

На правах рукописи



Булыга Дмитрий Владимирович

СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ЖИДКОСТНЫМИ
МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в акционерном обществе «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»

Научный руководитель	доктор химических наук Евстропьев Сергей Константинович
Официальные оппоненты:	Сахабутдинов Айрат Жавдатович доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», профессор Кондратьева Анастасия Сергеевна кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук», доцент
Ведущая организация	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва»

Защита состоится 19 февраля 2025 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/504>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан декабря 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

К фотоактивным относятся материалы, в которых происходят фотостимулированные процессы, а также материалы, изменяющие свои свойства под действием излучения. В разработке новых фотоактивных, в частности, кристаллических материалов широко используются такие подходы, как введение легирующих добавок и изоморфное замещение ионов кристаллической решетки, что находит своё применение в выращивании монокристаллов для лазерной техники.

В последние годы получают широкое распространение фотоактивные нанокристаллические и композитные материалы. Одним из основных преимуществ таких материалов перед монокристаллами является возможность их получения при помощи простых и экономичных жидкостных методов синтеза. Свойства нанокристаллического материала существенно зависят от особенностей синтеза, поэтому представляет интерес поиск оптимальной методики синтеза материалов с модифицированной структурой. К жидкостным методам синтеза относятся метод осаждения из раствора, золь-гель методы и полимерно-солевой метод. Последний метод основан на использовании водорастворимого полимера (чаще всего поливинилпирролидона) в качестве стабилизатора и органического топлива. Формирование полимерного геля препятствует выпадению осадка в ходе синтеза и позволяет получить материал с высокой степенью однородности. Полимерно-солевой метод позволяет получить материалы, содержащие дефекты, за счёт неполного формирования кристаллической структуры, что представляет интерес для задачи модификации свойств материалов. Также полимерно-солевой метод позволяет получить метастабильные кристаллические фазы, синтез которых традиционными методами невозможен. Помимо полимерно-солевого синтеза, поливинилпирролидон также широко используется в других методах в качестве стабилизатора.

К наиболее востребованным фотоактивным материалам относятся люминесцентные и фотокаталитические материалы. Оксидные нанокристаллические люминесцентные материалы имеют широкий спектр применения и могут использоваться при разработке материалов для лазерной техники и для коррекции спектра источников излучения. Аллюмоиттриевый гранат и оксид гадолиния являются оптически изотропными средами, обладающими высокой химической и температурной стойкостью, поэтому они представляют интерес в качестве кристаллических матриц для создания люминесцентных материалов.

Одним из наиболее перспективных для исследования фотокаталитических материалов является оксид цинка. Его основными преимуществами являются низкая токсичность, биосовместимость и невысокая стоимость. Поскольку процессы адсорбции и фотокатализа происходят на поверхности, особую роль при разработке фотокаталитических материалов играют средний размер нанокристаллов и удельная площадь поверхности.

Также необходим контроль размера нанокристаллов при получении люминесцентных порошков-прекурсоров для спекания прозрачной лазерной керамики. Использование жидкостных методов, в частности, полимерно-солевого метода также позволяет модифицировать морфологию поверхности синтезируемых материалов.

Таким образом, на основании изложенного выше актуальным является выбор:

- объектов исследования: нанокристаллических порошков YAG:Re^{3+} , YGdAG:Re^{3+} , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Re}^{3+}$, ZnO-MgO , а также композитов на основе оксидных материалов, полученных при помощи жидкостных методов синтеза;
- жидкостных методов синтеза с использованием поливинилпирролидона, позволяющих получить материалы с малым средним размером частиц.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время ведутся активные исследования в области создания новых фотоактивных и нанокристаллических материалов и разработки методов их синтеза. С каждым годом увеличивается количество публикаций, посвященных данной тематике.

Изоморфное замещение ионов решетки широко применяется при создании монокристаллических материалов, в частности, разупорядоченных активных сред для фемтосекундных лазеров. Альтернативой монокристаллическим материалам является прозрачная лазерная керамика, которая может быть получена путём спекания нанокристаллических порошков. Задача совершенствования материалов, используемых в качестве прекурсоров для спекания прозрачной керамики, а также создания эффективных фотокаталитических материалов с высокой удельной поверхностью определяет целесообразность выполнения научных работ в области фотоактивных нанокристаллических материалов.

