним из актуальных направлений исследований является модификация люминесцирующих наноструктур путем их внедрения в пористые матрицы. Введение люминофоров в микро- или нанопоры позволяет ограничивать рост частиц в определенных направлениях и влиять тем самым на их форму и взаимное расположение [1,2]. Упорядоченная структура матрицы способствует анизотропному распространению возбуждающего излучения вдоль каналов пор и тем самым обеспечивает высокую интенсивность свечения встроенного в пористую пленку нанолюминофора в этих направлениях [3,4]. Среди перспективных пористых материалов можно выделить пленки анодного оксида алюминия (porous anodic alumina — PAA), выращенные на кремниевых подложках. Возможность целенаправленно и воспроизводимо изменять диаметр пор и толщину пленки в процессе анодирования позволяет получать материал с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящей работе в качестве люминофора для внедрения в PAA выбран активированный марганцем ор-

тосиликат цинка ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ), который обладает интенсивным свечением в зеленой области видимого спектра. Максимум фотолюминесценции  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  при комнатной температуре находится вблизи 2.37 eV, что соответствует энергии электронного перехода  ${}^4T_1-{}^6A_1$  внутри  $3d$ -оболочки иона-активатора  $Mn^{2+}$  [5,6]. Высокий выход люминесценции, химическая и радиационная стойкость обеспечивают широкую область применения данного люминофора: электронно-лучевые трубки, флуоресцентные осветительные приборы, электролюминесцентные дисплеи, плазменные панели и т.д. [7,8].

Цель работы состояла в исследовании спектрально-временных свойств фотолюминесценции (ФЛ) наноразмерного ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , внедренного в поры анодного оксида алюминия.

### 2. Образцы и методики эксперимента

Пористый оксид алюминия на монокристаллическом кремнии получен методом двухстадийного анодирования алюминиевой фольги в растворе ортофосфорной кислоты в потенциостатическом режиме. Условия синтеза подробно описаны ранее [4]. С помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 (РЭМ) определено, что форма пор близка к цилиндрической. Средний диаметр в сечении верхнего основания пор составля-

ет 150 nm, а высота —  $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ , что соответствует толщине пористой пленки.

Формирование наночастиц люминофора  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  в порах оксида алюминия осуществлялось золь-гель-методом. Благодаря низкой температуре реакции, гомогенному перемешиванию компонентов и высокой чистоте прекурсоров данный метод широко используется для получения нанолуминофоров [9]. Концентрация активатора  $\text{Mn}^{2+}$  выбрана равной 0.5 at.%. Стабильный водно-спиртовой золь  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  вязкостью 4 mPa·s наносился на ПАА по каплям до полного растекания. Затем образцы подвергались центрифугированию со скоростью 2700 rpm в течение 30 s и сушке при температуре 250°C в течение 10 min. Эти этапы повторялись в зависимости от требуемого количества  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  в пористой матрице. Для полного удаления жидкой фазы и формирования кристаллической модификации  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  образцы отжигались в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 30 min.

Средний размер частиц  $\langle D \rangle$  в полученном композите  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@\text{ПАА}$  определялся методом рентгеновской дифракции. С помощью формулы Шеррера по уширению дифракционных пиков был рассчитан размер областей когерентного рассеяния  $D_{\text{CSR}} = \langle D \rangle = 40 \pm 10 \text{ nm}$ .

Для того чтобы установить вид распределения наночастиц ксерогеля  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  в порах оксида алюминия, с помощью энергодисперсионного спектрометра Quantax 200 с разрешением 125 eV была выполнена оценка содержания цинка и кремния в композите. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 10 kV и фокусном расстоянии 8 mm, что позволило получить РЭМ-фотографию с размером одного пикселя, равным 19 nm. Энергодисперсионный анализ проводился методом линейного сканирования перпендикулярного подложке среза образца с шагом 1 pixel. Кривые распределения цинка и кремния получены путем компьютерной обработки данных с помощью специального программного обеспечения для спектрометра. В центре каждой анализируемой области определялись интенсивности характеристических рентгеновских линий  $\text{ZnL}_\alpha$  и  $\text{SiK}_\alpha$  по отношению к интенсивности  $\text{AlK}_\alpha$ -линии (интенсивность указанной линии принималась за 100%, так как Al распределен во всем объеме образцов в больших количествах).

