ФГБОУ ВО
«НИ МГУ им. Н. П. Огарева»

Институт физики и химии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$

Автор:
Д. В. Мягков

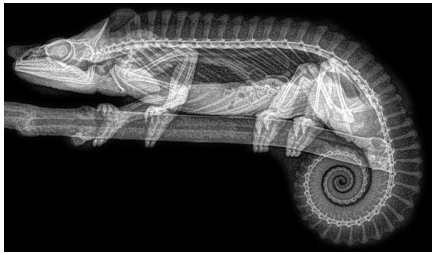
Научный руководитель:
д-р физ.-мат. наук, проф. П. А. Рябочкина

Саранск, 2019 г.

АКТУАЛЬНОСТЬ

Применение в сфере безопасности

Люминесцентные лампы



Детектирование излучения

Применение в декоре

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель:

исследование морфологии, фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) со структурой розиаита.

Задачи:

1. **исследование морфологии порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) методами лазерного гранулометрического анализа и сканирующей электронной микроскопии;**
2. **исследование фазового состава порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (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 $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) методами оптической спектроскопии.**

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрационный ряд $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$:

1. $La_{0,99}Nd_{0,01}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$,
2. $La_{0,97}Nd_{0,03}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$,
3. $La_{0,93}Nd_{0,07}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$,
4. $La_{0,9}Nd_{0,1}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$,
5. $La_{0,85}Nd_{0,15}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$.

Метод синтеза

Порошки $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) синтезированы методом соосаждения с последующим отжигом (650, 900, 1060 °C). Прекурсорами являлись $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $GaCl_3$ в виде 0,8367 М раствора в пентане, Sb_2O_3, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, HCl и NH_4OH.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

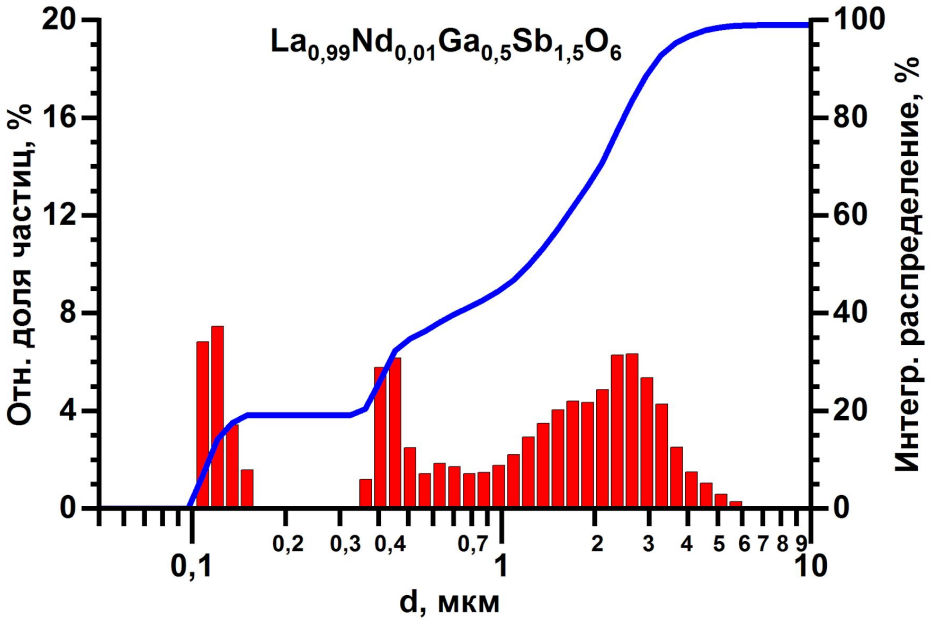
1. **Лазерный гранулометрический анализ**
   (лазерный анализатор Shimadzu SALD-3110)

