

ФГБОУ ВО
«НИ МГУ им. Н. П. Огарева»

Институт физики и химии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Структура, фазовый состав и
спектрально-люминесцентные свойства
твёрдых растворов**



Автор:

Д. В. Мягков

Научный руководитель:

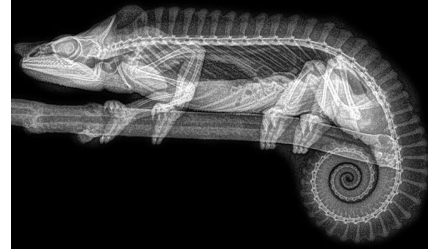
д-р физ.-мат. наук, проф. П. А. Рябочкина

Саранск, 2019 г.

АКТУАЛЬНОСТЬ



Люминесцентные лампы



Детектирование излучения



Применение в сфере безопасности



Применение в декоре

Цель:

исследование морфологии, фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) со структурой розиаита.

Задачи:

1. исследование морфологии порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) методами лазерного гранулометрического анализа и сканирующей электронной микроскопии;
2. исследование фазового состава порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) методом рентгеновской дифракции порошков, определение параметров кристаллической решетки этих порошков;
3. исследование спектрально-люминесцентных характеристик порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) методами оптической спектроскопии.

Концентрационный ряд $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$:

1. $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$,
2. $\text{La}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$,
3. $\text{La}_{0,93}\text{Nd}_{0,07}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$,
4. $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$,
5. $\text{La}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$.

Метод синтеза

Порошки $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) синтезированы методом соосаждения с последующим отжигом (650, 900, 1060 °C). Прекурсорами являлись $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GaCl_3 в виде 0,8367 М раствора в пентане, Sb_2O_3 , $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl и NH_4OH .

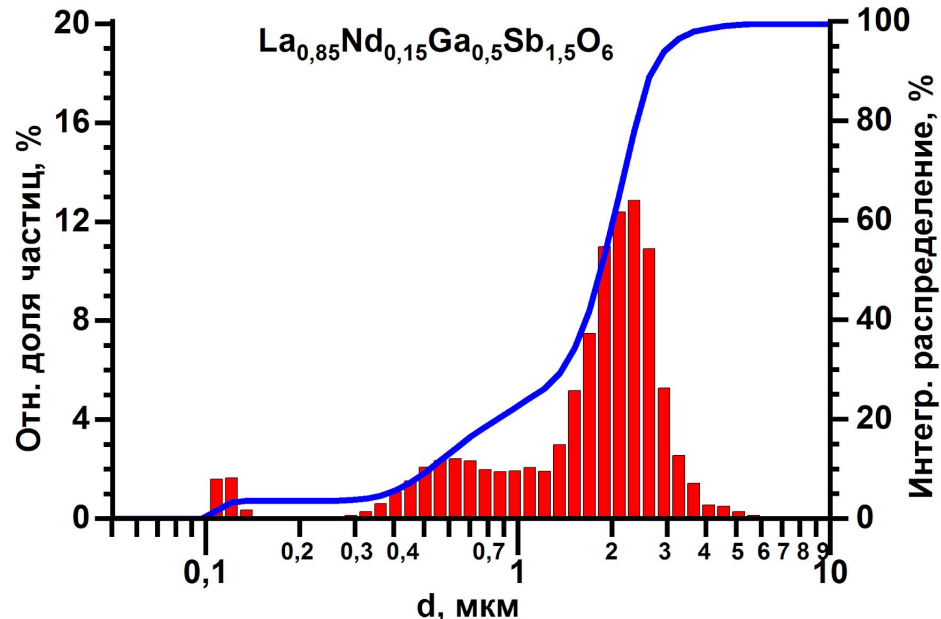
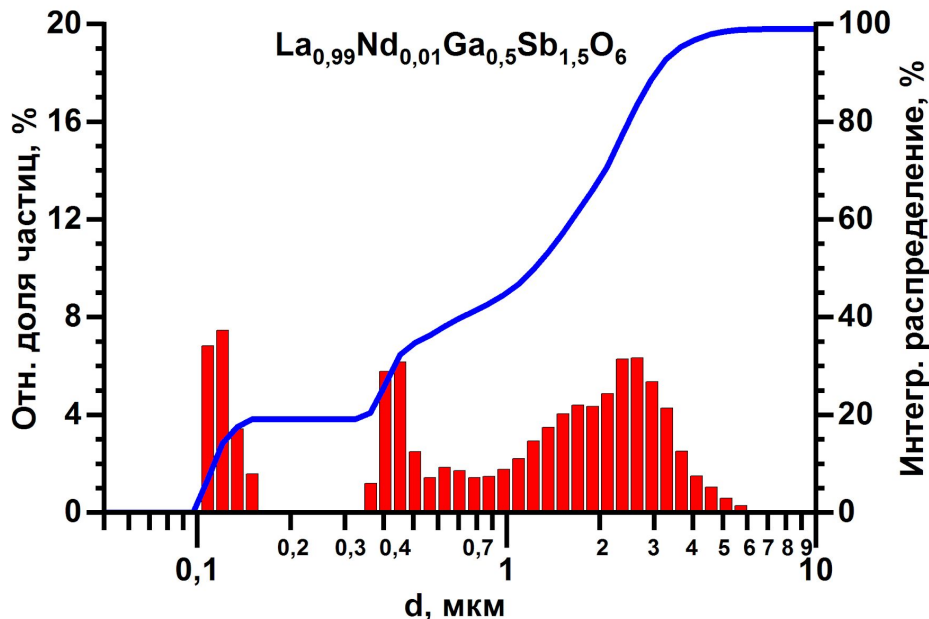
Исследуемые образцы получены в лаборатории химической синергетики ИОНХ РАН А. В. Егорышевой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- 1. Лазерный гранулометрический анализ**
(лазерный анализатор Shimadzu SALD-3110)
- 1. Сканирующая электронная микроскопия**
(сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000)
- 1. Рентгеновская порошковая дифрактометрия**
(рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean)
- 1. Оптическая спектроскопия**
(спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950,
установка на базе монохроматора МДР-23)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) ПО РАЗМЕРАМ

