

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{W}$), ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Шебухова Е. А., Васин А. А., Зуев М. Г.

Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, Россия

alicepolza@gmail.com, andrey-htt@yandex.ru, zuev@ihim.uran.ru

Аннотация. Настоящая работа посвящена получению твердых растворов замещения состава $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$ (1), где $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$, методом пиролиза цитратно-нитратных полимерно-солевых композиций. Была исследована морфология поверхности этих соединений, записаны спектры фотолюминесценции и измерен квантовый выход образцов. Были сделаны выводы о влиянии температуры отжига и прессуемости порошков на величину квантового выхода образцов, а также влияние сдвига полос поглощения оптических центров относительно друг друга на интегральную интенсивность свечения. Установлено наличие европия в двух зарядовых состояниях – Eu^{2+} , Eu^{3+} .

Ключевые слова: фотолюминесценция, красные люминофоры, апатит силикаты, ионы редкоземельных элементов, метод Печини, твердые растворы замещения.

NEW $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{W}$) PHOSPHORS, OBTAINED BY THE ANIONIC SUBSTITUTION METHOD

Shebukhova E., Vasin A., Zuev M.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. New red-emitting phosphors $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) have been synthesized by a citrate-nitrate solutions combustion method, characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and studied by optical spectroscopy techniques. The results showed that the fluorescence quantum yield depends on the annealing temperature and powders compressibility of the samples. Furthermore, shift absorption bands of optical centers influence on integrated emission intensity. Presence of europium in two charge states – Eu^{2+} , Eu^{3+} .

Key words: Phosphors, Photoluminescence, Apatite, Silicates, Rare earth elements, Pechini method, Substituted solid

Фотолюминофоры, в которых в качестве иона активатора используется Eu^{3+} , широко используются как источники красного свечения в телевизионной технике, приборах графического отображения информации, а также при производстве светодиодов.

Имеется публикация о люминесцентных свойствах сложнозамещенных оксидов $\text{Me}_2\text{Ln}_8(\text{XO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Eu}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{P}$) [1], в которой было рассмотрено влияние замещения тетраэдров SiO_4 - на тетраэдры анионных групп PO_4 -. В данной работе впервые были получены новые люминофоры (1) со структурой апатита, содержащие тетраэдры $[\text{XO}_4]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{W}$; $n=2, 4$).

Экспериментальная часть

Синтез твёрдых растворов (1) проводился в три этапа. Первый этап – исходные компоненты CaCO_3 , La_2O_3 , SiO_2 , WO_3 были взяты в стехиометрических количествах. SiO_2 и лимонная кислота были перетёрты в этиловом спирте до образования прозрачного геля. WO_3 растворен в 50 мл 25 %-ного NH_4OH при температуре 80 °С. Полученный раствор был прилит к гелю. La_2O_3 , CaCO_3 растворены в 20 мл азотной кислоты ($\omega\%=70$) и прилиты к образовавшемуся раствору. Смесь упаривалась при температуре 133 °С в течение 2 ч. После упаривания к раствору был прилит 50 мл смеси этилового спирта с водой в соотношении 1:1 для обеспечения процесса полиэтерификации [2]. Полученный осадок был предварительно обожжен в печи при температуре 200-900 °С со скоростью 50 °С/ч. Посредством двустадийного обжига (1-я стадия: $t = 1350$ °С, $\tau = 12$ ч, 2-я стадия: $t = 1400$ °С, $\tau = 36$ ч) были получены промежуточные продукты с общей формулой $\text{Ca}_2\text{La}_8\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x}$ (2).

Второй этап – исходные компоненты CaCO_3 , Eu_2O_3 , SiO_2 , WO_3 были взяты в стехиометрических количествах. Далее стадии синтеза металлоорганического комплекса идентичны описанным на первом этапе, комплекс, полученный в виде бежевого ксерогеля был предварительно обожжен в печи при температуре 200-900 °С с шагом 50 °С/ч. Посредством двустадийного обжига (1-я стадия: $t = 1350$ °С, $\tau = 12$ ч, 2-я стадия: $t = 1400$ °С, $\tau = 24$ ч) были получены промежуточные продукты с общей формулой $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x}$ (3).