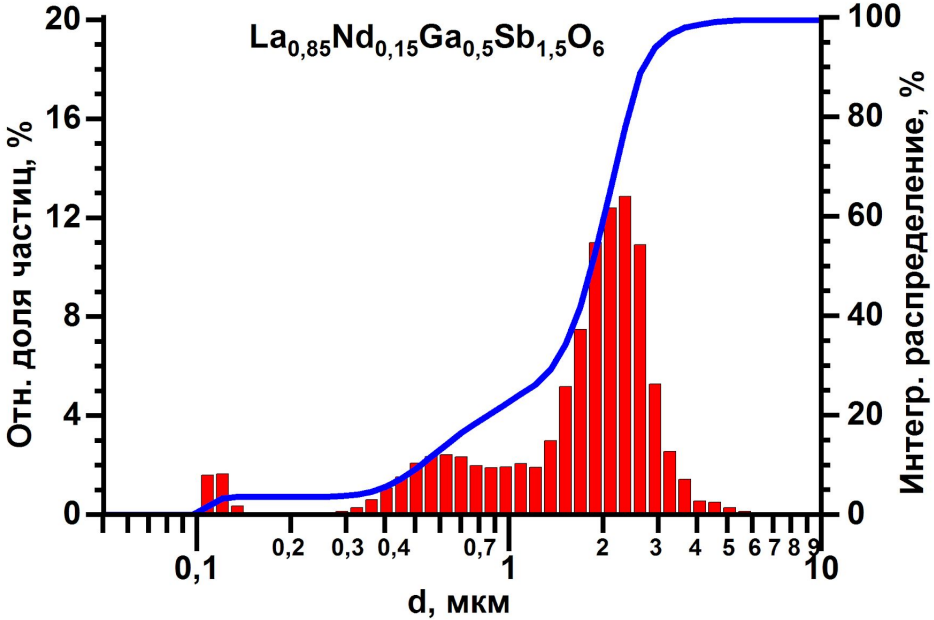
1. **Сканирующая электронная микроскопия**
   (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000)

1. **Рентгеновская порошковая дифрактометрия**
   (рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean)

1. **Оптическая спектроскопия**
   (спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950,
   установка на базе монохроматора МДР-23)

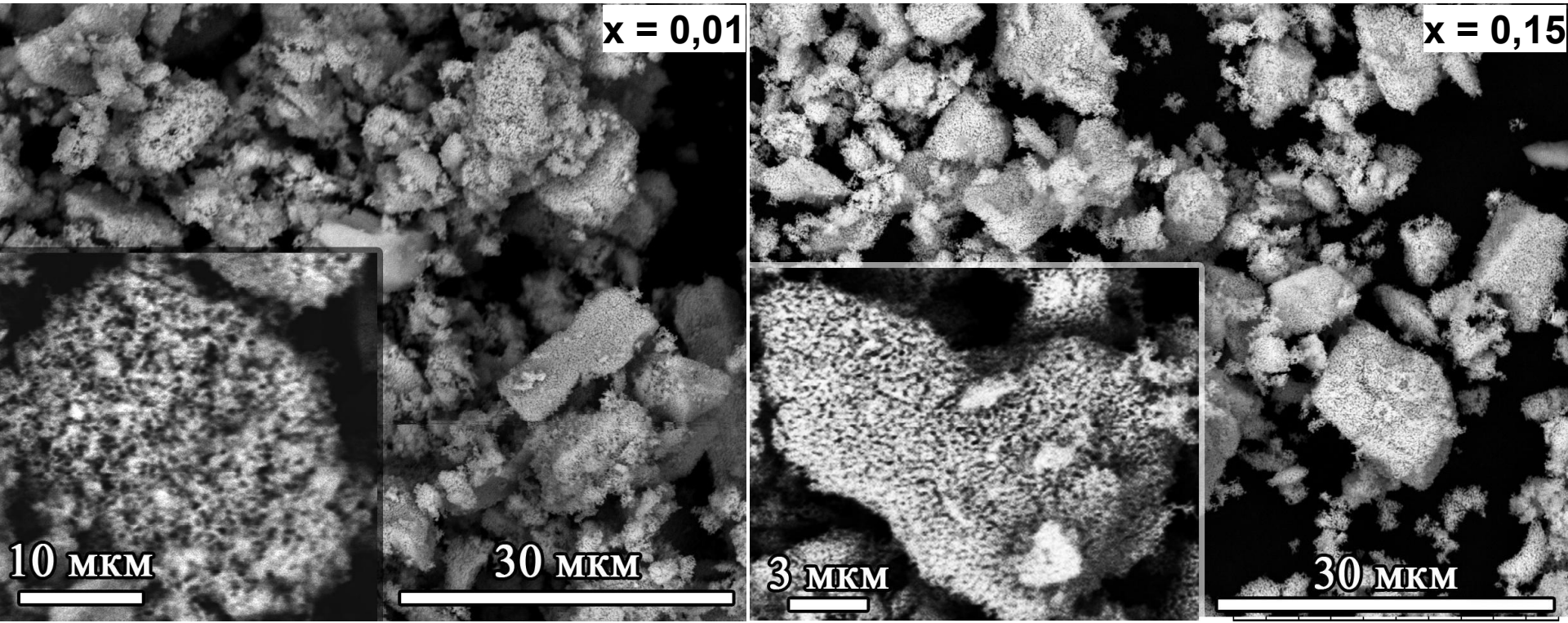
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) ПО РАЗМЕРАМ