Цели и задачи

Целью диссертационной работы является синтез и исследование свойств фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов с модифицированной структурой жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Для достижения вышеописанной цели были поставлены следующие задачи:

- Синтез люминесцентных нанокристаллических порошков на основе YAG и Gd_2O_3 полимерно-солевым методом, исследование их структуры и свойств, поиск методов контроля среднего размера нанокристаллов и люминесцентных свойств синтезированных материалов, а также исследование температурной зависимости интенсивности люминесценции, что является актуальным в задаче разработки люминесцентного датчика температуры.
- Синтез фотокаталитических порошков на основе ZnO модифицированным методом Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты, исследование влияния лимонной кислоты на свойства синтезируемого материала.
- Синтез золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона и исследование свойств люминесцентных материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, легированных марганцем.

Научная новизна

Разработаны методы модификации структуры нанокристаллических порошков YAG , синтезированных полимерно-солевым методом: варьирование концентрации поливинилпирролидона и температуры синтеза, а также нанесение золь-гель покрытия, препятствующего росту нанокристаллов.

Проведено исследование фазового состава нанокристаллических порошков YAG с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния от 0 до 100%. Показана возможность синтеза метастабильной фазы гадолиний-алюминиевого граната при использовании полимерно-солевого метода. Исследован эффект уширения полосы люминесценции ионов иттербия в матрице YAG при введении ионов гадолиния.

Разработан люминесцентный наноматериал $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ со средним размером частиц 30-40 нм и способ его получения. Были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции порошков $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$.

Разработан новый метод синтеза фотокаталитического материала ZnO-MgO , модифицированный метод Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты. Проведены комплексные исследования полученного материала. Было показано, что использование лимонной кислоты способствует вхождению магния в структуру ZnO .

Разработана методика детектирования температур до 500 °С с использованием наноразмерных люминесцентных материалов на основе YAG , синтезированных полимерно-солевым методом.

Было показано влияние добавки фторидного прекурсора в исходный раствор на ускорение кристаллизации в материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных низкотемпературным золь-гель методом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, имеют прикладное и фундаментальное значение. Была разработана и оптимизирована методика синтеза полимерно-солевым методом люминесцентных нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния, а также методика синтеза нанокристаллических порошков ZnO-MgO модифицированным методом Печини. Было исследовано влияние введения ионов гадолиния в широких диапазонах концентраций на фазовый состав нанокристаллических порошков YAG .

Нанокристаллические порошки YAG со средним размером частиц 18-40 нм могут быть использованы в качестве люминофоров, сцинтилляторов, для создания волоконных усилителей, а также в качестве прекурсоров для спекания прозрачной керамики. Люминесцентные нанокристаллические порошки на основе $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ со средним размером частиц 30-40 нм имеют перспективы применения в качестве материала для магнитно-резонансной томографии, комбинированной с люминесцентной визуализацией живых тканей. Фотокаталитические материалы на основе оксида цинка могут быть использованы в системах очистки водных и воздушных сред.

В ходе работы также были разработаны светопоглощающие органико-неорганические композитные материалы на основе эпоксидной смолы, полиуретана и неорганических пигментов. Такие композиты могут быть использованы в качестве светоотражающих материалов в ИК области спектра, а также в качестве защитных покрытий для автомобилей.

Разработана конструкция оптоволоконного датчика температуры с использованием нанокристаллических порошков YAG . Такой датчик может быть использован в задачах, где необходима защита от электромагнитных помех.

Разработана золь-гель композиция системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Обработка такой композицией позволяет значительно улучшить механические свойства кварцевой керамики, применяющейся в качестве огнеупорного материала. Люминофор $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2:\text{Mn}^{2+}$ может быть использован для коррекции спектра агротехнических источников света.

Методология и методы исследования

В ходе работы были использованы следующие жидкостные методы синтеза наноматериалов: полимерно-солевой метод, модифицированный метод Печини, метод осаждения из раствора, золь-гель метод (гидролиз тетраэтилортосиликата).