Третий этап – прекурсоры (2) и (3), взятые с учетом стехиометрии, были перетерты в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и перенесены в алундовые тигли. Обжиг проводился при $t = 1400$ °С, $\tau = 32$ ч.

Фазовый состав кристаллофосфоров (1) исследован при помощи рентгеновского дифрактометра ShimadzuXRD-7000. Морфология поверхности образцов изучена при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM

6390. Спектры фотолюминесценции были записаны при помощи спектрофлуориметра Cary Eclipse Varian, оснащённого импульсной ксеноновой лампой, эквивалентной мощностью 75 кВт, и двумя быстрыми монохроматорами. Квантовые выходы, полученных образцов были измерены на длине волны возбуждающего излучения – 394 нм при помощи спектрофлуориметра Edinburg Instruments FS5 с Хе arc лампой (режим непрерывного сканирования).

Результаты и обсуждение

На рисунке 1а, представлены дифрактограммы синтезированных образцов. Все соединения образуют чистую фазу апатита, имеющую символ пространственной группы– $R\bar{6}3/m$. На рисунке 1б, показаны зависимости параметров элементарной ячейки образцов от концентрации допанта.

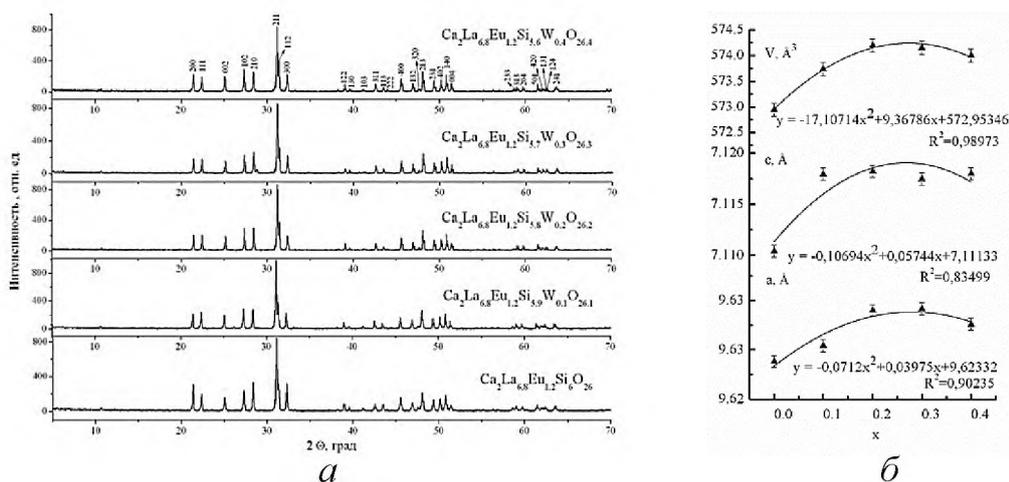
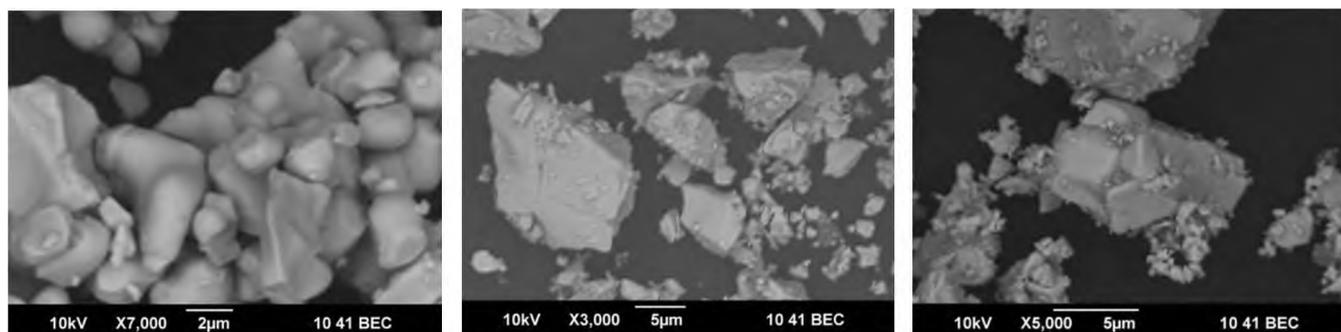