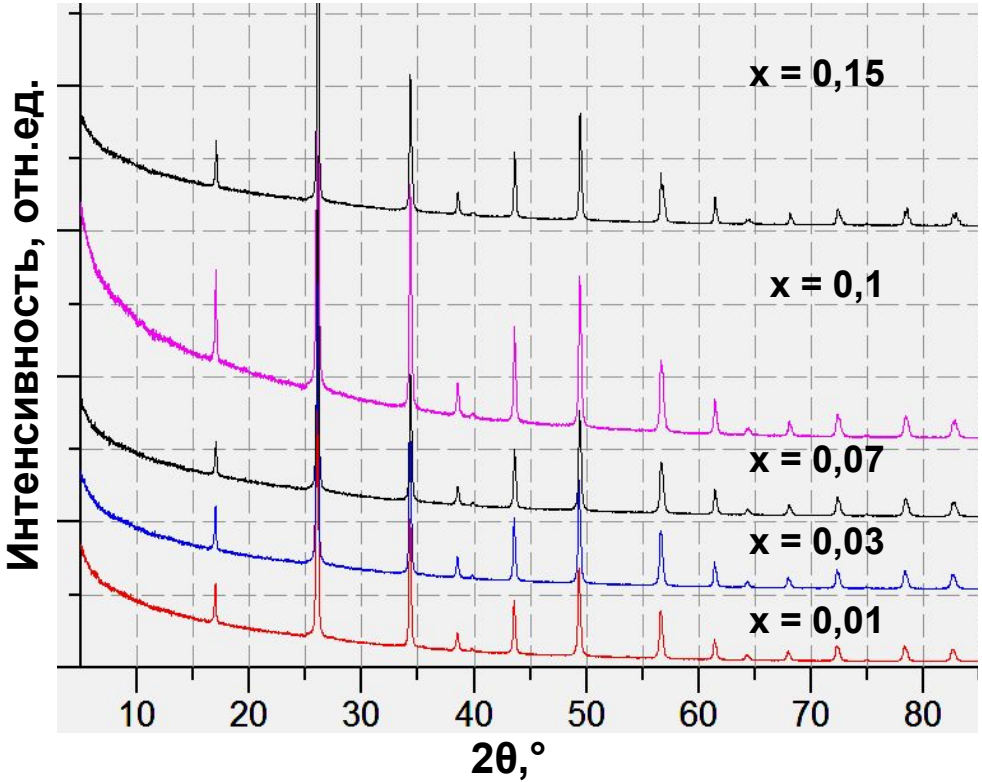
Распределения частиц порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,15) по размерам

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)



СЭМ изображения порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,15)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)



Дифрактограммы порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)

1. Порошки $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) изоструктурны.

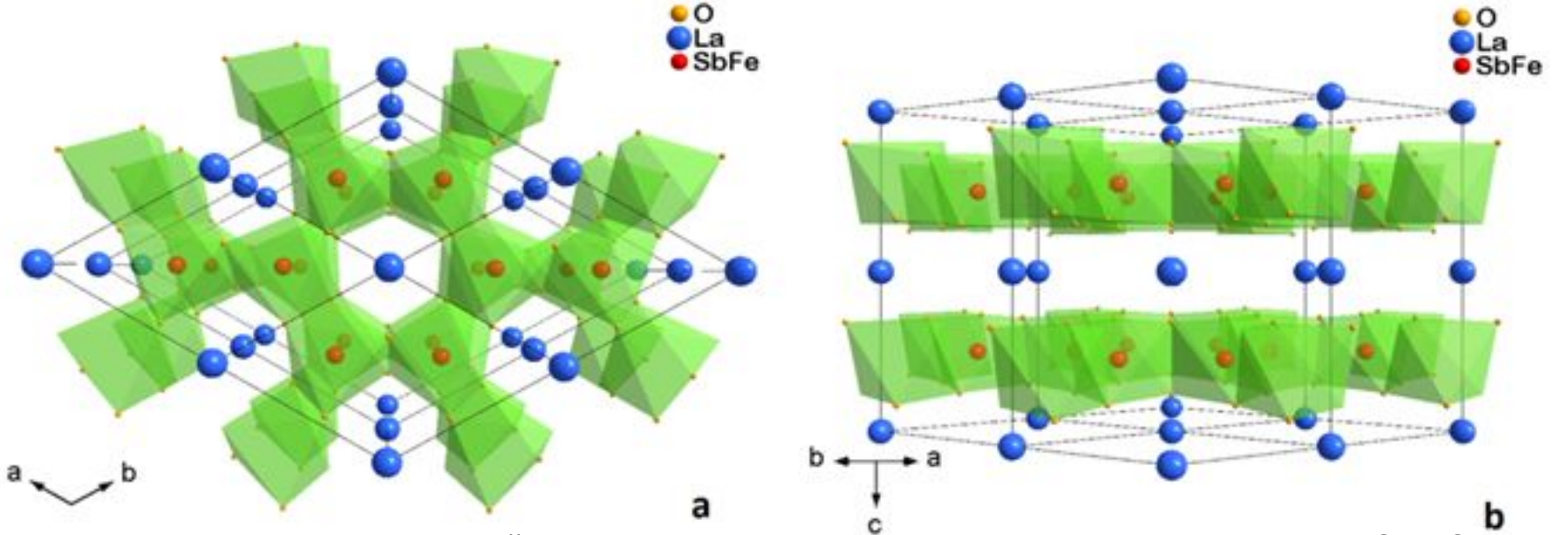
$$Q_{HK0} = \frac{d_{100}^2}{d_{HK0}^2}$$ - квадратичная форма для средних сингоний