Полученные материалы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии; рентгенофлуоресцентной спектроскопии; методами спектроскопии люминесценции, времени жизни люминесценции, а также поглощения в видимой и инфракрасной области спектра; методом измерения микротвердости по Виккерсу и рентгенофазового анализа. Расчет среднего размера нанокристаллов осуществлялся по формуле Шеррера, а также методом Вильямсона-Холла. Адсорбционные и фотокаталитические свойства материалов исследовались спектрофотометрическим методом.

Положения, выносимые на защиту

1. Нанокристаллические порошки YAG и Gd_2O_3 , активированные ионами редкоземельных металлов и состоящие из нанокристаллов со средним размером 18-40 нм, могут быть синтезированы полимерно-солевым методом при температурах синтеза от 900 °С. Изменение содержания ПВП в исходном растворе и температуры синтеза позволяет варьировать средний размер нанокристаллов.

2. В порошках YAG, синтезированных полимерно-солевым методом, возможно изоморфное замещение ионами гадолиния до 40% ионов иттрия без существенного нарушения фазового состава материала. Такое замещение в порошках $YAG:Yb^{3+}$ позволяет достичь уширения полосы люминесценции иттербия на 13%. Показана возможность синтеза метастабильной фазы гадолиний-алюминиевого граната при помощи полимерно-солевого метода.

3. Использование модифицированного метода Печини позволяет синтезировать нанокристаллический материал ZnO-MgO со средним размером частиц 20-30 нм, обладающий фотокаталитической активностью. Использование лимонной кислоты способствует внедрению ионов магния в структуру оксида цинка.

4. Материалы системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, активированные ионами марганца и полученные при помощи низкотемпературного золь-гель метода с использованием поливинилпирролидона, люминесцируют в синем и желто-красном спектральных диапазонах. Введение марганца, а также введение гидрофторида аммония в исходный раствор приводит к ускорению кристаллизации материала. Обработка кварцевой керамики золь-гель композицией системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, не содержащей Mn^{2+} , позволяет повысить её прочность на изгиб на 23 %.

Степень достоверности и апробация полученных результатов

Достоверность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, базируется на использовании стандартного оборудования, а также на использовании традиционных методов исследования.

По теме диссертационной работы опубликованы 15 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, из них 6 – в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и WoS, а также зарегистрированы 2 патента. Результаты работы были представлены в 13 докладах на конференциях: Невская фотоника (Санкт-Петербург, 2023), XIII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2021, 2023), Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2021, 2022, 2023) и других.

Часть работы выполнялась в рамках проектов РНФ № 22-42-05002, РФФИ № 20-58-00054 (БРФФИ № Ф20Р-342).

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Диссертация изложена на 148 страницах, включает 61 рисунок, 22 таблицы и 230 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, представлена степень разработанности темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также сформулированы цели, задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены основные подходы к модификации структуры и свойств материалов, а также возможности их применения к фотоактивным монокристаллическим и поликристаллическим материалам. Приводится обзор имеющейся в литературе информации о таких материалах, как алюмоиттриевый гранат, оксид гадолиния и оксид цинка. Также рассмотрены преимущества и недостатки методов синтеза нанокристаллических материалов. Подробно рассмотрены низкотемпературные жидкостные методы синтеза, в частности полимерно-солевой метод.

Во второй главе подробно описаны методики синтеза нанокристаллических порошков YAG, Gd_2O_3 и ZnO-MgO, а также методы, использованные для исследования их свойств. Рассмотрены методики синтеза полимерно-солевым методом, модифицированным методом Печини, золь-гель методом и методом осаждения из раствора. Описаны методики исследования материалов при помощи сканирующей электронной микроскопии; рентгенофазового анализа; рентгенофлуоресцентной спектроскопии; люминесценции, времени жизни люминесценции; а также поглощения в видимой и инфракрасной области спектра; а также методика измерения микротвердости по Виккерсу. Описаны методики исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств порошков на основе оксида цинка спектрофотометрическим методом с использованием модельного красителя.

