



Гольева Елена Владимировна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НАНОПОРОШКОВ ВАНАДАТА ИТТРИЯ И АЛЮМОМАГНИЕВОЙ
ШПИНЕЛИ**

Специальность 05.27.06 – технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель **Соколов Иван Аристидович**,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Официальные оппоненты **Ефименко Людмила Павловна**,
доктор химических наук,
ученый секретарь ФГБУН Ордена Трудового Красного знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург
Денисюк Игорь Юрьевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры информационных технологий топливно-энергетического комплекса ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «22» июня 2017 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.229.02
д. ф.-м. н.



Мишин Максим Валерьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Одной из актуальных задач материаловедения является создание новых материалов с требуемыми для различных областей науки и техники свойствами. С развитием современных нанотехнологий для решения этой задачи широко используются неорганические наночастицы и нанокристаллические материалы.

В числе наиболее интенсивно разрабатываемых наноматериалов особое место занимают наночастицы и нанопорошки сложных оксидов, в том числе ванадата иттрия (YVO_4) и алюмомагниевого шпинели (АМШ) ($MgAl_2O_4$), которые обладают высокой термической стойкостью, механической прочностью, прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Они активно используются для создания большого числа оптических и электронных элементов, устройств, работающих как в обычных, так и в жестких экстремальных условиях и при повышенных нагрузках.

Использование нанопорошков АМШ и ванадата иттрия в современной технологии керамик (конструкционной, оптической, люминесцентной) приводит к значительному улучшению их механических, оптических, люминесцентных и других функциональных характеристик по сравнению с традиционными поликристаллическими крупнозернистыми материалами.

Ванадат иттрия и АМШ являются перспективными с точки зрения высокой эффективности и стабильности люминесценции матрицами для введения редкоземельных ионов (РЗИ), в первую очередь, европия. Наночастицы YVO_4 и $MgAl_2O_4$, активированные ионами европия, обладают значительными преимуществами перед стандартными органическими люминофорами и могут использоваться в качестве люминесцентных покрытий, меток, преобразователей УФ излучения светодиодов, а также для создания рентгенолюминесцентной и сцинтилляционной керамик. С другой стороны, введение европия в матрицы АМШ и ванадата иттрия с последующим исследованием люминесцентных свойств является перспективным методом изучения их структуры.

Несмотря на многочисленные исследования в области разработки новых и усовершенствования уже существующих сложнооксидных материалов, в частности ванадата иттрия и АМШ, остается ряд нерешенных и недостаточно изученных вопросов. В большинстве методов синтеза сохраняется проблема сильной агломерации и спекания частиц. Под сильной агломерацией обычно понимают образование конгломератов наночастиц, не поддающихся разрушению методами физического воздействия, в частности ультразвука.

Для создания высокоэффективных люминофоров важными являются исследования поведения наночастиц, содержащих ионы-активаторы, в средах с разным показателем преломления, которые на сегодняшний день практически отсутствуют. В сфере изготовления высокоплотных керамик имеется небольшое количество работ, связанных с комплексным и

детальным изучением влияния условий синтеза и структуры исходных нанопорошков на свойства конечного продукта.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств нанопорошков алюмомагниевого шпинели и ванадата иттрия, в том числе легированных ионами европия, а также получение керамик на их основе и изучение их свойств.

Для достижения цели в процессе работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработана методика синтеза слабоагломерированных оксидных нанокристаллических порошков:
 - алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4);
 - алюмомагниевого шпинели, легированного ионами европия ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$);
 - ванадата иттрия, легированного ионами европия ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$);
2. Исследовано влияние условий синтеза (температуры, скорости и длительности термической обработки) на структуру и физико-химические свойства нанопорошков;
3. Проведено систематическое исследование характеристик люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$;
4. Получены образцы высокоплотных керамик на основе синтезированных нанопорошков АМШ и ванадата иттрия, изучена их структура и физико-химические свойства.

Научная новизна

1. Разработана и экспериментально реализована методика синтеза слабоагломерированных нанокристаллических порошков MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, основанная на методе Печини, с применением дополнительной термообработки в расплаве инертной солевой матрицы. По разработанной методике получены устойчивые коллоидные водные и спиртовые растворы люминесцентных наночастиц.
2. Проведено комплексное исследование структурных, морфологических и люминесцентных свойств наночастиц и нанопорошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ в зависимости от условий их синтеза и концентрации европия в них.
3. Показано, что предел растворимости ионов европия Eu^{3+} в нанокристаллах MgAl_2O_4 зависит от температуры прокаливания и способа возбуждения образцов и меняется от 1 до 20 мол.%. При введении европия в состав алюмомагниевого шпинели происходит сжатие кристаллической структуры и ее разупорядочение.
4. Установлена эмпирическая связь характеристик люминесценции ионов европия с показателем преломления среды, в которую помещены наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.
5. Установлено влияние структуры и условий синтеза исходных нанопорошков на свойства оптически прозрачной керамики АМШ.

Практическая значимость

1. Разработанная методика синтеза люминесцентных нанопорошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ позволяет использовать их в качестве скрытых и биомедицинских меток, а также люминофоров и нанотермометров.
2. Разработанная методика синтеза нанопорошков MgAl_2O_4 позволяет использовать их для получения высокоплотной оптической керамики, прозрачной в видимой и ИК областях спектра, для применения в качестве входных окон оптико-электронных систем, обтекателей, оптической брони и защитных стекол в электронных приборах.
3. Получены образцы высокоплотных керамик (оптической и люминесцентной) на основе синтезированных нанопорошков MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Положения, выносимые на защиту