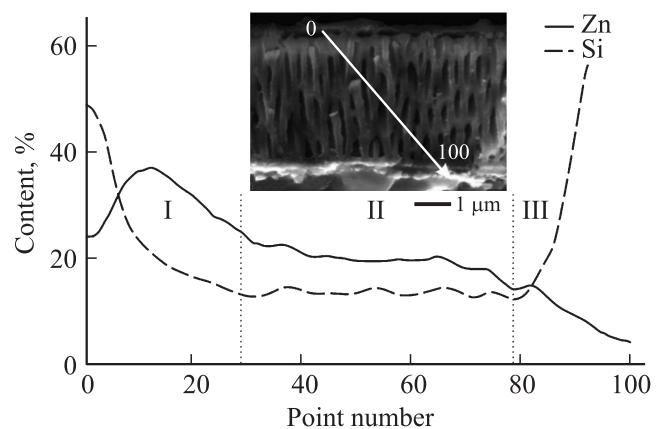
Спектры ФЛ в диапазоне 2.0–3.2 eV регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра Horiba (Fluorolog3) со спектральным разрешением 0.1 nm. Возбуждение ФЛ осуществлялось ксеноновой лампой, энергия фотонов выбрана равной 5.0 eV и, как показано далее, соответствует максимуму в спектре возбуждения для полосы ФЛ 2.3 eV, возникающей в результате внутрицентрового перехода  ${}^4T_1\text{--}{}^6A_1$  в ионе  $\text{Mn}^{2+}$ . Поскольку образцы подвергались центрифугированию, ксерогель  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  распределен неравномерно по поверхности ПАА (однородный участок в центре и значительное утолщение по краям подложки). Вследствие

этого в процессе измерения ФЛ использовалась ограничивающая диафрагма с диаметром отверстия 3 mm, возбуждающий пучок направлялся в наиболее однородную область. Кривые затухания в максимуме полосы ФЛ (2.4 eV) при возбуждении фотонами с энергией 5.0 eV во временном диапазоне от 0.87 ns до 3.59  $\mu\text{s}$  и с временем разрешения 10 ps получены 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.

Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ в полосе 2.3 eV при облучении фотонами с энергией в диапазоне от 4.5 до 5.8 eV регистрировались на лабораторной установке со спектральным разрешением 5 nm с применением двойного монохроматора ДМР-4 с кварцевыми призмами и ФЭУ R6358-10 (Hamamatsu). Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число возбуждающих фотонов с применением желтого люмогена, имеющего не зависящий от энергии выход ФЛ.

### 3. Результаты и их обсуждение

Одним из важных факторов, оказывающих влияние на спектральные свойства композитных пористых структур, является глубина заполнения каналов пор люминофором. На рис. 1 представлены результаты энергодисперсионного анализа среза пористой структуры, перпендикулярного подложке, при его линейном сканировании в образце 7- $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@\text{ПАА}$  (здесь и далее цифра перед формулой соединения указывает на количество нанесенных слоев золя). Наклон светлой прямой линии, вдоль которой проводился элементный анализ, к