Q_{HK0} = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, 21 ⇒

2. Кристаллическая решетка порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) является гексагональной.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)

3. Набор межплоскостных расстояний порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) соответствует соединению $LaFe_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ со структурой розиаита.



Проекции кристаллической структуры розиаита на примере соединения $LaFe_{0,5}Sb_{1,5}O_6$
а) вдоль и б) перпендикулярно оси *c* [Ceramics International (2016г., Т.42, №12, сс.13976-13982)]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)

п. 2, 3 $\Rightarrow$ $\begin{cases} a = \dfrac{d_{HK0}}{d^*_{HK0}} a^* \\ c = \dfrac{d_{HK0}}{d^*_{HK0}} c^* \end{cases}$,

где

a и **c** – параметры решетки,

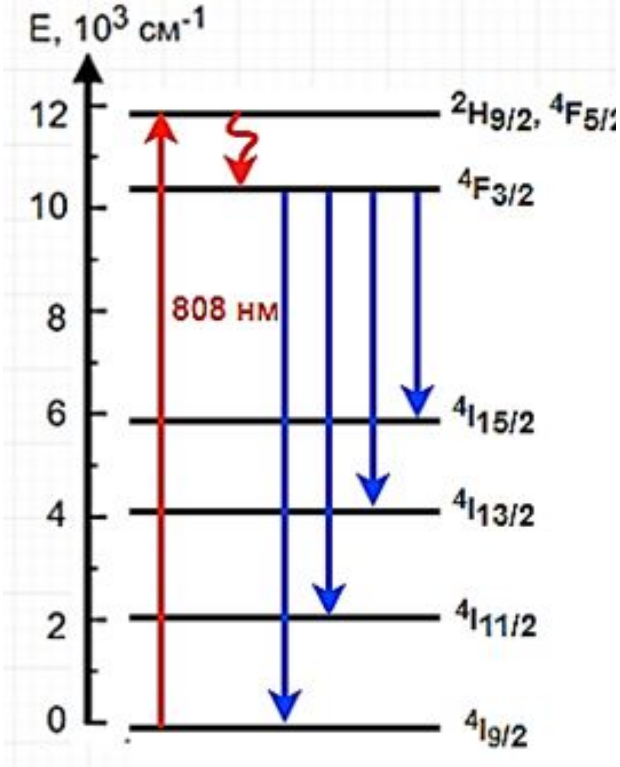
d – межплоскостное расстояние,

величины с * относятся к $LaFe_{0,5}Sb_{1,5}O_6$,

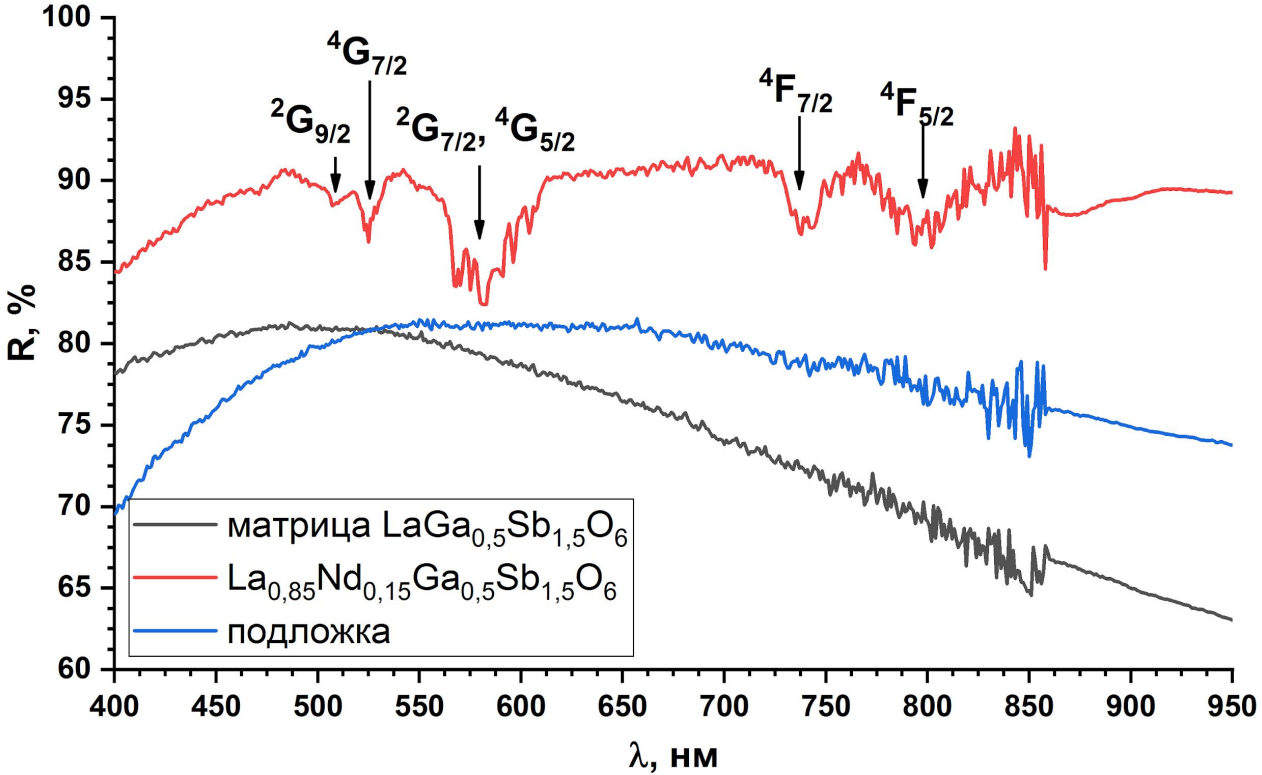
величины без * - к $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$.

Образец	a, Å	c, Å
$LaFe_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,245	5,193
$La_{0,99}Nd_{0,01}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,260±0,001	5,159±0,001
$La_{0,97}Nd_{0,03}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,260±0,001	5,161±0,001
$La_{0,93}Nd_{0,07}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,263±0,001	5,173±0,001
$La_{0,9}Nd_{0,1}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,263±0,001	5,174±0,001
$La_{0,85}Nd_{0,15}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	5,265±0,001	5,182±0,001

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)