1. Снижение степени агломерации нанопорошков вплоть до получения изолированных наночастиц АМШ и ванадата иттрия при их синтезе методом Печини достигается дополнительной термической обработкой аморфных порошков в инертной солевой матрице. Уменьшение температуры прокаливания геля приводит к образованию наночастиц с минимальной агломерацией, позволяющей получать изолированные наночастицы.
2. С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} в нанокристаллических порошках MgAl_2O_4 наблюдается искажение кристаллической структуры АМШ (постоянная элементарной ячейки кристаллической структуры уменьшается). Интенсивность люминесценции сначала возрастает при увеличении количества ионов Eu^{3+} , но достигнув определенного их значения, начинает уменьшаться. Концентрация Eu^{3+} , при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, зависит от способа возбуждения образцов.
3. Растворимость ионов европия Eu^{3+} в матрице MgAl_2O_4 уменьшается с ростом температуры прокаливания порошков в солевой матрице. В кристаллической структуре АМШ ионы европия замещают преимущественно ионы магния.
4. Люминесцентные свойства наночастиц АМШ и ванадата иттрия, легированных ионами европия, зависят от их окружения. С увеличением показателя преломления среды, окружающей наночастицу, время жизни возбужденного состояния уменьшается.
5. Оптимальными условиями синтеза порошков для получения высокоплотной нанокерамики АМШ, прозрачной в видимой и ИК областях спектра, являются «быстрый нагрев» до температуры 1100 °С с выдержкой 4 часа.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов и выводов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается комплексным использованием современных

приборов и методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных результатов с известными литературными данными, а также апробацией их в практической деятельности.

Апробация работы

Основные результаты по теме диссертационного исследования докладывались на XL, XLI, XLII Научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбГПУ» (г. Санкт-Петербург, 2011, 2012, 2013 г.); Шестом, Седьмом, Восьмом, Девятом Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (г. Санкт-Петербург, 2012, 2013, 2014, 2015 г.); II и III Конференции молодых ученых и специалистов «Будущее оптики – 2013» и «Будущее оптики – 2015» (г. Санкт-Петербург, 2013 и 2015 г.); VII и VIII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2013» и «Менделеев – 2014» (г. Санкт-Петербург, 2013 и 2014 г.); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2014 и 2016 г.); XI и XII Международной конференции «Прикладная оптика» (г. Санкт-Петербург, 2014 и 2016 г.); IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev – 2015» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); XV Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2015 г.); XIV Международной научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты» (г. Ялта, 2015 г.); XII и XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (г. Москва, 2015 и 2016 г.); XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов» (г. Звенигород, 2015 г.); V International Scientific Conference «STRANN-2016»; XXI международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск, 2016 г.); 15-ой международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, 2016 г.); семинаре «Конструкции из полимерных композиционных материалов. Перспективы развития» (г. Москва, 2016 г.).

Результаты настоящей диссертационной работы получены при выполнении следующих научно-исследовательских работ и программ:

- государственного контракта № 14.604.21.0078 «Разработка метода синтеза наноразмерных ассоциированных гибридов для создания люминесцентных маркеров медико-биологического применения» (Шифр «2014-14-576-0055-016» 2014 – 2016 гг. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (автор являлся исполнителем проекта);

•договора № 7013ГУ/2015 от 03.08.2015 «Разработка технологии получения оптической керамики для производства искусственных драгоценных камней» в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (УМНИК) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (автор являлся руководителем проекта).

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 9 статей в научных журналах из перечня ВАК, индексируемых РИНЦ, Scopus и Web of Science, и 20 тезисов докладов, получен патент РФ.

Личный вклад автора

Автору диссертационной работы принадлежит решающая роль в выборе исследуемых объектов, постановке цели и задач исследования, разработке методик синтеза, проведении экспериментов, получении и интерпретации результатов. Большая часть исследований проводилась лично автором, остальная – при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы (108 наименований). Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 16 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** содержится обзор литературных источников по теме диссертационной работы. В нем рассмотрены кристаллическая структура, свойства и применение ванадата иттрия и алюмомагниево-шпинели, особенности люминесценции ионов трехвалентного европия в указанных матрицах. Дана характеристика основных методов синтеза нанокристаллических порошков $YVO_4: Eu^{3+}$ и $MgAl_2O_4/MgAl_2O_4: Eu^{3+}$, отмечены преимущества и недостатки каждого из них.

Было сделано заключение, что в имеющихся литературных данных приведены разрозненные и несистематизированные сведения о синтезе и люминесцентных свойствах нанокристаллических порошков и наночастиц ванадата иттрия и алюмомагниево-шпинели, легированных европием. В частности, к моменту настоящего исследования не были известны растворимость европия в наночастицах, структурное положение ионов европия в кристаллической матрице, влияние окружения наночастиц на

люминесцентные характеристики. Исследование возможных направлений перспективных методов синтеза нанокристаллических порошков YVO_4 и $MgAl_2O_4$ выявило, что наиболее часто применяют методы «мягкой химии», благодаря возможности получения порошков, состоящих из монодисперсных наночастиц. В связи с этим за основу разрабатываемых методик синтеза были выбраны метод Печини и метод гидролиза двойного изопропилата $Mg-Al$.

В главе 2 представлены используемые в работе методики синтеза образцов (нанокристаллических порошков, коллоидных растворов наночастиц, керамик), а также кратко описаны методы исследования их свойств.

Особое внимание уделяется разработанной автором методике синтеза слабоагломерированных нанокристаллических порошков ванадата иттрия и АМШ, основанной на методе Печини, но с применением дополнительной термической обработки в расплаве инертной солевой матрицы (хлорида калия). Порошки, синтезируемые стандартным методом Печини, в большинстве случаев остаются сильноагломерированными. Идея разрабатываемой методики синтеза нанокристаллических порошков, обладающих слабой агломерацией, заключалась в применении двухэтапной термической обработки. Первый этап – прокаливание геля при минимальной температуре, необходимой для выгорания органических компонентов и формирования рентгеноаморфных частиц порошка; второй этап – прокаливание образца в расплаве инертной матрицы (солевом расплаве) при температуре, достаточной для образования кристаллической структуры образца. Предполагалось, а позже было экспериментально установлено, что расплав солевой матрицы будет препятствовать контактам между отдельными частицами синтезируемого вещества подобно полимерному гелю, что в итоге позволит избежать образования крупных жестких агломератов и ослабить или полностью предотвратить процессы сильной агломерации и спекания наночастиц. Были сформулированы требования, предъявляемые применяемой соли, на основании которых был выбран хлорид калия. Для подтверждения химической инертности его расплава к используемым оксидам были проведены необходимые термодинамические расчеты при помощи специализированного программного комплекса F*A*S*T (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics).