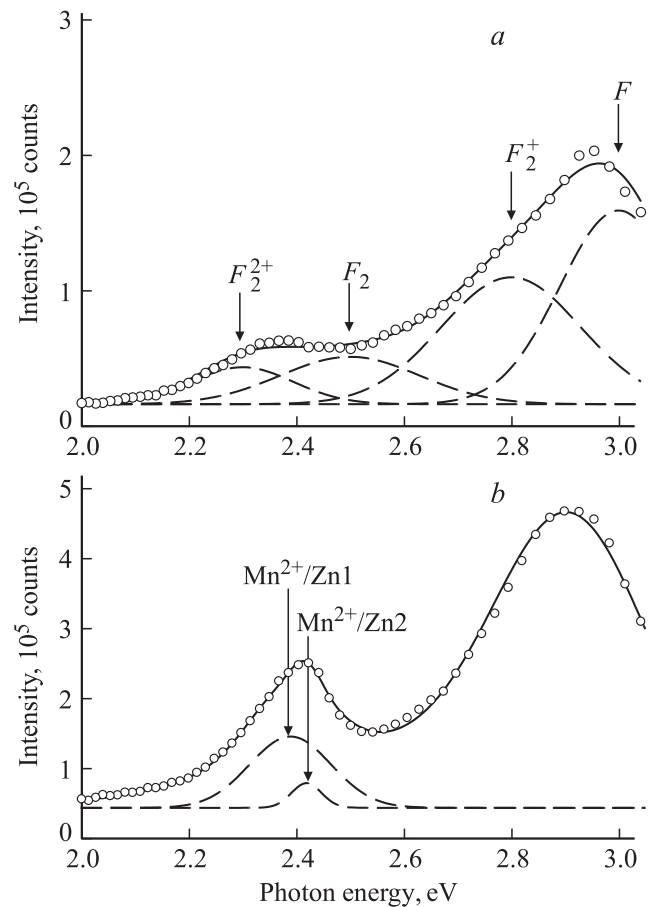


**Рис. 1.** Распределение цинка и кремния вдоль каналов пор в образце 7- $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@\text{ПАА}$ . На вставке приведено РЭМ-изображение перпендикулярного среза пористой композитной структуры, светлой стрелкой обозначено направление от нулевой до сотой точки, в каждой из которых определялось содержание элементов.

кремниевой подложке равен  $45^\circ$ , что позволило оценить содержание цинка и кремния в группе расположенных рядом пор (см. вставку на рис. 1). 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  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  толщиной около 200 nm; II — протяженный участок, соответствующий равномерному распределению наночастиц  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в порах; III — постепенное уменьшение содержания Zn и резкое возрастание Si вблизи границы дна поры с монокристаллической кремниевой подложкой. Такой характер 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 химической формулы соединения ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ) отношение Zn к Si должно быть близко к двум. Из рис. 1 видно, что данное отношение 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 kV) и небольшая плотность материала (около  $3\text{ g/cm}^3$  для РАА и  $4\text{ g/cm}^3$  для  $Zn_2SiO_4$ ) способствовали глубокому проникновению части электронного пучка в образец (свыше  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) 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 указанное выше, данные рис. 1 подтверждают равномерное заполнение люминофором основного объема пор (участок II).