Рисунок 1 а– Дифрактограммы образцов $Ca_2La_{6,8}Eu_{1,2}Si_{6-x}W_xO_{26+x-\delta}$, б– зависимость параметров элементарной ячейки образцов $Ca_2La_{6,8}Eu_{1,2}Si_{6-x}W_xO_{26+x-\delta}$ от концентрации допанта

На рисунках 2а, б, в представлены микрофотографии образцов $Ca_2La_{6,8}Eu_{1,2}Si_{6-x}W_xO_{26+x-\delta}$, полученные при помощи растрового электронного микроскопа в отраженных электронах. Для всех образцов характерно образование зёрен неправильной, вытянутой формы размером от 0.5 до 7 мкм, склонных к агломерации.



a *б* *в*

Рисунок 2 – Микрофотографии образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x}$

a – $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, *б* – $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{5,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_{26,2-\delta}$, *в* –

$\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{5,6}\text{W}_{0,4}\text{O}_{26,4-\delta}$

Спектры фотолюминесценции твёрдых растворов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x}$, представлены на рисунке 3. Кроме разрешенного магнитодипольного перехода ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: три пика в области 580-605 нм) на представленных графиках регистрируются линия, соответствующая запрещенному по правилам отбора переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (три пика в области 605-643 нм). Наличие последнего указывает на низкую симметрию локального окружения оптических центров, формируемых ионами Eu^{3+} .

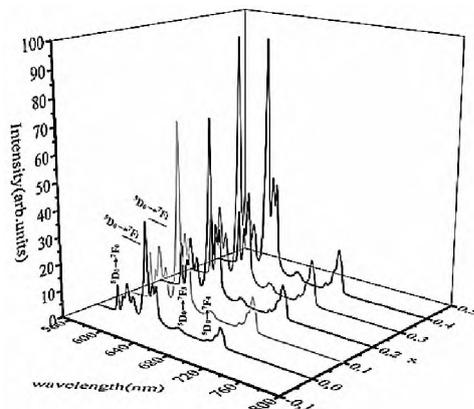


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции образцов

$\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$

На рисунке 4*a* представлена концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_6\text{-W}_x\text{O}_{26+x}$. Установлено (Рис. 4*б, в*), что величина сдвига ($\Delta\lambda$) между максимумами полос поглощения двух оптических центров, образованных ионами Eu^{3+} в неэквивалентных позициях 4*f* и 6*h*, коррелирует со значениями интегральной интенсивности люминесценции.

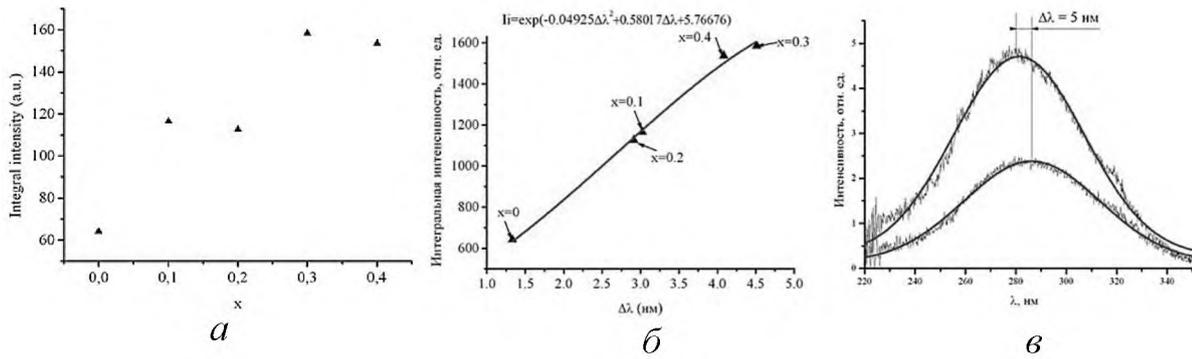


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость интегральной интенсивности образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$ (а), зависимость интегральной интенсивности образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$ от $\Delta\lambda$ (б), сдвиг полос поглощения оптических центров для образца с $x=0,3$ (в)

В таблице 1 представлены квантовые выходы образцов при различных концентрациях вольфрама.