Для синтеза порошков АМШ применялся еще метод гидролиза двойного изопропилата $Mg-Al$, при котором использовался коммерческий порошок смеси гидроксидов $Mg-Al$ (ООО «НН Оптика», г. Нижний Новгород) в качестве исходного реактива. Для получения конечного продукта – нанокристаллических порошков смесь гидроксидов подвергали термической обработке при варьировании температуры, скорости, длительности отжига.

Керамические образцы получали методом горячего одноосного прессования в специализированной установке при следующих параметрах: прикладываемое давление – 35 МПа; температура и время выдержки –

1550 °С 1 час. Порошки предварительно смешивали с LiF (1 масс.%). Использовалась графитовая пресс-форма (графит марки МПГ). В результате были изготовлены поликристаллические диски диаметром 16 и 36 мм и толщиной до 2 мм.

Для исследования свойств полученных нанопорошков, наночастиц и керамик применяли следующие методы: термогравиметрический анализ (ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), люминесцентную спектроскопию, метод лазерной дифракции, адсорбционное исследование удельной поверхности по теории БЭТ, оптическую спектроскопию, методику измерения плотности гидростатическим взвешиванием, методику измерения микротвердости по Виккерсу.

В главе 3 представлены результаты исследования физико-химических свойств нанокристаллических порошков ванадата иттрия, легированного ионами трехвалентного европия (YVO_4 : 5 мол.% Eu^{3+}). Оптимальная концентрация европия (5 мол.%) была выбрана в соответствии с анализом литературных источников. Расчеты проводились исходя из того, что ионы европия занимают позиции ионов иттрия в структуре ванадата: $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $x=0.05$, где x – стехиометрический коэффициент. Рассмотрено влияние условий синтеза (температуры первичного и вторичного прокаливания, длительности отжига) на средний размер, морфологию поверхности, структуру и люминесцентные характеристики синтезированных наночастиц.

На основании анализа микроснимков, полученных с помощью СЭМ, установлено, что уменьшение температуры первого этапа термической обработки геля способствует снижению степени агломерации порошков YVO_4 : Eu^{3+} .

С помощью ТГА определена минимальная температура первичного прокаливания, которая составила 500 °С.

Повышение температуры вторичного прокаливания T_2 приводит к увеличению размеров частиц и их спеканию. При температурах 850, 900, 950 °С частицы еще сохраняют свою индивидуальность и при необходимости могут быть изолированы друг от друга, а при температурах 1000 и 1050 °С частицы сильно спекаются и границы между ними практически отсутствуют (рис. 1).

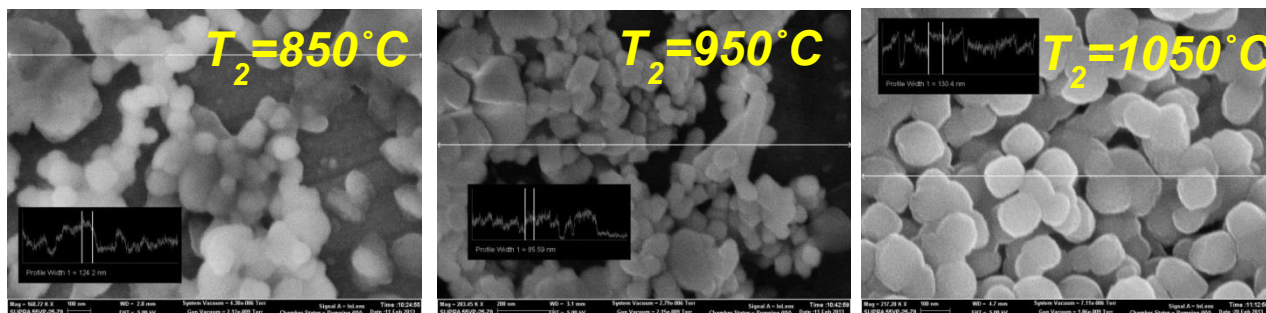


Рис. 1. Микрофотографии образцов YVO_4 : Eu^{3+} , синтезированных при различной T_2 ($T_1=500$ °С 1 час).

Методом РФА определено во всех случаях образование одной кристаллической фазы – YVO_4 (I4₁/amd).

Для изучения характеристик люминесценции нанопорошков ванадата иттрия, легированного европием, были прописаны спектры возбуждения и люминесценции (рис. 2).

Спектры возбуждения образцов $YVO_4: Eu^{3+}$ (рис. 2а) состоят из широкой полосы с максимумом в области 300 нм и нескольких характерных линий в более длинноволновой области. Наблюдаемая широкая полоса связана с переносом заряда от лигандов кислорода к центральному атому ванадия внутри иона VO_4^{3-} . Эта полоса может быть также связана с переносом заряда (СТ) между ионами Eu^{3+} и O^{2-} , при котором электрон переходит с орбитали O^{2-} ($2p^6$) на свободную орбиталь $4f^6$ ионов Eu^{3+} .

Анализ спектров люминесценции (рис. 2б) выявил, что повышение температуры отжига приводит к росту интенсивности люминесценции.