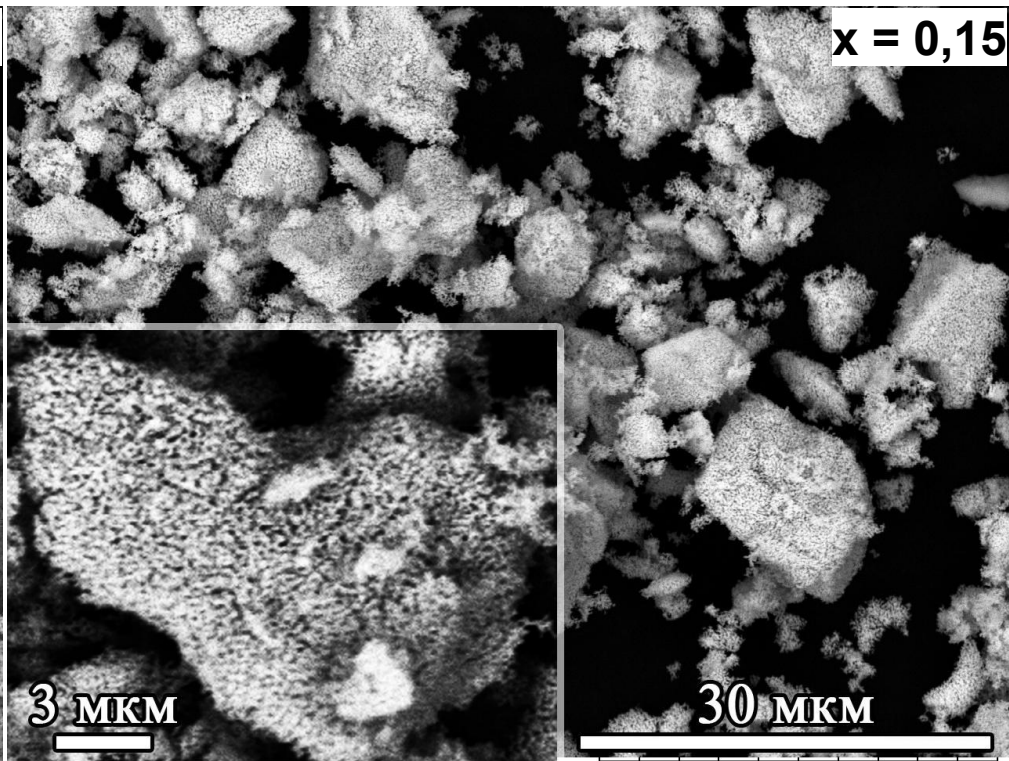
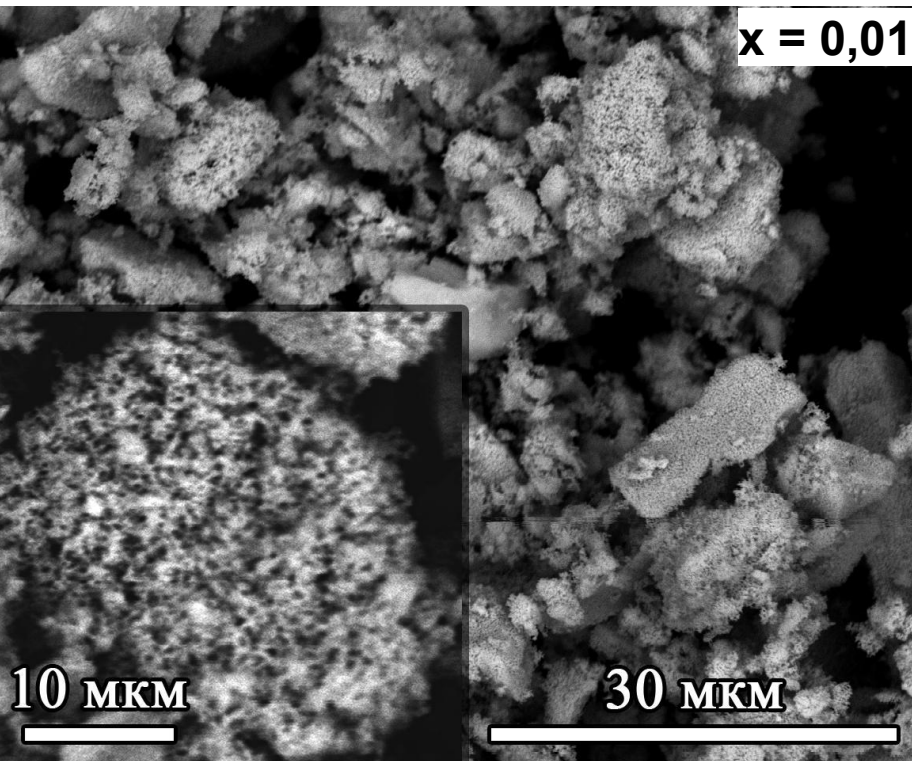
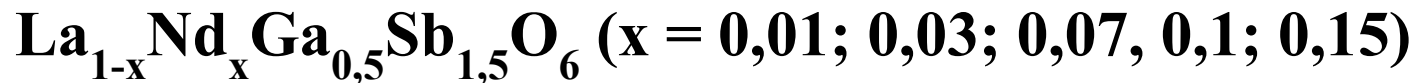
6