Третья глава посвящена исследованию люминесцентных нанокристаллических материалов на основе алюмоиттриевого граната и оксида гадолиния.

В разделах 3.1-3.2 представлено исследование нанокристаллических порошков YAG:Yb³⁺, синтезированных полимерно-солевым методом, а также композитов YAG:Yb³⁺/SiO₂. Образцы, синтезированные при температурах 900-1100 °С, обладают высокой кристаллическостью и имеют одинаковый фазовый состав (в дифрактограммах наблюдаются интенсивные пики фазы YAG и пики YAM малой интенсивности). Было показано, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению среднего размера нанокристаллов, а введение ПВП в исходный раствор – к его уменьшению. Нанесение золь-гель покрытия на частицы порошка препятствует росту нанокристаллов в ходе дополнительной термообработки. ПВП оказывает существенное влияние на морфологию поверхности порошков, образец, синтезированный без ПВП, представляет собой пористую массу. Значения постоянной решетки превышают значения, полученные для монокристалла YAG:Yb³⁺, что связано со вкладом поверхности в дефектную структуру нанокристаллов. Полученные данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Структурные характеристики порошков YAG:Yb^{3+}

Образец	Постоянная решётки, Å	Средний размер кристаллов, нм
1 (900 °C)	12,0247	18,9
2 (1000 °C)	12,0320	22,7
3 (1100 °C)	12,0385	30,9
4 (без ПВП, 1000 °C)	12,0581	34,51
2 (+ TO 600°C)	12,0320	33,5
2 (+SiO ₂ , TO 600°C)	12,0320	23
Монокристалл	12,002	-

В работе получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции ионов иттербия в нанокристаллических порошках YAG . Полученные спектры характерны для ионов иттербия в аналогичном монокристаллическом материале.

В разделе 3.3 описаны синтез и исследование нанокристаллических порошков $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$. Был подтверждено влияние ПВП на средний размер нанокристаллов. Было показано, что дополнительная термообработка приводит к дальнейшему росту нанокристаллов. Впервые были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$. Спектры представлены на Рисунке 1.

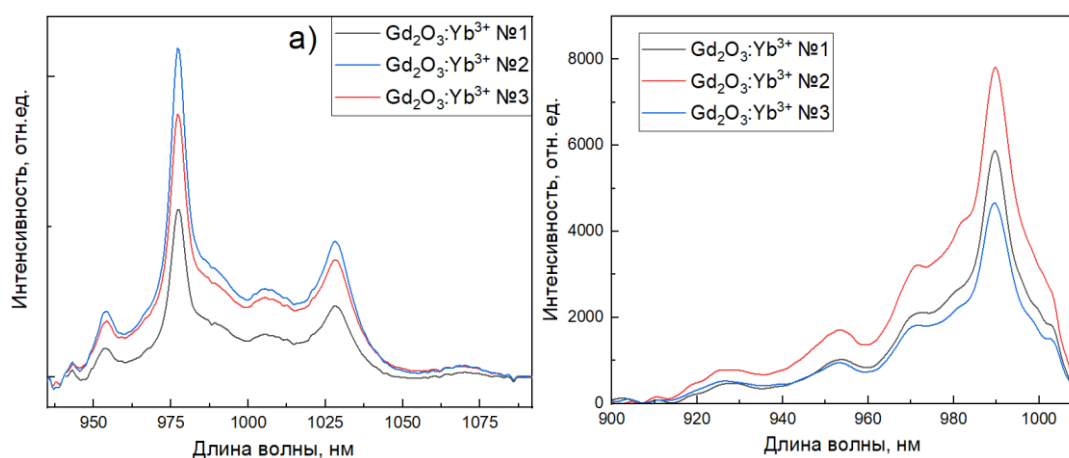


Рисунок 1 – Спектры стоксовой (а) и антистоксовой (б) люминесценции порошков $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$

В разделе 3.4 описывается исследование влияния изоморфного замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} на структуру и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков YAG , легированных иттербием и церием. Было показано, что при увеличении степени замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} увеличивается объём элементарной ячейки и уменьшается средний размер нанокристаллов, что показано на Рисунке 2.