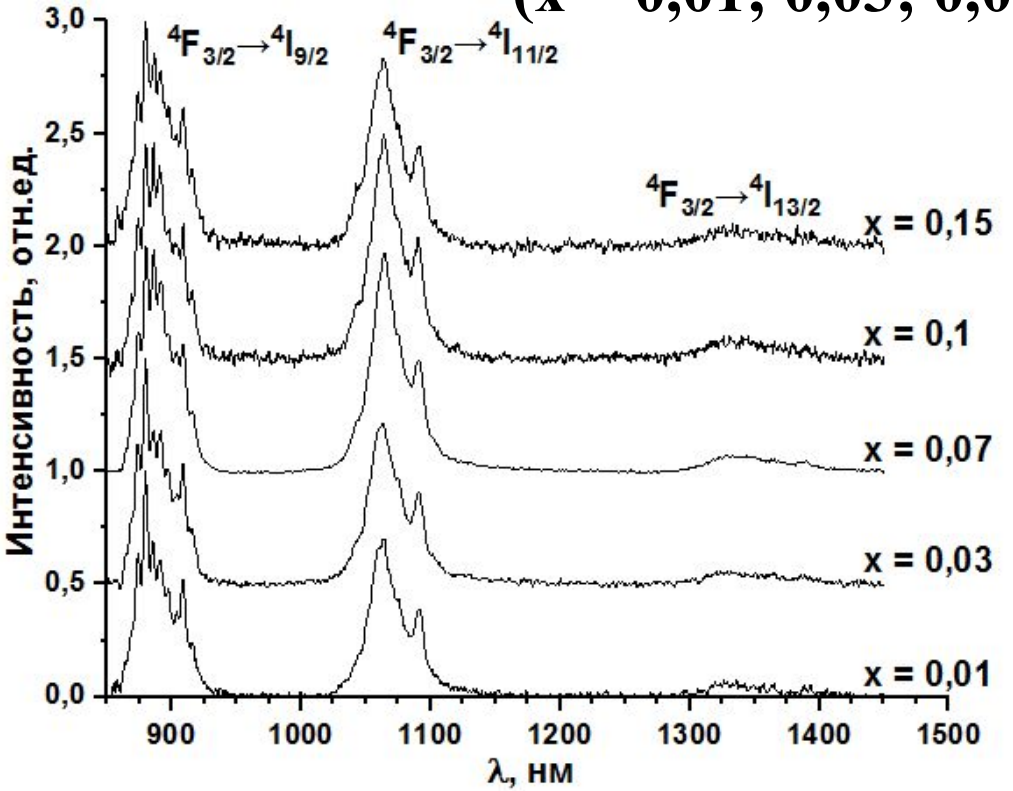


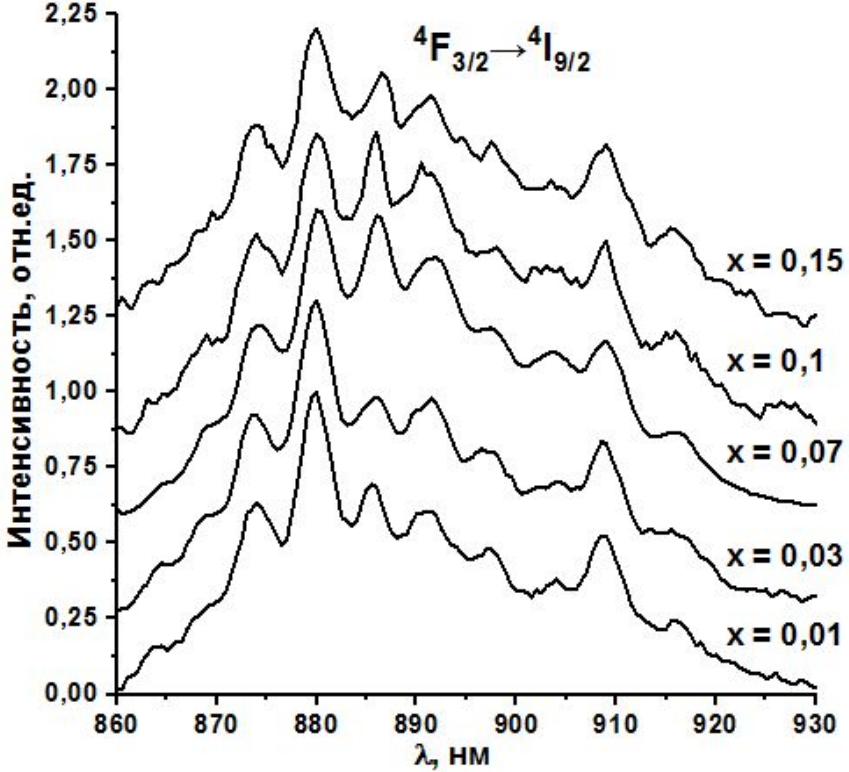
Энергетическая схема Nd^{3+}



Спектр отражения порошка $La_{0,85}Nd_{0,15}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)





Спектры люминесценции порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) (T = 300K)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15)

$$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2}) = \frac{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2})}{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2})}, \quad (1)$$

$$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2}) = \frac{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2})}{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2})}, \quad (2)$$

$$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2}) = \frac{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2})}{A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2})+A(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2})}, \quad (3)$$

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

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

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

Образец	$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{9/2})$	$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{11/2})$	$\beta(^4F_{3/2}\rightarrow {}^4I_{13/2})$
$La_{0,99}Nd_{0,01}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	0,49±0,05	0,47±0,05	0,03±0,01
$La_{0,97}Nd_{0,03}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	0,49±0,05	0,47±0,05	0,04±0,01
$La_{0,93}Nd_{0,07}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	0,46±0,05	0,49±0,05	0,06±0,01
$La_{0,9}Nd_{0,1}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	0,43±0,05	0,49±0,05	0,07±0,01
$La_{0,85}Nd_{0,15}Ga_{0,5}Sb_{1,5}O_6$	0,47±0,05	0,46±0,05	0,07±0,01

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. **Методом лазерного гранулометрического анализа порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) выявлено наличие трех фракций частиц с размерами, соответствиующими 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 $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15) являются изоструктурными и характеризуются структурой розиаита. Определены параметры решетки концентрационного ряда $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (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 $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ (x = 0,01; 0,03; 0,07, 0,1; 0,15), обусловленные переходами с уровня $^4F_{3/2}$ на мультиплеты $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+}. Из полученных спектров найдены коэффициенты ветвления люминесценции межмультиплетных переходов $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$.**

1. **Выявлено перераспределение относительных интенсивностей линий в спектрах люминесценции оптических переходов $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} для порошков $La_{1-x}Nd_xGa_{0,5}Sb_{1,5}O_6$ 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

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: $15 \div 3 \times 10^4$, разрешение: 30 нм, ускоряющее напряжение: 5, 15 кВ)