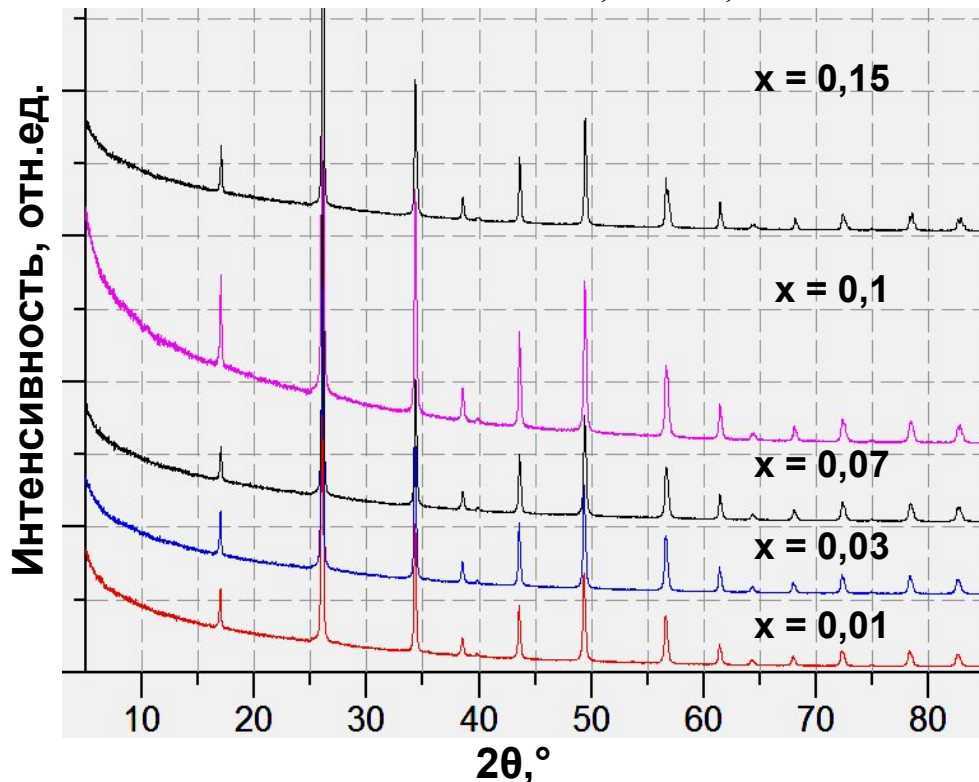
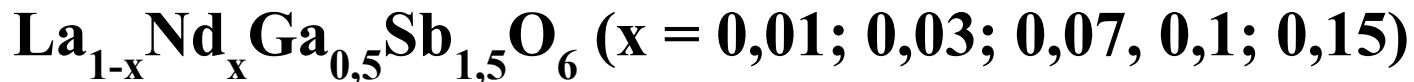
Распределения частиц порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,15$) по размерам

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВ

7



СЭМ изображения порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,15$)



1. Порошки $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) изоструктурны.

$$Q_{\text{HK0}} = \frac{d_{100}^2}{d_{\text{HK0}}^2} \quad \text{- квадратичная форма для средних сингоний}$$