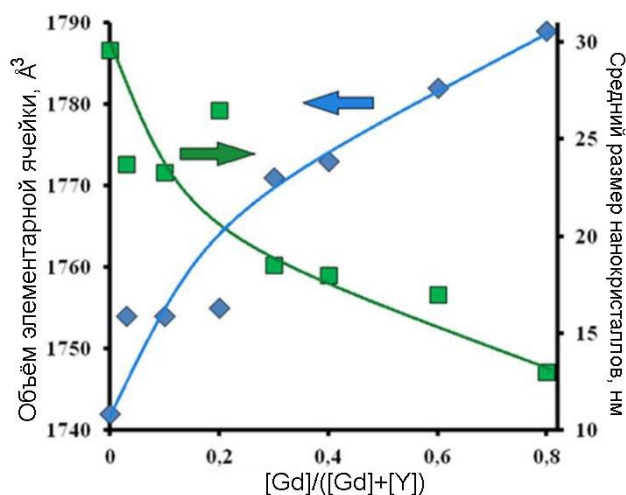


Рисунок 2 – Зависимость объёма элементарной ячейки и среднего размера нанокристаллов YAG:Yb^{3+} от степени частичного замещения иттрия на гадолиний

Рентгеновские дифрактограммы полученных материалов представлены на Рисунке 3. Нанокристаллические порошки YAG с изоморфным замещением до 40% ионов иттрия на гадолиний состоят из фазы алюмоиттриевого граната. При замещении 60% ионов иттрия помимо YAG образуется кристаллическая фаза GAP (GdAlO_3). Было показано, что полимерно-солевой метод позволяет получить метастабильную фазу GAG ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) при степени изоморфного замещения 80-100 %.

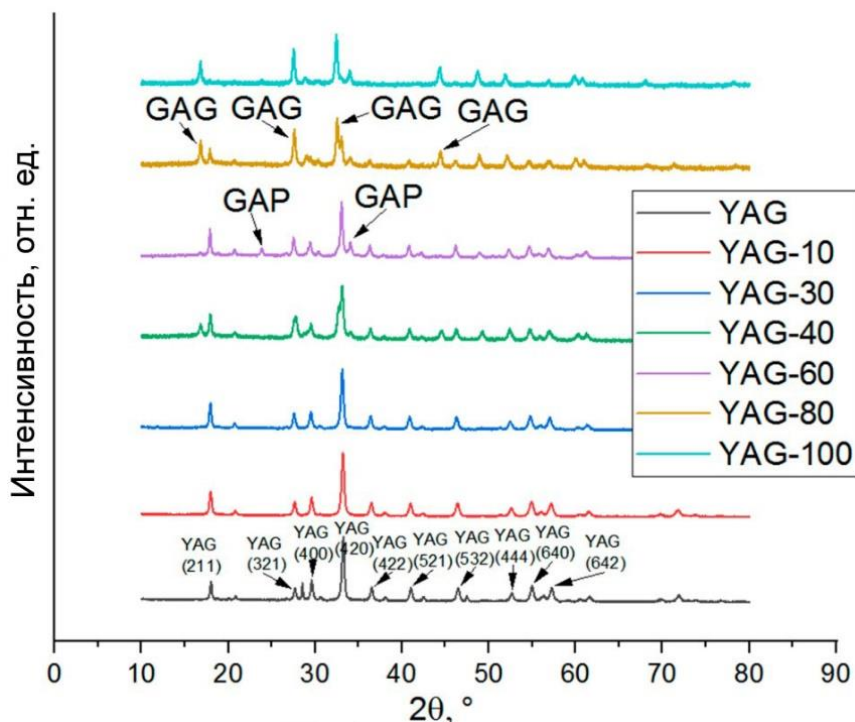


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы порошков $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Было показано, что изоморфное замещение ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в нанокристаллических порошках YAG:Yb^{3+} позволяет достигнуть уширения спектров люминесценции иттербия, что представляет интерес для создания

активных сред для лазеров с синхронизацией мод. Степень изоморфного замещения 40% позволяет достигнуть уширения спектра на 13%.