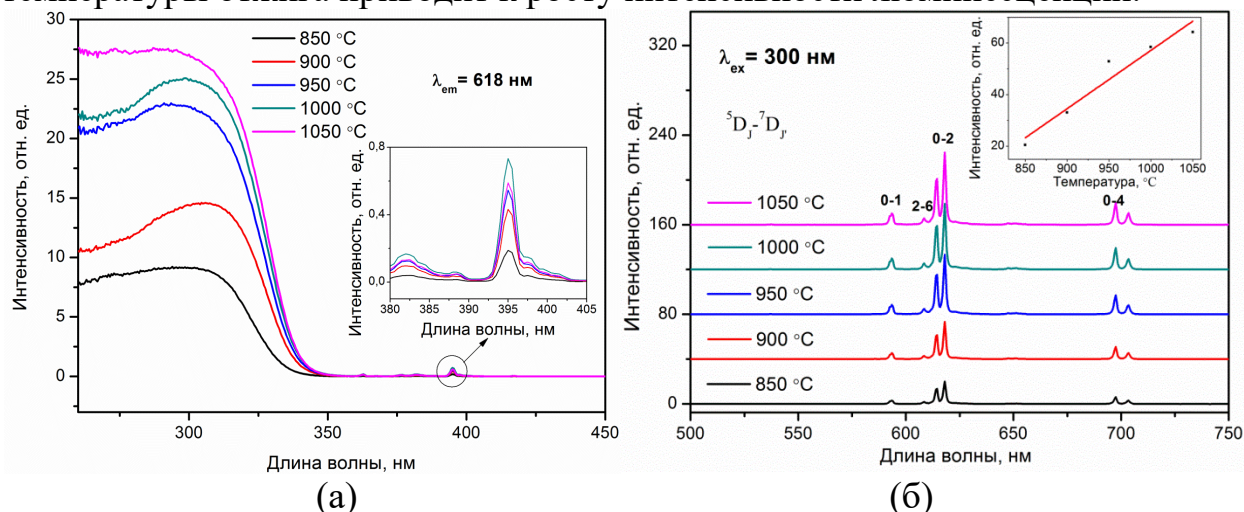


Рис. 2. – Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) порошков $YVO_4: Eu^{3+}$, синтезированных при различной T_2 ($T_1=500\text{ °C}$ 1 час).

Изучение кинетики затухания люминесценции порошков $YVO_4: Eu^{3+}$, синтезированных при различной T_2 , показало, что увеличение температуры отжига приводит и к увеличению времени жизни возбужденного состояния ионов Eu^{3+} в матрице YVO_4 . Кривые затухания люминесценции описываются в данном случае одноэкспоненциальной зависимостью:

$$I = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где τ – наблюдаемое время жизни уровня 5D_0 .

Исходя из установленного влияния условий синтеза порошков на их средний размер, морфологию поверхности, фазовый состав и люминесцентные свойства, были определены оптимальные условия их получения: $T_1 = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 час, $T_2 = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.5 часа. При соответствующих условиях синтезированы

слабоагломерированные нанокристаллические порошки, из которых приготовлены коллоидные растворы наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, обладающие высокой интенсивностью люминесценции в красной области спектра (рис. 3).

В главе 4 представлены результаты исследования физико-химических свойств нанопорошков АМШ, легированной ионами трехвалентного европия. К моменту настоящего диссертационного исследования, в существующих работах по данной теме отсутствовали сведения об оптимальных концентрациях ионов европия в матрице MgAl_2O_4 , не был изучен механизм концентрационного тушения, а также не были точно определены позиции, занимаемые ионами Eu^{3+} . На основании анализа литературы предполагалось, что большая часть Eu^{3+} встает на места катионов Mg^{2+} из-за близости значений их ионных радиусов.

Была синтезирована серия образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $0.01 < x < 0.4$ где x – стехиометрический коэффициент. Установлено, что структура и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ зависят от концентрации ионов европия в них. С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} наблюдается сжатие кристаллической структуры АМШ (постоянная элементарной ячейки кристаллической структуры уменьшается) и ее разупорядочение (таблица 1).

Таблица 1. Значения постоянной (a), объема (V) элементарной ячейки и размеров ОКР (d) для нанопорошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, рассчитанные в программе Bruker TOPAS 4.2 методом Ритвельда

Концентрация Eu^{3+} , мол. %	a, Å	V, Å ³	Размер ОКР (кристаллитов) d, нм
1	8.0924	529.95	10.6
2	8.0892	529.32	9.4
5	8.0851	528.51	9.9
8	8.0773	526.99	8.1
10	8.0709	525.73	6.7
15	8.0627	524.10	5.6
20	8.0590	524.28	5.4



Рис. 3. Фотографии коллоидного раствора наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5 мол.%) при дневном свете (а) и подсветке УФ излучением (б)

Часть ионов Eu^{3+} , вероятно, вытесняется на поверхность шпинели, а оставшаяся часть для того, чтобы полностью встроиться в структуру, сильно сжимает ее, в результате чего и происходит уменьшение параметров a и d . Сжатие структуры, вероятно, обусловлено стремлением ионов европия получить окружение с характерным для него высоким координационным числом.

На дифрактограммах обнаружено уменьшение интенсивности дифракционных линий и их уширение с ростом концентрации Eu^{3+} . Анализируя полуширины линий и положения углов дифракции, был сделан вывод, что уширение соответствующих дифракционных полос обусловлено малым размером ОКР в образцах.

С помощью РФА продемонстрировано, что ионы европия полностью растворяются в структуре АМШ вплоть до концентрации 20 мол.%. Начиная с 30 мол.%, начинают появляться посторонние фазы. Под **растворимостью** ионов в данном случае следует понимать предельную концентрацию Eu^{3+} , выше которой образуются сторонние фазы, помимо основной – MgAl_2O_4 .

Показано, что растворимость ионов Eu^{3+} зависит не только от их концентрации, но и от температуры синтеза порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$. В образцах $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (10 мол.%) при температурах 950 °C и выше образуется фаза EuAlO_3 (рис. 4).

Таким образом, растворимость ионов трехвалентного европия в матрице АМШ зависит от температуры отжига порошков, уменьшаясь с ростом температуры спекания. Эта тенденция противоречит большинству случаев роста растворимости примесей в макрокристаллах с увеличением температуры и является, по-видимому, отличительным свойством наночастиц и нанокристаллических материалов.