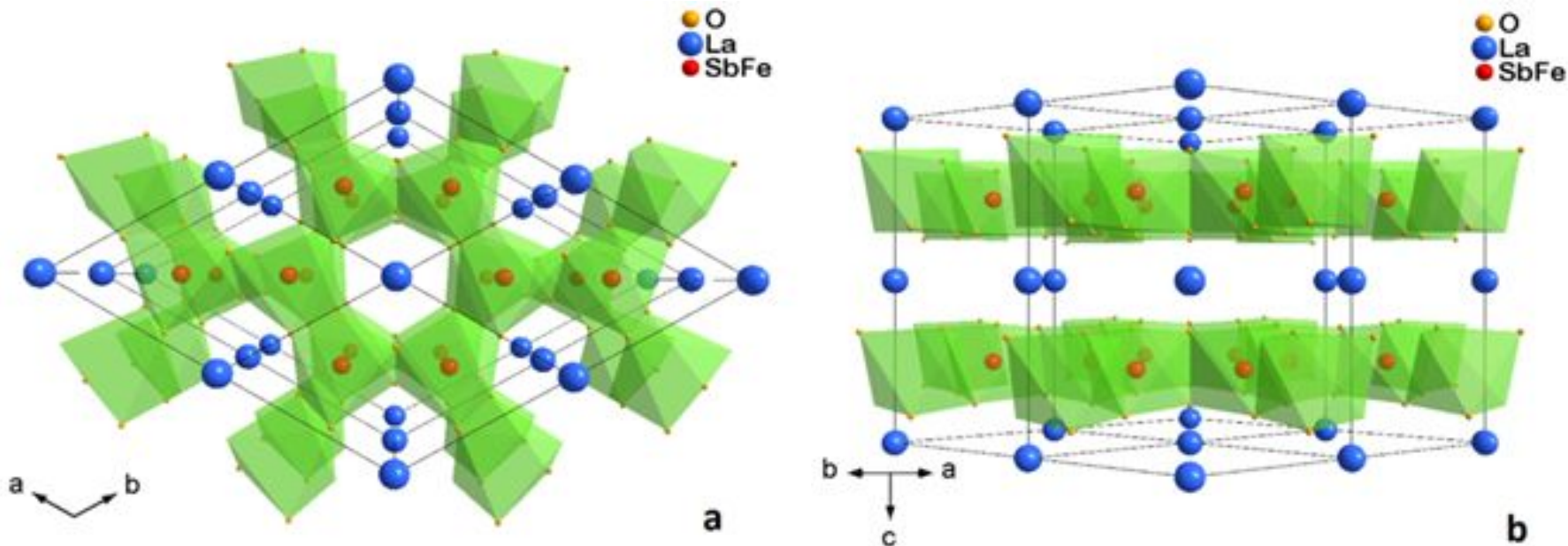
$$Q_{\text{HK0}} = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, 21 \Rightarrow$$

2. Кристаллическая решетка порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) является гексагональной.

Дифрактограммы порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)

3. Набор межплоскостных расстояний порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) соответствует соединению $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ со структурой розиита.



Проекция кристаллической структуры розиита на примере соединения $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$

а) вдоль и б) перпендикулярно оси C [Ceramics International (2016г., Т.42, №12, сс.13976-13982)]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)

$$\text{п. 2, 3} \Rightarrow \begin{cases} a = \frac{d_{\text{HKO}}}{d_{\text{HKO}}^*} a^* \\ c = \frac{d_{\text{HKO}}}{d_{\text{HKO}}^*} c^* \end{cases},$$

где

a и c – параметры решетки,

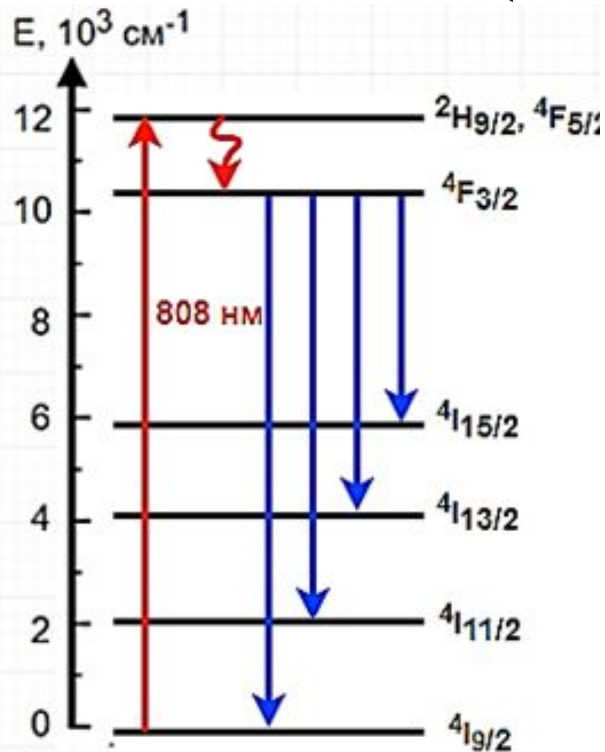
d – межплоскостное расстояние,

величины с * относятся к $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$,