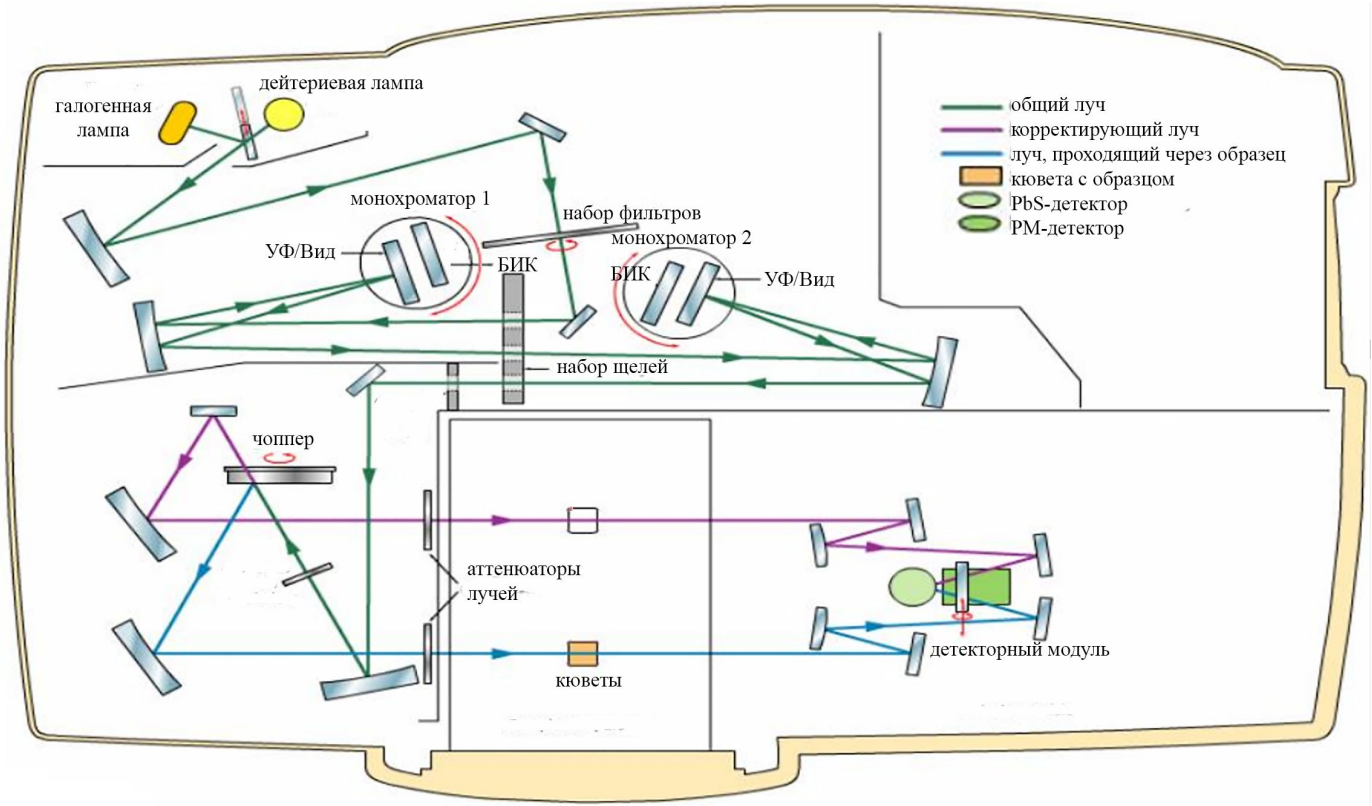
1. **Рентгеновская порошковая дифрактометрия**