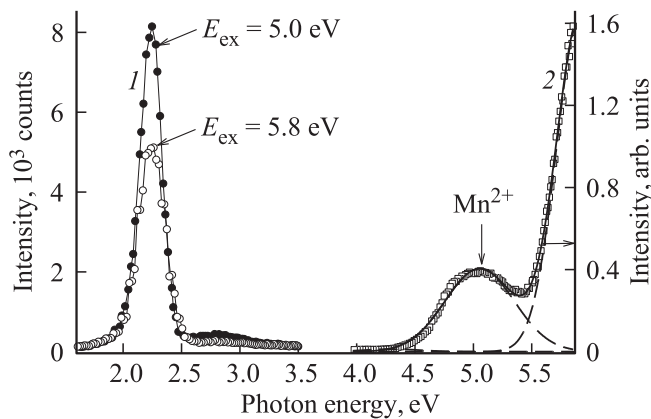
Спектр ФЛ пористого оксида алюминия без ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  представлен широкой полосой в диапазоне 2.0–3.1 eV (рис. 2, a). Известно, что основными центрами свечения в оксиде алюминия являются созданные кислородными вакансиями центры  $F$ - и  $F_2$ -типа в различном зарядовом состоянии [10,11]. Присутствие указанных центров зависит в том числе от метода получения оксида алюминия. С помощью аппроксимации спектра ФЛ набором гауссовых кривых удалось выделить полосы с максимумами при 3.0 eV ( $F$ -центры), 2.8 eV ( $F_2^+$ -центры), а также 2.47 и 2.28 eV. Положение последних хорошо коррелирует с полосами эмиссии  $F_2$ - и  $F_2^{2+}$ -центров (2.4 и 2.2 eV соответственно), наблюдаемыми в анион-дефектных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [11]. Небольшие отклонения в положении максимумов полос (меньше 0.1 eV) могут быть обусловлены спецификой пространственного и электронного строения нанопористого оксида алюминия по сравнению с монокристаллом. Полная ширина указанных полос FWHM составила 0.2–0.3 eV.



**Рис. 2.** Спектры ФЛ пористого оксида алюминия (a) и  $7\text{-}Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$  (b).  $E_{ex} = 5.0\text{ eV}$ . Символы соответствуют экспериментальным точкам, сплошной линией показаны суммарные огибающие, штриховыми линиями — гауссовы составляющие, соответствующие свечению определенных центров.

После формирования в порах матрицы наночастиц ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в спектре ФЛ появляется полоса свечения с максимумом при 2.4 eV, в интенсивность которой также вносят вклад  $F_2^{2+}$ - и  $F_2$ -центры в РАА (рис. 2, b). При внедрении ионов допанта ( $Mn^{2+}$ ) в ортосиликат цинка они занимают в кристаллической решетке  $Zn_2SiO_4$  две неэквивалентные кристаллографические позиции ионов  $Zn^{2+}$ : Zn1 и Zn2 [12,13]. Под влиянием слабого кристаллического поля (тетраэдрическая координация  $[MnO_4]^{6-}$ ) происходит расщепление  $3d^5$ -подуровней электронных оболочек  $Mn^{2+}$ . Поэтому энергии электронных переходов между уровнями и, следовательно, положение и ширина полос ФЛ в каждой позиции различаются. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам [14] и экспериментальным данным [13,15], энергии перехода  ${}^4T_1-{}^6A_1$  равны 2.32 и 2.41 eV для позиций  $Mn^{2+}/Zn1$  и  $Mn^{2+}/Zn2$  соответственно.

С учетом положения полос, принадлежащих  $F_2^{2+}$ - и  $F_2$ -центрам в РАА, вклад  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в общую ФЛ



**Рис. 3.** Спектры ФЛ (1) и возбуждения ФЛ (2) ксерогеля  $3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@PAA$ . Сплошной линией показана суммарная огибающая, штриховыми линиями — гауссовы составляющие для соответствующих центров свечения.