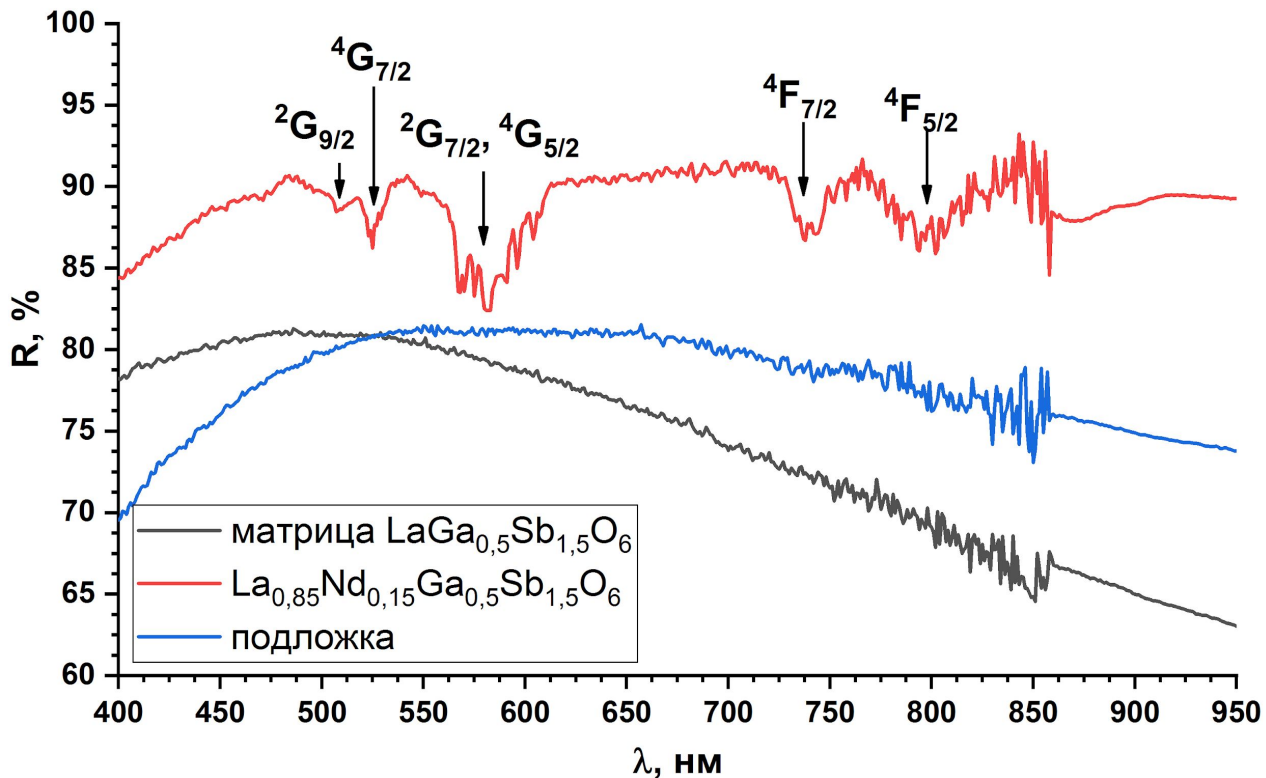
величины без * - к $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$.

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	5,245	5,193
$\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	$5,260 \pm 0,001$	$5,159 \pm 0,001$
$\text{La}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	$5,260 \pm 0,001$	$5,161 \pm 0,001$
$\text{La}_{0,93}\text{Nd}_{0,07}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	$5,263 \pm 0,001$	$5,173 \pm 0,001$
$\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	$5,263 \pm 0,001$	$5,174 \pm 0,001$
$\text{La}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	$5,265 \pm 0,001$	$5,182 \pm 0,001$

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ 11 ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)

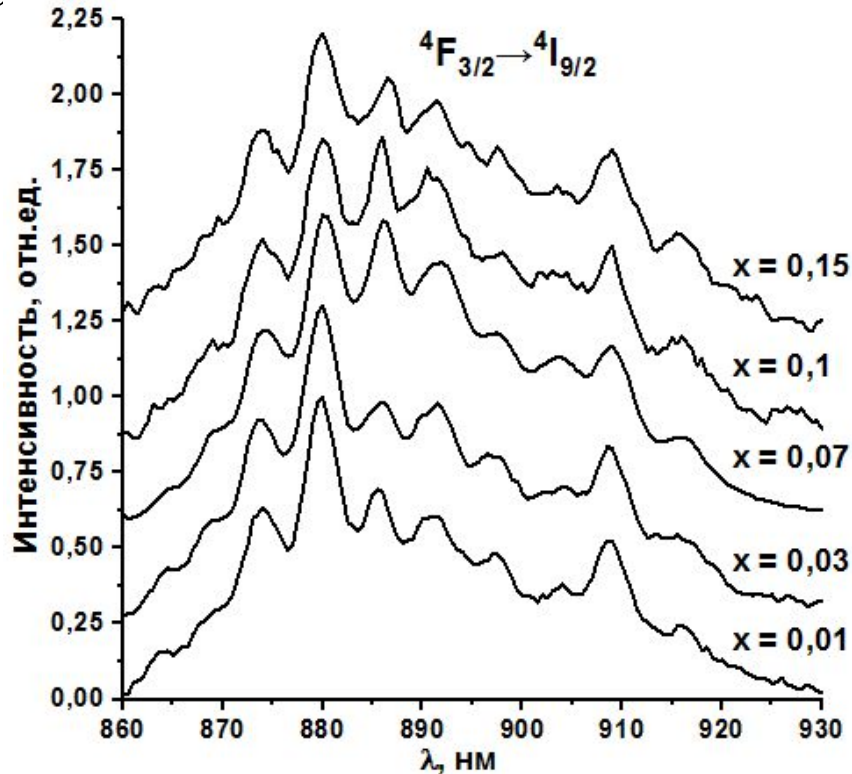
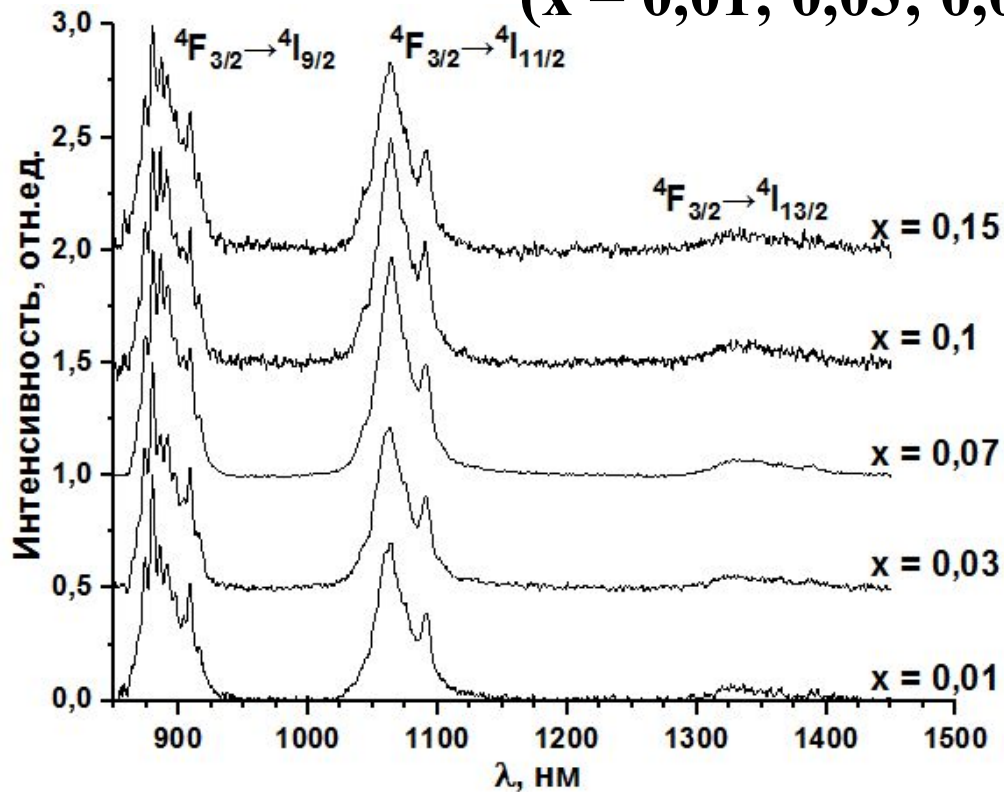