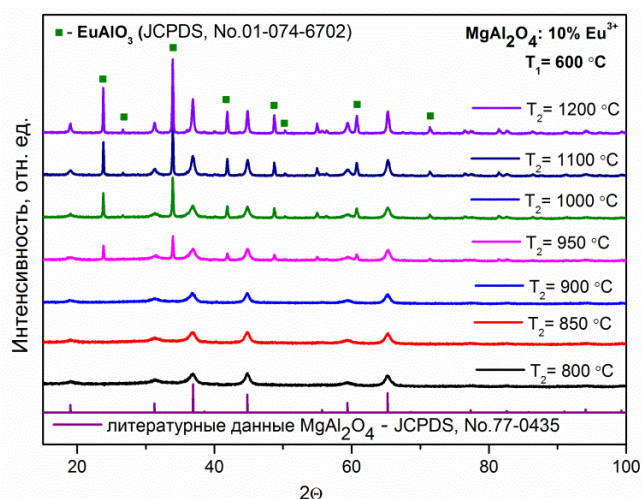


Рис. 4. Дифрактограммы порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (10 мол.%), полученных при различной температуре вторичного прокаливания T_2

Установлено, что интенсивность люминесценции сначала возрастает при увеличении количества ионов Eu^{3+} , но достигнув определенного их значения, начинает уменьшаться, причем оптимальные концентрации Eu^{3+} зависят еще и от способа возбуждения образцов. Для исследования концентрационной зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ использовался самый интенсивный переход: $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (вынужденный электрический дипольный переход). В качестве возбуждающего излучения применялись две длины

волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм и $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм, а интенсивность люминесценции регистрировалась в обоих случаях на длине волны $\lambda_{\text{em}}=613$ нм (переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$). Результаты измерений представлены на рис. 5.

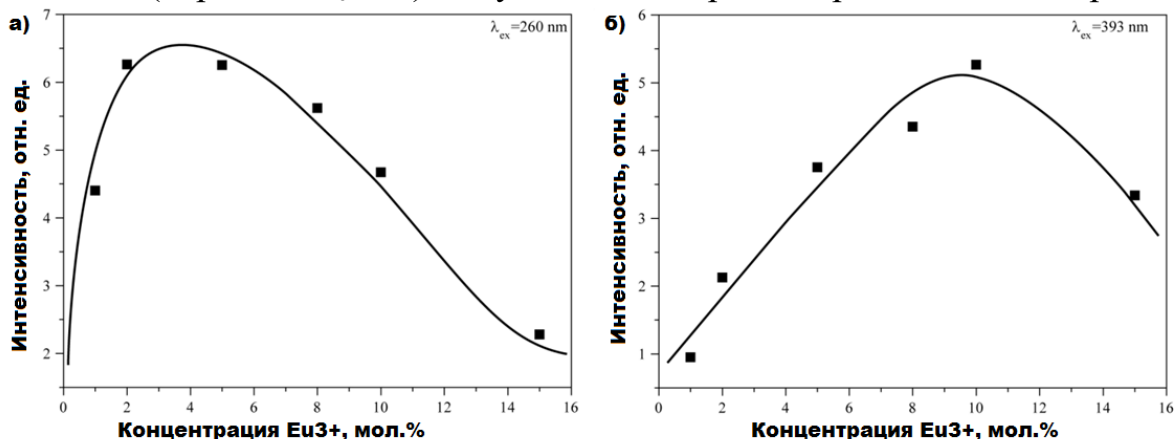


Рис. 5. Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции нанопорошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ при длинах волн возбуждения а) $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм, б) $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм

Меньшее значение оптимальной концентрации ионов Eu^{3+} при возбуждении нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ излучением с длиной волны 260 нм (способ возбуждения матрицы) по сравнению со вторым способом (с длиной волны 393 нм; способ возбуждения через ионы европия) объясняется существованием процессов обратной передачи энергии $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, приводящим к тому, что интенсивность люминесценции начинает уменьшаться при более низких концентрациях легирования.

Для установления взаимосвязи свойств нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ с условиями их синтеза и определения их оптимальных значений было исследовано влияние температуры первичного и вторичного прокаливания (T_1 и T_2), а также длительности отжига на размер частиц, морфологию поверхности и люминесцентные свойства образцов.

С помощью ТГА, как и ранее для нанопорошков $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, определена минимальная T_1 , при которой органические составляющие полимерного геля полностью выгорают, равная 600 °С. Анализ дифрактограмм образцов $\text{MgAl}_2\text{O}_4: 2$ мол.% Eu^{3+} свидетельствует о том, что все дифракционные пики порошков соотносятся с пиками стандартной шпинели MgAl_2O_4 из библиотеки рентгеновских данных (ГЦК, Fd-3m пространственная группа, JCPDS No.77-0435). Посторонних кристаллических фаз обнаружено не было. При этом с ростом температуры вторичного прокаливания интенсивность дифракционных линий увеличивается, и они становятся более узкими, что указывает на формирование более совершенной кристаллической структуры образцов.

В таблице 2 приведены постоянная, объем элементарной ячейки и размеры ОКР (кристаллитов), рассчитанные с помощью программы Bruker TOPAS 4.2 при полнопрофильном уточнении методом Ритвельда. Значения параметров a и V незначительно изменяются при повышении температуры

вторичного прокаливания, за исключением размеров ОКР, которые стремительно увеличиваются, а при переходе от $T_2=1100$ °С к $T_2=1200$ °С различаются в два раза. Наблюдаемый значительный рост ОКР можно объяснить структурными изменениями в образцах в области 2/3 от температуры плавления $MgAl_2O_4$, т.е. как раз при $T_2=1100-1200$ °С. Данная температурная область соответствует переходу АМШ в упорядоченное равновесное состояние, при котором ее кристаллическая структура становится более совершенной.

Таблица 2. Значения постоянной (a), объема (V) элементарной ячейки и размеров ОКР (d) для нанопорошков $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$, рассчитанные в программе Bruker TOPAS 4.2 методом Ритвельда

Температура вторичного прокаливания T_2 , °С	a, Å	V, Å ³	Размер ОКР (кристаллитов) d, нм
Монокристалл	8.0806	527.63	–
800	8.0870	528.88	10.6
850	8.09584	530.62	11.3
900	8.09680	530.81	13.4
950	8.09659	530.77	15.4
1000	8.09850	531.15	17.1
1100	8.09437	530.33	23.0
1200	8.09009	529.49	46.7

С помощью СЭМ и метода лазерной дифракции исследовано влияние температуры синтеза на морфологию поверхности и средний размер частиц образцов $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$. Установлено, что повышение температуры вторичного прокаливания приводит к укрупнению частиц и усиливает процессы агломерации. Средний размер частиц меняется от 50 до 70 нм при изменении T_2 от 850 до 1200 °С. Размеры частиц на снимках СЭМ находятся в хорошем согласии с данными распределения частиц по размерам, полученных методом лазерной дифракции. Также определено, что длительность отжига порошков существенным образом не влияет на размер, структуру и морфологию поверхности нанокристаллических порошков АМШ, легированной европием.