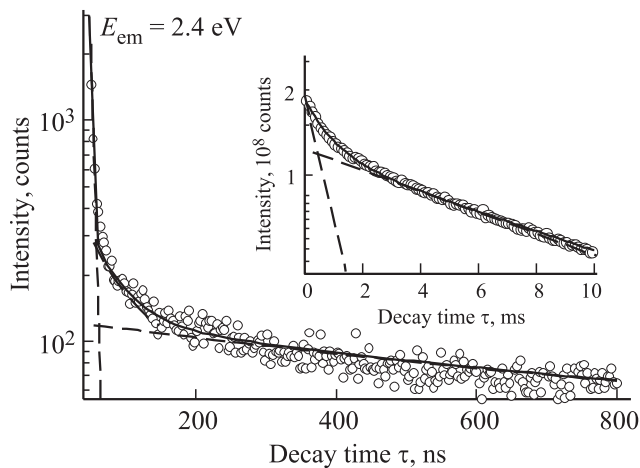
исследуемого композитного материала хорошо описывается суперпозицией двух гауссиан с максимумами при  $2.42 \pm 0.03$  eV и  $2.39 \pm 0.06$  eV, которые можно соотносить с полосами излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}1$  и  $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}2$  (на рис. 2, b для удобства показаны только гауссовы составляющие для  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ). Как известно, спектральное положение полосы люминесценции в исследуемом соединении в основном определяется симметрией кристаллического поля вблизи иона-активатора и расстоянием между ближайшими ионами  $\text{Mn}^{2+}$  (концентрацией активатора). Локализация частиц люминофора в порах матрицы приводит к созданию интерфейсов оксид алюминия/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , способствующих уменьшению поверхностной энергии и за счет этого ограничению размера частиц: 40 nm в настоящей работе, тогда как для нанопорошков, полученных ранее по золь-гель-методике, размер нанокристаллов в среднем был равен 80–100 nm [5,6]. В свою очередь малый размер и более развитая поверхность могут искажать симметрию тетраэдров  $\text{MnO}_4$ , влияя на энергию расщепления  $d$ -уровней электронной оболочки иона-активатора. Как следствие, изменяется и энергия внутрицентрового электронного перехода  ${}^4T_1-{}^6A_1$  в ионах марганца, занимающих соответствующие кристаллографические позиции цинка.

Спектры ФЛ нанокompозита  $3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@PAA$  при разной энергии возбуждающих фотонов (5.0 и 5.8 eV) содержат полосу высокой интенсивности с максимумом при 2.3 eV и слабовыраженную широкую полосу свечения в области 2.7–3.0 eV (рис. 3), положение которой соответствует излучению  $F$ - и  $F_2^+$ -центров PAA. Как показано выше, полоса ФЛ при 2.3 eV ассоциируется с излучением  $F_2^+$ -центров в оксиде алюминия. Однако в данном случае ее значительная интенсивность позволяет предположить, что в анализируемую полосу определяющий вклад вносит свечение  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  в результате электронного перехода  ${}^4T_1-{}^6A_1$ .

Видно, что с увеличением энергии возбуждения от 5.0 до 5.8 eV происходит уменьшение интенсивности ФЛ в полосе 2.3 eV в 1.5 раза. Вблизи 5.8 eV находится полоса возбуждения  $F$ -центров в оксиде алюминия [10,11]. Однако при облучении композита фотонами с данной энергией не наблюдается ожидаемого усиления свечения  $F$ -центров в полосе 3.0 eV или  $F_2^+$ -центров при 2.3 eV. Недопированный ортосиликат цинка ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) имеет ширину запрещенной зоны, изменяющуюся от 5.5 до 6.2 eV в зависимости от метода получения [16]. Следовательно, можно предположить, что при поглощении им фотонов с энергией выше 5.5 eV происходит непосредственный перенос носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости ортосиликатной матрицы с последующим их рассеянием на нелюминесцирующих дефектах кристаллической решетки (как правило, вакансиях в кислородной подрешетке  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) или рекомбинацией на центрах свечения ( $\text{Mn}^{2+}$ ). В то же время показано, что при возбуждении  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  квантами с энергией выше 7 eV на один порядок ниже становится предел концентрационного тушения люминесценции материала [17,18]. Данный факт объясняется как увеличением вероятности безызлучательного взаимодействия ионных пар  $\text{Mn}-\text{Mn}$ , так и рассеянием электронов на дефектах решетки, возникающих при высокоэнергетическом возбуждении. В настоящий момент отсутствует единое мнение о природе тушения люминесценции  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  в зависимости от энергии возбуждения.