Энергетическая схема Nd^{3+}



Спектр отражения порошка $\text{La}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ 12 ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)



Спектры люминесценции порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) (T = 300K)

ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$

($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$)

$$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) = \frac{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2})}{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})}, \quad (1)$$

$$A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) = \int I({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) d\lambda, \quad (4)$$

$$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) = \frac{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2})}{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})}, \quad (2)$$

$$A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) = \int I({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) d\lambda, \quad (5)$$

$$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}) = \frac{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})}{A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}) + A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})}, \quad (3)$$

$$A({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}) = \int I({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}) d\lambda, \quad (6)$$

Образец	$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})$	$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2})$	$\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2})$
$\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	0,49±0,05	0,47±0,05	0,03±0,01
$\text{La}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	0,49±0,05	0,47±0,05	0,04±0,01
$\text{La}_{0,93}\text{Nd}_{0,07}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	0,46±0,05	0,49±0,05	0,06±0,01
$\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	0,43±0,05	0,49±0,05	0,07±0,01
$\text{La}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$	0,47±0,05	0,46±0,05	0,07±0,01

1. Методом лазерного гранулометрического анализа порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) выявлено наличие трех фракций частиц с размерами, соответствующими областям $0,10-0,15; 0,3-1; 1,3-7$ мкм. При увеличении концентрации ионов Nd^{3+} возрастает относительная доля частиц с размером $1,5-3,5$ мкм.
1. Методом рентгеновской дифракции выявлено, что соединения $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) являются изоструктурными и характеризуются структурой розиита. Определены параметры решетки концентрационного ряда $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$) и показано, что они возрастают при увеличении концентрации ионов Nd^{3+} .
1. Зарегистрированы спектры люминесценции порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15$), обусловленные переходами с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ на мультиплеты ${}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ ионов Nd^{3+} . Из полученных спектров найдены коэффициенты ветвления люминесценции межмультиплетных переходов ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.
1. Выявлено перераспределение относительных интенсивностей линий в спектрах люминесценции оптических переходов ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ионов Nd^{3+} для порошков $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ с различной концентрацией ионов Nd^{3+} , что связано с особенностями их локального окружения, обусловленными, по-видимому, условиями их синтеза.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

15

1. Лазерный гранулометрический анализ

(лазерный анализатор Shimadzu SALD-3110, измеряемый диапазон размеров частиц: 0,5 ÷ 3000 мкм, длина волны лазерного излучения: 690 нм)

1. Сканирующая электронная микроскопия

(сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000, диапазон кратности увеличения: 15 ÷ 3 × 10⁴, разрешение: 30 нм, ускоряющее напряжение: 5, 15 кВ)