Изоморфное замещение (до 80%) ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в нанокристаллических порошках $YAG:Ce^{3+}$ приводит к сдвигу полосы люминесценции в длинноволновую область спектра. Синтезированные люминофоры характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции (60-70%). На Рисунке 4 представлены спектры люминесценции и диаграмма цветности. По диаграмме цветности было определено оптимальное значение степени изоморфного замещения для синтеза люминофора, позволяющего получить белый светодиод на основе светодиода с длиной волны 470 нм. Это значение лежит в диапазоне 30-40%.

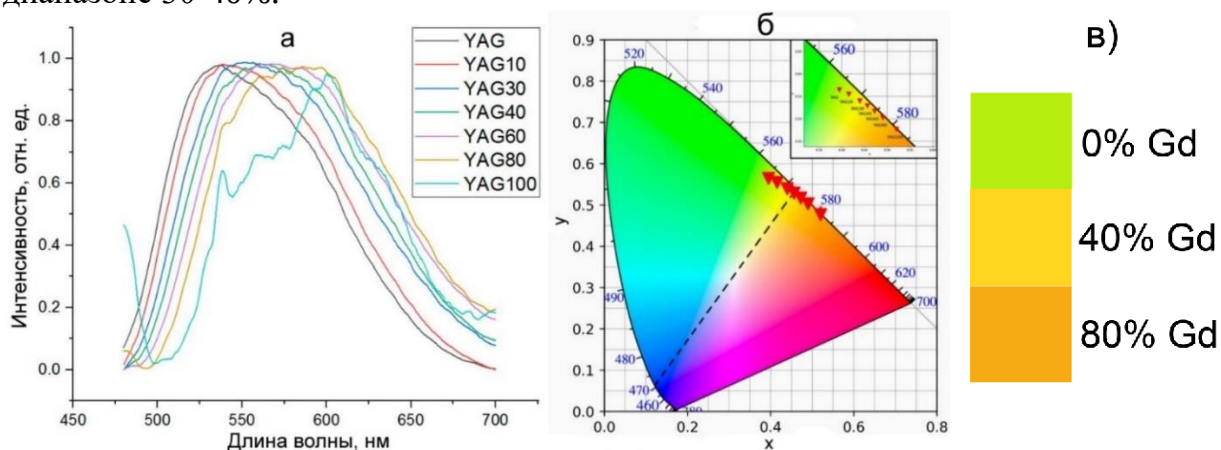


Рисунок 4 – Спектры люминесценции (а) и диаграмма цветности (б, в) порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

В четвертой главе описывается применение модифицированного метода Печини в задаче синтеза фотокаталитического материала $ZnO-MgO$. Метод заключается в использовании поливинилпирролидона и лимонной кислоты. Масса ПВП во всех исходных растворах составила 5 г, значения массы лимонной кислоты указаны в Таблице 2 (все массы даны в пересчете на 200 мл исходного раствора; 2,5 г конечного продукта), где также приведены структурные характеристики синтезированных образцов, полученные из рентгеновских дифрактограмм. Дифрактограмма одного из образцов, а также схема замещения ионов цинка ионами магния в структуре ZnO представлены на Рисунке 5. Расчетная массовая доля оксида магния во всех образцах составляет 10 %.