Таблица 1 – Квантовые выходы образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{26+x-\delta}$ (таблетки)

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Квантовый выход образца, %	15,9	72,6	66,8	49,6	82,8

Наибольший квантовый выход соответствует образцу с концентрацией $x=0,4$, что не соотносится с результатами измерения интенсивности люминесценции. Предположительно, данный факт можно объяснить с помощью зависимости квантового выхода люминесценции образцов от относительной плотности спрессовки образцов (рисунок 5, а), а также от температуры обжига (рисунок 5, б).

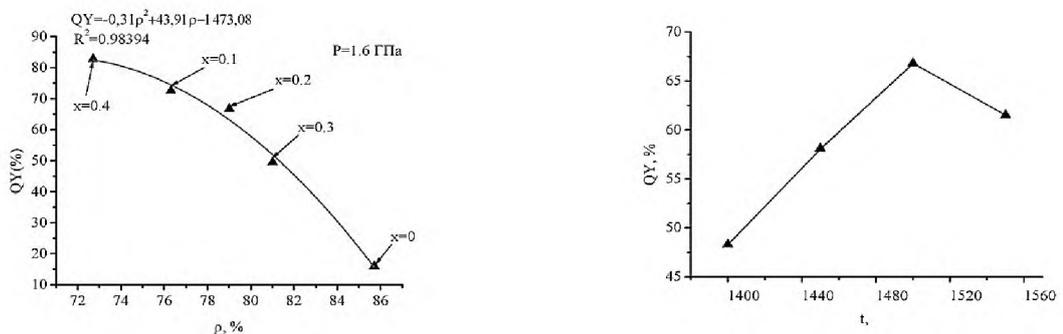


Рисунок 5 – Зависимость квантового выхода люминесценции образцов (1) от их рентгеновской плотности (а), зависимость квантового выхода образца с $x=0.2$ от температуры обжига (б)

Для обнаружения Eu^{2+} в образцах были записаны спектры ЭПР при комнатной температуре ($T = 298 \text{ K}$). В структуре исследуемых апатит силикатов присутствуют два парамагнитных центра, образованных ионами Eu^{2+} , с $g \approx 2,16$ и $g \approx 4,26$ (позиции $4f$ и $6h$).

Список литературы

1. Васин А. А. Люминесцентные свойства сложнзамещенных оксидов $\text{Me}_2\text{Ln}_8(\text{XO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Eu}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{P}$) / А. А. Васин, М. Г. Зуев // *Chimica Techno Acta*. – 2014. – Vol. 1. № 1. – С. 26-32.
2. Hua Gong/ Crystallization kinetics and characterization of nanosized Nd:YAG by a modified sol–gel combustion process/ Hua Gong [and others]// *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – №362. – p. 52–57.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИРУРГИИ ДЕТСКОГО ВОЗРАСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТИЗОЛЯ

Борисов С.А., Цан Н.А.

Уральский государственный медицинский университет г. Екатеринбург, Россия
semka_bard@mail.ru, tsapna-ekat@rambler.ru

Аннотация. В статье представлены клинические и экспериментальные результаты применения лекарственных композиций тизоля в детской хирургической практике. Рассмотрены показатели эффективности аквакомплекса глицеросольвата титана в абдоминальной хирургии в качестве основного компонента противоспаечной и противовоспалительной терапии. В эксперименте показано применение лекарственных композиций тизоль/диоксидин и тизоль/лидаза 128 ед. в качестве раствора для санации брюшной полости и противоспаечной терапии. Указанная медицинская технология применена нами в клинике хирургических болезней детского возраста ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России в течение 5-и лет на 347 детях в возрасте от 2 месяцев до 15 лет, оперированных на органах брюшной полости как в экстренном, так и в плановом порядке. Катамнез отслежен у 87% детей, все они в течение 2 - 5 лет диспансерного наблюдения не предъявляли характерных жалоб, не отмечалось ни клинических, ни рентгенологических, ни лабораторных