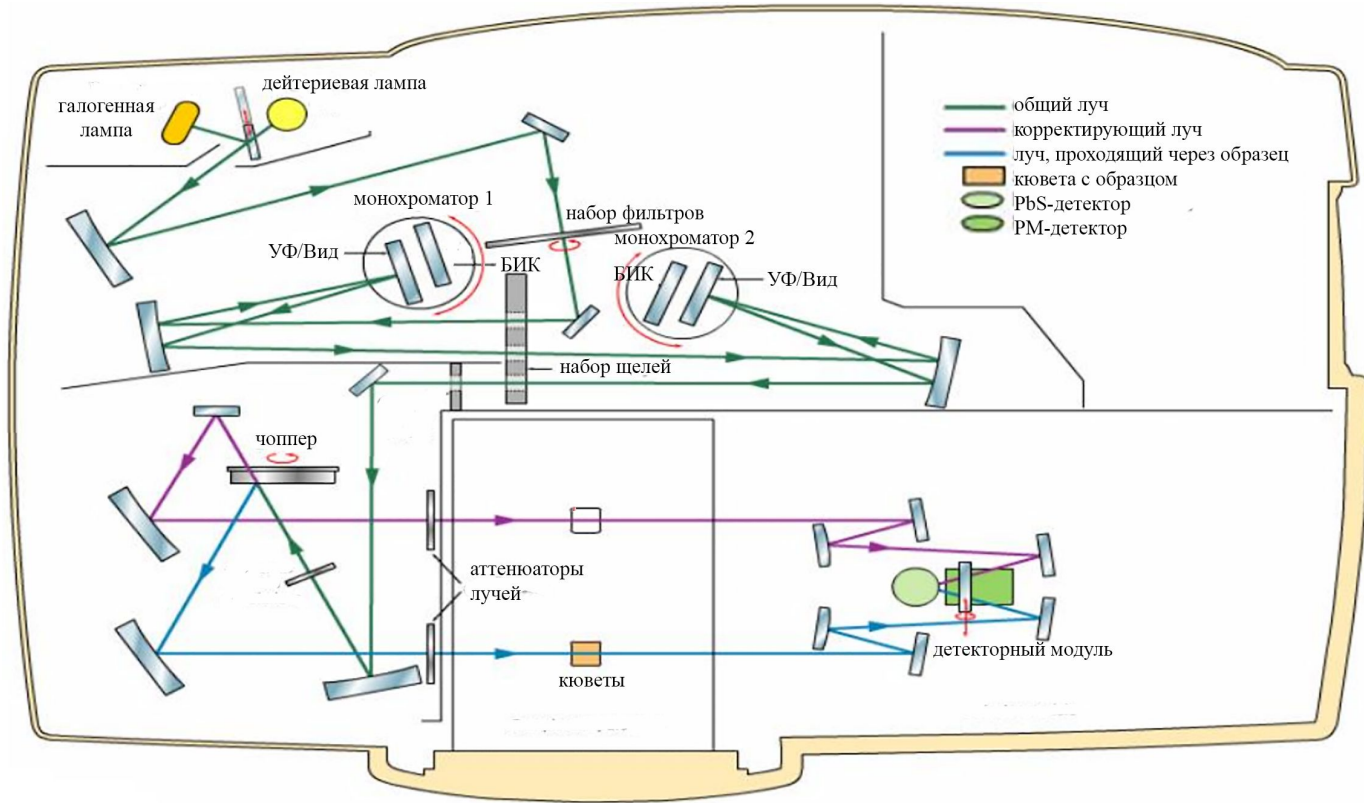
1. Рентгеновская порошковая дифрактометрия

(рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean, излучение: CuKα, длина волны: 1,5414 Å, угловой диапазон (2θ): -111° ÷ 168°, разрешение (Δ2θ): 10⁻⁴°)

1. Оптическая спектроскопия

(спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950, диапазон сканирования: 200 ÷ 2500 нм, разрешение: 0,2 нм для БИК диапазона и 0,05 нм для УФ и видимого диапазонов; установка регистрации спектров люминесценции на базе монохроматора МДР-23, спектральный диапазон: 200 ÷ 2000 нм, источник возбуждения: п/п лазерный диод с λ = 808 нм, приемник: фотодиод ФД-7Г (спектральный диапазон: 800-1800 нм))