Спектр возбуждения ФЛ наноструктурного ксерогеля  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}@PAA$  в максимуме свечения 2.3 eV включает в себя три компоненты гауссовой формы (рис. 3). Максимум полосы возбуждения иона-активатора  $\text{Mn}^{2+}$ , распределенного в кристаллической решетке  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , находится при  $5.1 \pm 0.3$  eV, что несколько выше, чем приведенные в литературе значения 4.8–5.0 eV [7,15,19]. Значительная ширина полосы свидетельствует об эффективном обмене носителями заряда между ортосиликатной матрицей и ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в области 4.5–5.5 eV. Положение слабоинтенсивной полосы возбуждения, принадлежащей локализованным в пористом оксиде алюминия  $F_2^+$ -центрам, соответствует  $4.3 \pm 0.1$  eV [11].

Кинетика затухания ФЛ в результате электронного перехода  ${}^4T_1-{}^6A_1$  внутри  $3d$ -оболочки иона  $\text{Mn}^{2+}$  при возбуждении фотонами с энергией 4.8–5.1 eV в объемном  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  имеет экспоненциальный характер, а время затухания, как правило, находится в диапазоне от 3 до 20 ms [7]. В наших экспериментах обнаружено значительное ускорение спада интенсивности свечения в полосе 2.4 eV наночастиц  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , внедренных в поры оксида алюминия, по сравнению с наблюдаемым для сплошной пленки люминофора толщиной 200 nm с максимумом ФЛ при 2.36 eV, полученной с использованием аналогичного золь-прекурсора на монокристаллическом кремнии (рис. 4 и вставка к нему). В обоих случаях кривая затухания ФЛ содержит быструю и медленную компоненты, соответствующие свечению



**Рис. 4.** Кинетика затухания ФЛ ксерогеля  $7-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$  и сплошной пленки  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@Si$  толщиной 200 nm (на вставке). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — их аппроксимация суперпозицией экспоненциальных функций  $I = A_1 \exp[-t/\tau_1] + A_2 \exp[-t/\tau_2] + A_3 \exp[-t/\tau_3]$  и  $I = A_1 \exp[-t/\tau_1] + A_2 \exp[-t/\tau_2]$  для пористого и сплошного образцов соответственно, штриховой — отдельные экспоненты.

ионов марганца в двух различных кристаллографических позициях цинка в решетке ортосиликата. Для ксерогеля  $7-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$  необходимо учитывать вклад в интенсивность полосы ФЛ при 2.4 eV не только  $Mn^{2+}$ , но и  $F_2^{2+}$ -центров в PAA. Вследствие этого экспериментальная кривая затухания была описана суперпозицией трех экспоненциальных функций. Полученные времена затухания  $\tau_i$  представлены в таблице. Из соотношения интегральных интенсивностей вкладов в свечение  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  от  $Mn^{2+}/Zn1$  и  $Mn^{2+}/Zn2$  и ранее приведенных в литературе данных [13,14] следует, что наиболее предпочтительной для ионов марганца является позиция Zn1. Можно предположить, что компоненты с  $\tau_{1=3}$  ns и  $\tau_{2=49}$  ns соответствуют временам затухания ФЛ, связанной с ионом марганца в позициях Zn2 и Zn1. Среднее время затухания свечения иона  $Mn^{2+}$  равно  $\langle \tau \rangle = 36$  ns. Медленная компонента кривой (753 ns)

Значения времен затухания свечения при 2.4 eV для композитного пористого материала  $7-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$  и сплошной пленки на монокристаллическом кремнии  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@Si$  толщиной 200 nm, приготовленных из одного золя-прекурсора и подвергавшихся термообработке при температуре 1000°C в течение 30 min

Образец	Время затухания свечения		
	$\tau_1$ (Mn/Zn2)	$\tau_2$ (Mn/Zn1)	$\tau_3$ ( $F_2^{2+}$ -центр в PAA)
$7-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$	3 ns	49 ns	753 ns
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@Si$	11 ms	1 ms	—

характеризует время затухания ФЛ пористого оксида алюминия в полосе свечения  $F_2^{2+}$ -центров.