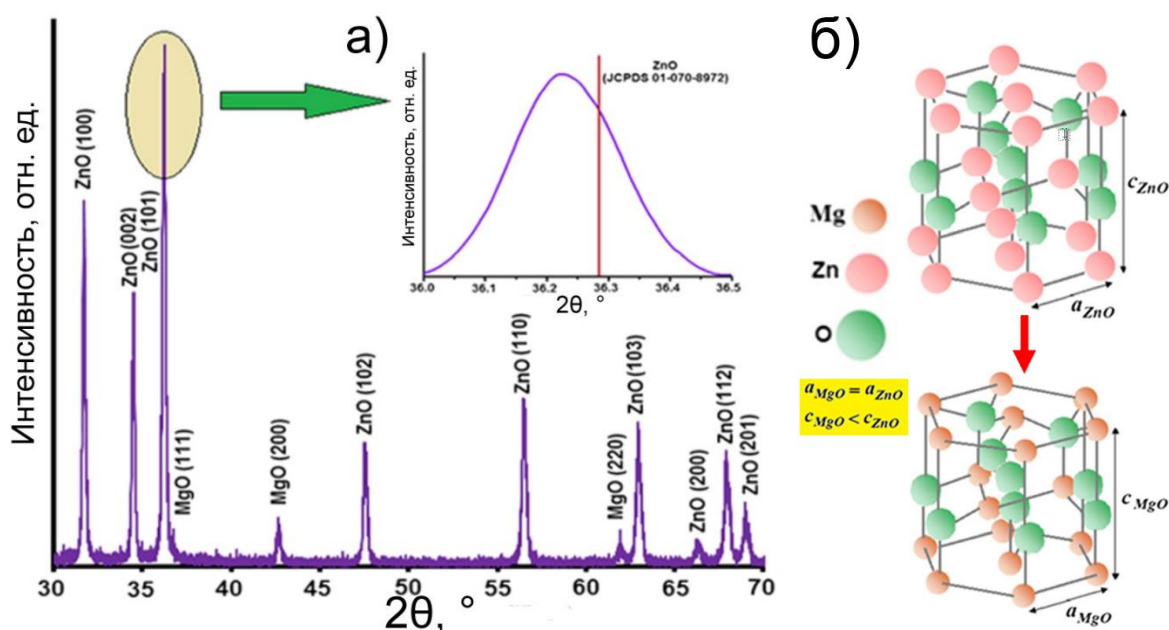


Рисунок 5 – а) Рентгеновская дифрактограмма порошка ZnO-MgO (7,5 г ЛК);
б) схема замещения ионов цинка ионами магния в структуре ZnO

Таблица 2 – Параметры структуры нанокристаллических порошков ZnO-MgO

Образец	Средний размер нанокристаллов, нм	Параметр решетки a , Å	Параметр решетки c , Å	c/a	$I_{\text{ZnO}(101)}/I_{\text{MgO}(200)}$
5 г ЛК	27	3,2488(2)	5,1830(5)	1,5953	13,9
7,5 г ЛК	29	3,2485(4)	5,1827(8)	1,5954	13,0
10 г ЛК	29	3,2505(4)	5,1837(8)	1,5947	15,9
12,5 г ЛК	26	3,2492(5)	5,1834(12)	1,5953	17,2
ZnO (JCPDS 01-070-8072)	-	3,2465	5,2030	1,6026	-

Замещение ионов Zn^{2+} ионами Mg^{2+} не приводит к изменению параметра a , но уменьшает параметр c . Это может быть связано с анизотропией структуры гексагональных кристаллов оксида цинка, в частности с анизотропией плотности упаковки атомов в кристаллической решетке. Корреляции между концентрацией лимонной кислоты в исходном растворе, средним размером нанокристаллов и параметрами решетки не наблюдается, однако увеличение концентрации лимонной кислоты в исходном растворе приводит к уменьшению соотношения $I_{\text{ZnO}(101)}/I_{\text{MgO}(200)}$. Таким образом, использование лимонной кислоты в ходе синтеза способствует внедрению ионов магния в структуру ZnO.

СЭМ-изображения частиц порошков ZnO-MgO представлены на Рисунке 6.