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

1. **Оптическая спектроскопия**

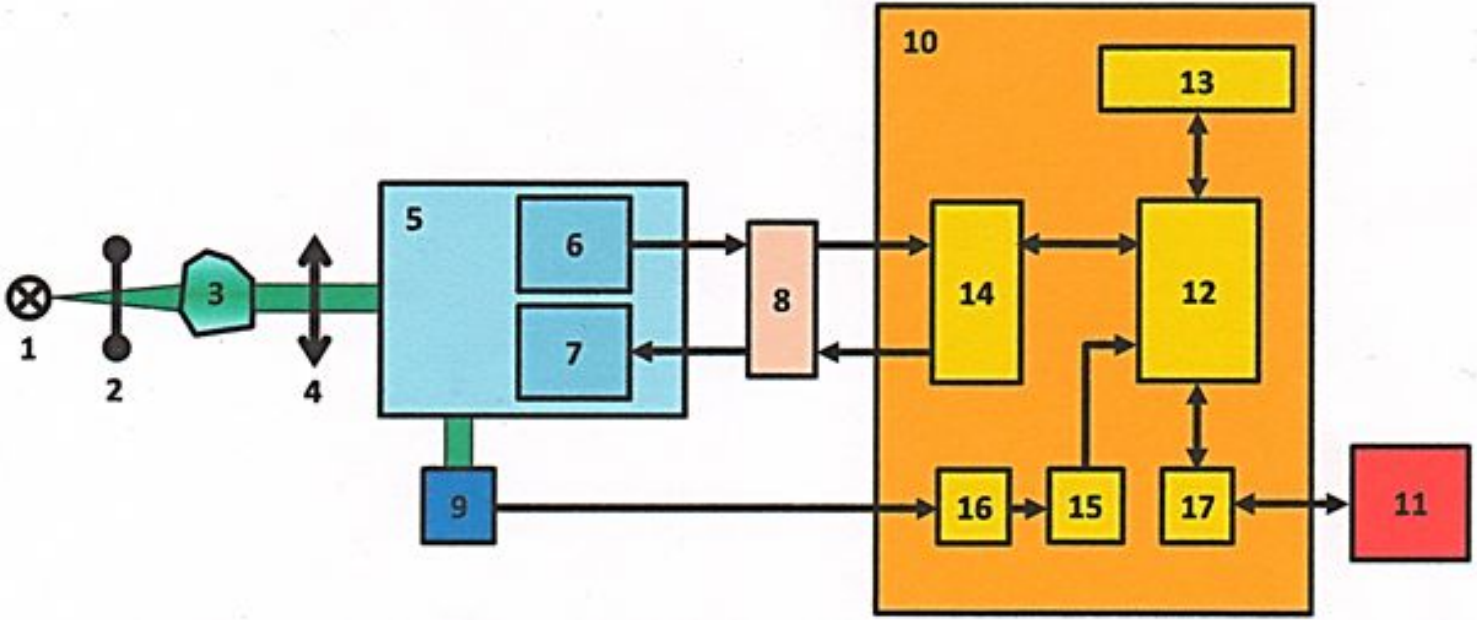
(спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950, диапазон сканирования: 200÷2500 нм, разрешение: 0,2 нм для БИК диапазона и 0,05 нм для УФ и видимого диапазонов; установка регистрации спектров люминесценции на базе монохроматора МДР-23, спектральный диапазон: 200÷2000 нм, источник возбуждения: п/п лазерный 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



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

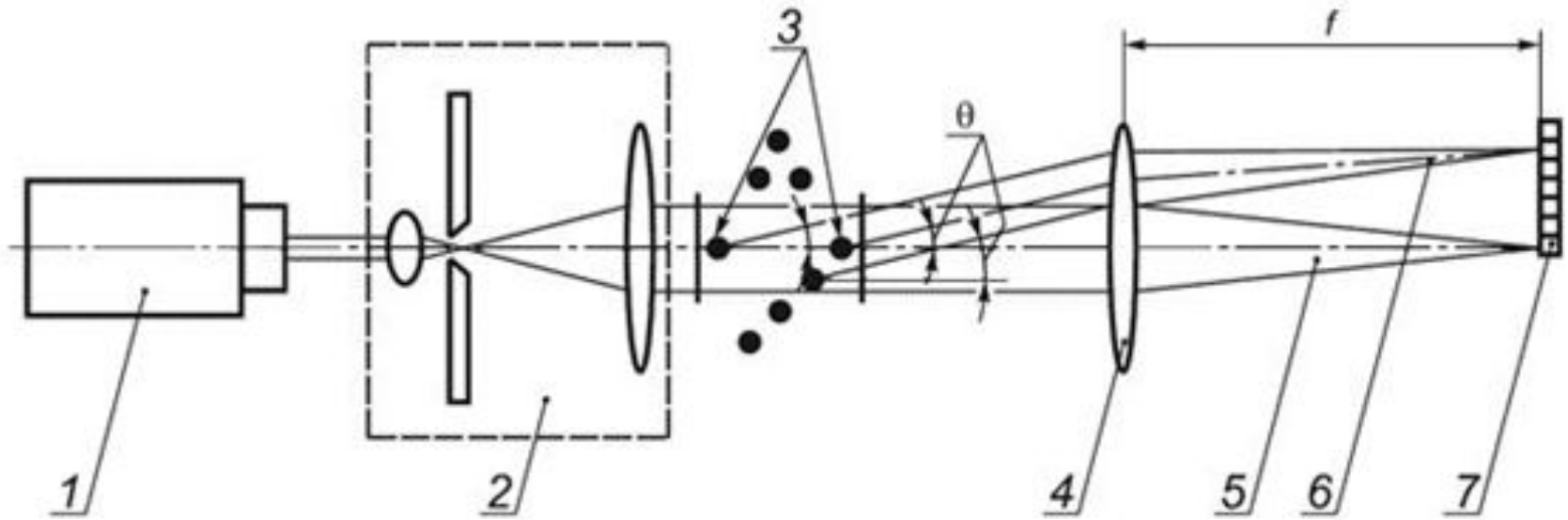


Схема лазерного дифракционного анализатора, где

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