Отметим, что в случае высокоупорядоченной двумерной структуры изменение времени жизни и характера кинетики затухания люминесценции может быть вызвано изменением плотности мод (плотности фотонных состояний) [20], что наблюдалось в двумерных фотонных кристаллах GaInAsP с периодом, сравнимым с пористым анодным оксидом алюминия [21]. Однако наблюдаемое в нашей работе ускорение динамики релаксации электронных возбуждений в нанокompозите более существенно и является предположительно 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.

#### 4. Заключение

Локализация наночастиц ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в каналах пор оксида алюминия приводит к возникновению свойств ФЛ, отличных от характерных для объемного материала. Вследствие изменения кристаллического поля вокруг иона-активатора  $Mn^{2+}$  происходит смещение положения максимума свечения на 0.1 eV выше по шкале энергий. Кроме того, на шесть порядков уменьшается время затухания ФЛ (от милли- к наносекундному диапазону). Существенный вклад в структуру спектра ФЛ вносит собственное излучение пористой матрицы, возникающее вследствие рекомбинации электронов на центрах F-типа с различным зарядовым состоянием. Ввиду короткого времени затухания и достаточно интенсивного свечения композитный наноматериал на основе  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}@PAA$  может быть перспективен для применения в современных дисплеях и преобразователях УФ-излучения в свечение видимого диапазона.

#### Список литературы

- [1] S. Shingubara. J. Nanopart. Res. **5**, 17 (2003).
- [2] А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук, Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин, П.А. Белов. Наносистемы: физика, химия, математика **3**, 3, 31 (2012).
- [3] Н.В. Гапоненко, В.С. Кортов, Т.И. Ореховская, И.А. Николаенко, В.А. Пустоваров, С.В. Звонарев, А.И. Слесарев, С.Я. Прислопский. ФТП **45**, 980 (2011).
- [4] 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. Microelectron. Eng. **90**, 131 (2012).
- [5] К.А. Петровых, А.А. Ремпель, В.С. Кортов, Е.А. Бунтов. Неорган. материалы **51**, 193 (2015).
- [6] К.А. Petrovykh, V.S. Kortov, A.A. Rempel. J. Phys.: Conf. Ser. **552**, 012 043 (2014).
- [7] A. Morell, N.El. Khiati. J. Electrochem. Soc. **140**, 2019 (1993).

- [8] C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P.J. Schmidt. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511 (2003).
- [9] J.-P. Boilot, T. Gacoin, S. Perruchas. *Chimie* **13**, 186 (2010).
- [10] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. *ФТТ* **45**, 1202 (2003).
- [11] С.В. Соловьев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо. *ФТТ* **54**, 683 (2012).
- [12] K.H. Klaska, J.C. Eck, D. Pohl. *Acta Cryst. B* **34**, 387 (1978).
- [13] A.L.N. Stevels, A.T. Vink. *J. Lumin.* **8**, 443 (1974).
- [14] M.K. Kretov, I.M. Iskandarova, B.V. Potapkin, A.V. Scherbinin, A.M. Srivastana, N.F. Stepanov. *J. Lumin.* **132**, 2143 (2012).
- [15] D.J. Robbins, E.E. Mendes, E.A. Giess, I.F. Chang. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 141 (1984).
- [16] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B.G. Stevenson. *J. Appl. Phys.* **106**, 123 701 (2009).
- [17] K.-S. Sohn, B. Cho, H.D. Park. *Mater. Lett.* **41**, 303 (1999).
- [18] Y. Hao, Y. Wang. *J. Lumin.* **122**, 1006 (2007).
- [19] T.H. Cho, H. J. Chang. *Ceram. Int.* **29**, 611 (2003).
- [20] A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik. *Nano Lett.* **4**, 1755 (2004).
- [21] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, S. Noda. *Science* **308**, 1296 (2005).