На рис. 6а представлены спектры возбуждения нанокристаллических порошков $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$ (2 мол.%), синтезированных при различной температуре вторичного прокаливания в спектральном диапазоне 260-590 нм ($\lambda_{em} = 615$ нм). Полученные спектры состоят из широкой и интенсивной полосы в УФ области и нескольких узких линий в видимой области спектра. Широкая полоса может быть отнесена к переходу с переносом заряда (СТ) между ионами O^{2-} и Eu^{3+} . Длинноволновые пики соответствуют внутриконфигурационным 4f-4f переходам ионов европия. Наиболее интенсивным из них является переход ${}^7F_0-{}^5L_6$ (393 нм). Другие наблюдаемые

полосы люминесценции обусловлены следующими переходами: ${}^7F_0-{}^5D_4$ (361 нм), ${}^7F_0-{}^5L_7$ (376 и 379.5 нм), ${}^7F_0-{}^5D_3$ (413 нм), ${}^7F_0-{}^5D_2$ (464 нм) и ${}^7F_0-{}^5D_1$ (525 и 535.5 нм). Интенсивность перехода ${}^7F_0-{}^5L_6$ имеет линейную зависимость положения максимума от температуры вторичного прокаливания, что продемонстрировано на вставке рис. 6а. Изменение спектрального положения линии может быть объяснено изменением силы кристаллического поля лигандов при повышении степени совершенства кристаллической структуры.

Спектры люминесценции нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%), синтезированных при различной температуре вторичного прокаливания, приведены на рис. 6б. Измерения проводились в спектральном диапазоне 500-750 нм при длинах волн возбуждения 260 нм и 393 нм. Наблюдаемые полосы относятся к характерным переходам из возбужденного 5D_0 в 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4$) состояния ионов Eu^{3+} . Из-за отсутствия инверсионной симметрии центров люминесценции вынужденные электрические дипольные переходы ${}^5D_0-{}^7F_2$ (615 нм) и ${}^5D_0-{}^7F_4$ (702.6 нм) интенсивнее магнитного дипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ (591.4 нм). Полосы излучения при длинах волн 577.8 и 653 нм могут быть отнесены к переходу из уровня 5D_0 на 7F_0 и 7F_3 соответственно. Следует отметить, что наблюдаемые полосы люминесценции достаточно широки по сравнению с соответствующими линиями в матрицах алюмоиттриевого граната и ванадата иттрия, легированных ионами трехвалентного европия. Уширение полос люминесценции в шпинели обусловлено расположением ионов европия в позициях с разной кристаллографической симметрией, что является типичным для неупорядоченных систем.

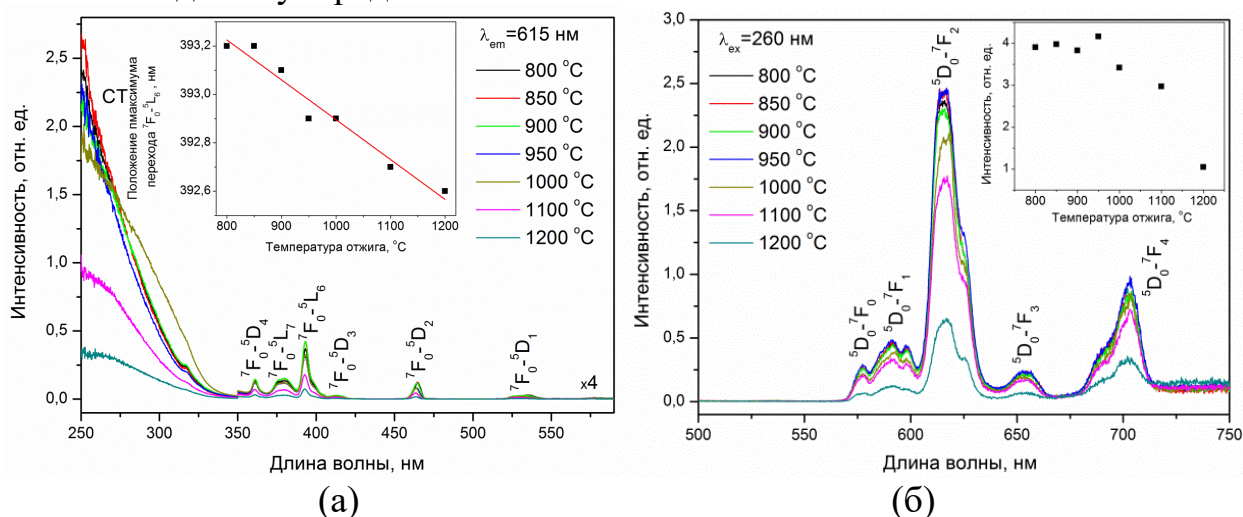


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) образцов $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%), полученных при разной температуре вторичного прокаливания T_2

На вставке рис. 6б представлены зависимости интегральных интенсивностей наиболее интенсивного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ от температуры вторичного прокаливания. Как можно видеть, увеличение температуры

отжига приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Такое изменение находится в противоречии с обычно сообщаемыми данными для наноматериалов, легированных РЗИ. Хорошо известно, что повышение температуры прокаливания приводит к образованию более совершенной кристаллической структуры наночастиц и к уменьшению числа OH^- групп, которые являются сильными тушителями люминесценции. Более правильная кристаллическая структура шпинели затрудняет внедрение ионов Eu^{3+} из-за значительных различий между ионными радиусами катионов Mg^{2+} , Al^{3+} и Eu^{3+} . Таким образом, формирование более совершенно кристаллической структуры приводит к снижению интенсивности люминесценции в образцах $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что взаимосвязь интенсивности люминесценции с температурой отжига определяется двумя разнонаправленными факторами (степенью совершенства кристаллической структуры и OH^- группами), но в данном случае кристаллическая структура оказывает более сильное влияние по сравнению с OH^- группами.