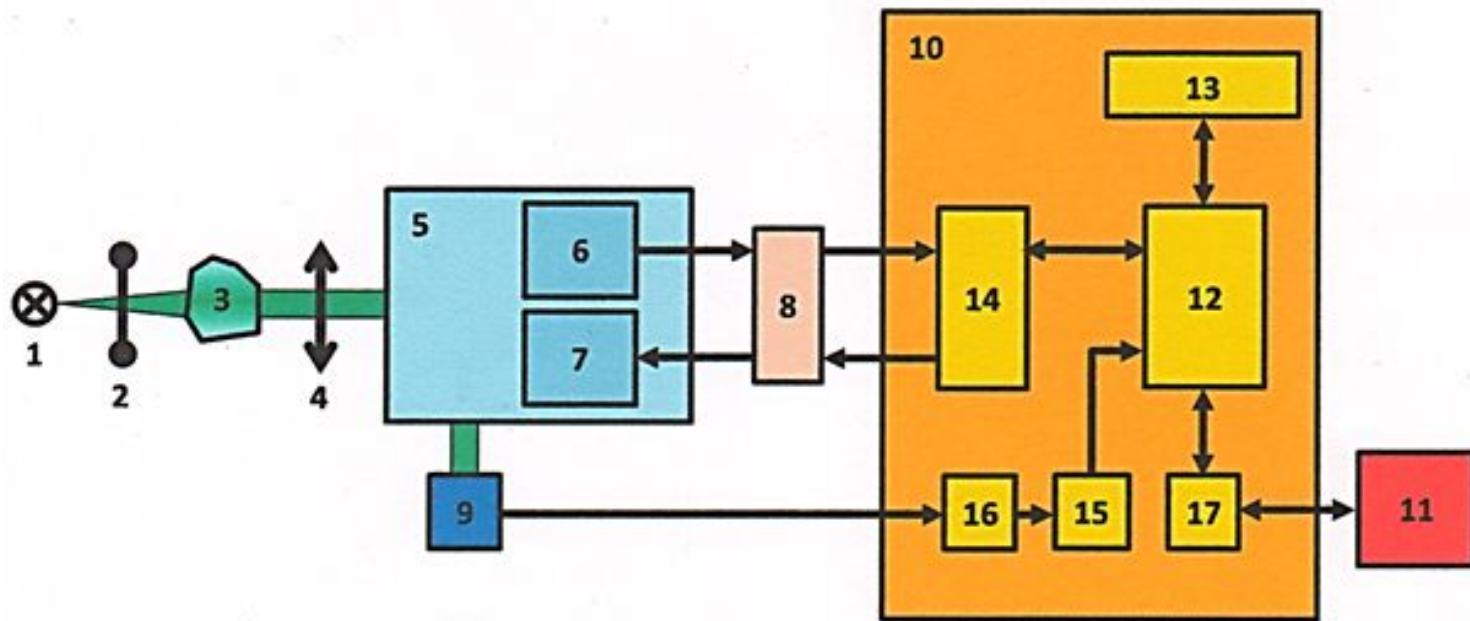
СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК



Оптическая схема спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950

СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

17



Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции,

где **1** – источник излучения, **2** – модулятор, **3** – исследуемый образец, **4** – фокусирующая оптика, **5** – монохроматор, **6** – шаговый двигатель, **7** – реперное устройство, **8** – блок согласования, **9** – фотоприемник, **10** – блок управления, **11** – ЭВМ, **12-17** элементы системы управления

СХЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

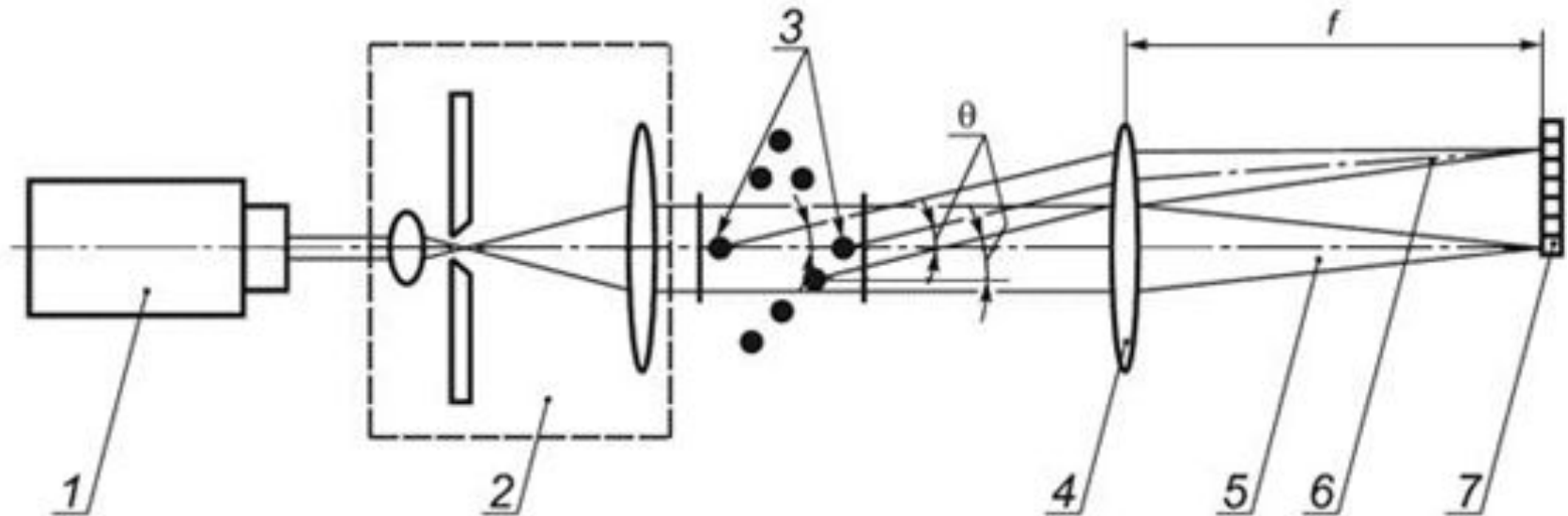


Схема лазерного дифракционного анализатора, где

1 – лазер, 2 – блок формирования луча (расширитель), 3 – частицы, взвешенные в образце, 4 – линза, 5 – нерассеянный луч, 6 – рассеянное излучение, 7 – многоэлементное фотоприемное устройство, θ – угол рассеяния, f – фокусное расстояние линзы