Для образцов $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) была также исследована кинетика затухания люминесценции и определены времена жизни возбужденного состояния ионов европия τ в зависимости от температуры вторичного прокаливания T_2 . Интенсивность люминесценции измерялась на длине волны $\lambda_{\text{em}}=615$ нм (переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$) при использовании в качестве возбуждающего излучения длины волны $\lambda_{\text{ex}}=393$ нм. Кривые затухания люминесценции могут быть аппроксимированы двухэкспоненциальной зависимостью:

$$I = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (2)$$

где τ_1 и τ_2 – наблюдаемые времена жизни уровня $^5\text{D}_0$. Наличие двух компонент и двухэкспоненциальной зависимости кривых затухания связано с различными позициями, которые занимают ионы Eu^{3+} в структуре АМШ и которые отличаются между собой кристаллографической симметрией. Более длительное время жизни возбужденного состояния можно отнести к более симметричной позиции, где $4f-4f$ переход является запрещенным согласно правилам отбора, в то время как более короткое время связано с несимметричной позицией ионов европия, где запрет частично снимается. Таким образом, люминесценция с временем жизни $\tau_1 \approx 1.7$ мс обусловлена ионами Eu^{3+} , занимающими тетраэдрические позиции катионов Mg^{2+} без центра инверсии, в то время как люминесценция с $\tau_2 \approx 0.4$ мс связана с ионами Eu^{3+} , занимающими октаэдрические позиции катионов Al^{3+} с инверсионной симметрией. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Усредненное время жизни возбужденного состояния практически не меняется ($\tau \approx 1.35$ мс) вплоть до $T_2=1100$ °С, а затем наблюдается его резкое снижение до $\tau \approx 0.6$ мс.

Таким образом, в главе 4 продемонстрировано, что разработанная методика синтеза с использованием дополнительной термической обработки в солевом расплаве хлорида калия позволяет получать порошки со слабой агломерацией.

Определены оптимальные условия синтеза слабоагломерированных нанокристаллических порошков $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%), обладающих высокой интенсивностью люминесценции в красной области спектра: $T_1 = 600^\circ\text{C}$ 1.5 часа, $T_2 = 850^\circ\text{C}$ 2 часа (рис. 7).

В главе 5 приводятся результаты исследования влияния окружающей наночастицы ванадата иттрия и АМШ, легированных ионами европия, среды на их люминесцентные свойства. Образцы нанокристаллических порошков $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (5 мол.%) и $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%), синтезированных при оптимальных условиях, делили на 4 равные части и поместили в среды, отличающиеся показателем преломления: воздух ($n=1$), воду ($n=1.33$), изопропиловый спирт ($n=1.38$), халькогенидное стекло $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$ ($n=2.39$). Затем для каждого образца были измерены спектры возбуждения и люминесценции, а также измерено время жизни возбужденного состояния.

Установлено, что время жизни возбужденного состояния ионов Eu^{3+} уменьшается при увеличении показателя преломления окружающей среды. Экспериментальная зависимость находится в хорошем соответствии с теорией. Полученные результаты являются принципиально новыми для исследуемых матриц и ранее в литературе не отмечены. Они могут быть полезными как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений.

В главе 6 представлены результаты, связанные с получением образцов высокоплотных керамик $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ и исследованием их свойств. Для керамики АМШ сравниваются два метода синтеза исходных порошков. Установлено, что для получения прозрачной керамики наиболее предпочтительным является метод гидролиза двойного изопропилата Mg-Al.

Проведено исследование влияния условий синтеза (температуры, длительности, скорости нагрева смеси гидроксидов Mg-Al) на пропускание керамических образцов. Определены оптимальные условия синтеза исходных порошков в данном методе: $T = 1100^\circ\text{C}$, 4 часа, режим нагрева – «быстрый». «Быстрый нагрев» в данном случае – режим термической обработки, при котором смесь гидроксидов помещали в уже нагретую до требуемой

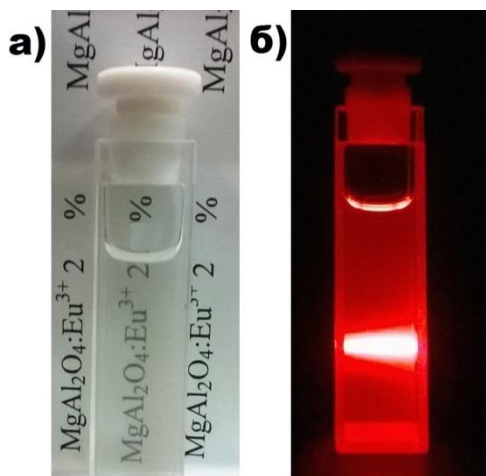


Рис. 7. Фотографии коллоидного раствора наночастиц $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) при дневном свете (а) и подсветке УФ излучением (б)

температуры печь. «Медленный нагрев» – режим термической обработки, при котором нагрев смеси гидроксидов осуществлялся от комнатной до заданной температуры со скоростью 5 °/мин. При оптимальных условиях синтеза нанокристаллических порошков $MgAl_2O_4$ получены образцы керамики, с микротвердостью, равной 15.8 ± 0.6 ГПа (рис. 8). Их плотность соответствует плотности монокристалла с точностью до погрешности измерения.

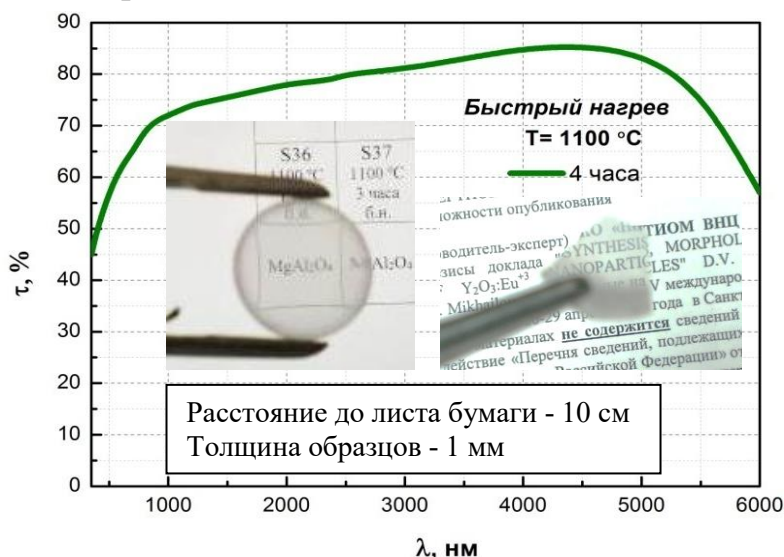


Рис. 8. Спектр пропускания и фотографии керамических образцов АМШ, полученных из порошков, синтезированных при оптимальных условиях

Для керамических образцов $YVO_4: Eu^{3+}$ исследовано влияние добавки LiF на их микроструктуру и люминесцентные свойства. Продemonстрировано, что использование порошка LiF (2 масс.%) способствует увеличению интенсивности люминесценции керамики $YVO_4: Eu^{3+}$ почти в два раза. Вместе с тем, времена жизни возбужденного состояния в керамических образцах $YVO_4: Eu^{3+}$ с добавкой LiF и без нее остаются без изменений. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными.

ВЫВОДЫ

1. Дополнительная термическая обработка в инертной солевой матрице способствует ослаблению агломерации нанопорошков АМШ и ванадата иттрия при их синтезе методом Печини. Применительно к модификации метода Печини уменьшение температуры прокаливания геля приводит к образованию наночастиц с минимальной агломерацией.
2. Структура и люминесцентные свойства нанопорошков $MgAl_2O_4: Eu^{3+}$ зависят от концентрации ионов европия. С увеличением концентрации ионов Eu^{3+} наблюдается искажение кристаллической структуры АМШ и уменьшение размера элементарной ячейки кристаллической структуры. Интенсивность люминесценции сначала возрастает при увеличении количества ионов Eu^{3+} , но достигнув определенного их значения, начинает уменьшаться, причем оптимальные концентрации Eu^{3+} зависят от способа возбуждения образцов.

3. Растворимость ионов европия Eu^{3+} в матрице АМШ уменьшается от 20 до 2 мол.% с ростом температуры прокаливания порошков в солевой матрице от 900 до 1200°C.
4. Люминесцентные свойства нанопорошков АМШ и ванадата иттрия, легированных ионами европия, зависят от их окружения. При введении частиц $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ в среды с разным показателем преломления изменяется время жизни возбужденного состояния Eu^{3+} , а именно с увеличением показателя преломления время жизни возбужденного состояния уменьшается.
5. Определены оптимальные условия подготовки нанопорошков АМШ, ванадата иттрия для получения высокоплотной нанокерамики. В случае нанокристаллических порошков АМШ оптимальными условиями их синтеза методом гидролиза двойного изопропилата Mg-Al являются $T = 1100^\circ\text{C}$, 4 часа, режим нагрева – быстрый. В случае нанокристаллических порошков ванадата иттрия, легированного ионами Eu^{3+} , оптимальные условия их синтеза модифицированным методом Печини составляют $T_1 = 500^\circ\text{C}$ 1 час, $T_2 = 950^\circ\text{C}$ 1.5 часа.

Основные публикации:

1. Tolstikova D.V., **Gol'eva E.V.**, Lebanin V.S., Mikhailov M.D., Dunaev A.A., Vetrov V.N., Ignatenkov B.A. Synthesis and study of nanocrystalline powders for an optical ceramic composed of magnesium aluminate spinel // Journal of Optical Technology, 81(12), (2014), 754-757. (IF=0.505).
2. **Golyeva E.V.**, Tolstikova D.V., Kolesnikov I.E., Mikhailov M.D. Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanopowders // Journal of Rare Earths, 33(2), (2015), 129-134. (IF=2.188).
3. Mamonova D.V., Kolesnikov I.E., **Golyeva E.V.**, Mikhailov M.D., Pulkin S.A., Smirnov, V.M. Synthesis and study of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles // Nanotechnologies in Russia, 10(9-10), (2015), 701-705. (IF=0.63).
4. Kolesnikov I.E., **Golyeva E.V.**, Kurochkin A.V., Mikhailov M.D. Structural and luminescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanopowders // Journal of Alloys and Compounds, 654, (2016), 32-38. (IF=3.014).
5. **Gol'eva E.V.**, Mikhailov M.D., Dunaev A.A., Vetrov V.N., Ignatenkov B.A. How the synthesis conditions and structure of the starting nanocrystalline powders affect the optical properties of transparent ceramic MgAl_2O_4 // Journal of Optical Technology, 83(2), (2016). 127-131. (IF=0.505).
6. Kolesnikov I.E., **Golyeva E.V.**, Kurochkin M.A., Lähderanta E., Mikhailov M.D. Nd^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows // Sensors and Actuators B: Chemical, 235, (2016). 287-293. (IF=4.758).
7. **Golyeva E.V.**, Kolesnikov I.E., Mikhailov M.D., Sokolov I.A., Man'shina A.A. Nanopowders of aluminum-magnesium spinel doped with europium(3+) ions: synthesis by hydroxocarbonates coprecipitation and study of their physicochemical properties // Russian Journal of General Chemistry, 86(12), (2016), 2728-2729. (IF=0.481).
8. Kolesnikov I.E., **Golyeva E.V.**, Lähderanta E., Kurochkin A.V., Mikhailov M.D. Ratiometric thermal sensing based on Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research, 18(12), (2016), 354. (IF=2.101).
9. Kolesnikov I.E., **Golyeva E.V.**, Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Lähderanta E., Mikhailov M.D. Nd^{3+} single doped YVO_4 nanoparticles for sub-tissue heating and thermal sensing in the second biological window // Sensors and Actuators B: Chemical, 243, (2017). 338-345. (IF=4.758).
10. Патент РФ № 2015151531, 01.12.2015. Поликристаллический синтетический ювелирный материал (варианты) и способ его получения // Патент России № 2613520. 2017. Бюл. № 8. /Михайлов М.Д., Гольева Е.В., Мамонова Д.В.