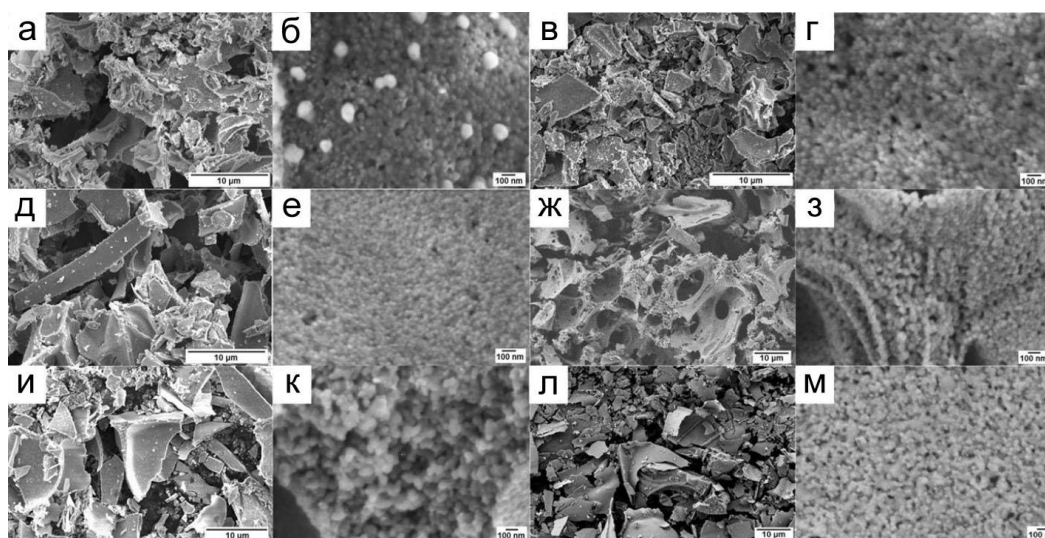


Рисунок 6 – СЭМ-изображения порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини, образцы: 5 г ПВП + 5 г ЛК (а, б), 5 г ПВП + 7,5 г ЛК (в, г), 5 г ПВП + 10 г ЛК (д, е), 5 г ПВП + 12,5 г ЛК (ж, з), 5 г ПВП (и, к), 12,5 г ЛК (л, м)

Из Рисунка 6 видно, что добавка лимонной кислоты в ходе синтеза оказывает существенное влияние на морфологию частиц порошков и приводит к уменьшению среднего размера нанокристаллов. Образец, полученный с использованием только лимонной кислоты, представляет собой пористую массу, состоящую из наноразмерных частиц. Образцы, синтезированные с использованием ПВП, представляют собой агрегаты частиц, в которых отдельные нанокристаллы более ярко выражены.

Результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности образца, синтезированного из раствора с самым высоким содержанием лимонной кислоты, представлены на Рисунке 7. Значение константы скорости реакции для процесса фотокаталитического разложения модельного красителя Chicago Sky Blue было получено путём аппроксимации кривой кинетическим уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда. Полученное значение составляет $0,062 \text{ мин}^{-1}$, что свидетельствует о высокой фотокаталитической активности синтезированного материала.

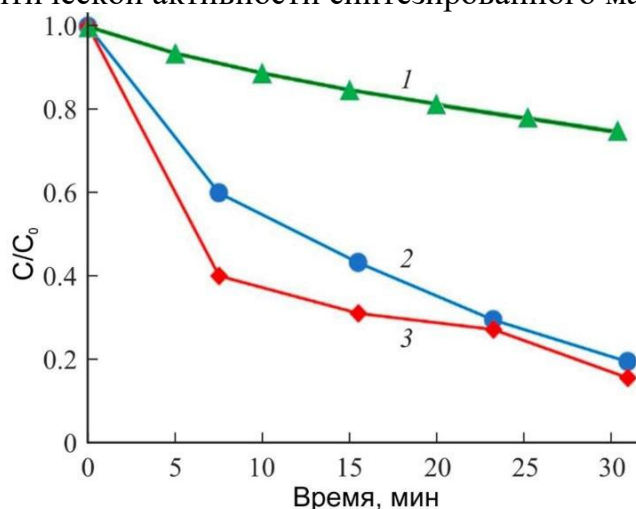


Рисунок 7 – Зависимости относительной концентрации красителя Chicago Sky Blue от времени в процессе фотолиза (1), адсорбции (2) и фотокаталитического разложения (3)

В пятой главе представлены примеры практического применения материалов, синтезированных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

В разделе 5.1 продемонстрировано использование поливинилпирролидона в качестве стабилизатора для контроля размера частиц при синтезе неорганических пигментов (PbS и CuS) методом осаждения из раствора. Полученные органо-неорганические композиты на основе эпоксидной смолы и неорганических пигментов обладают высоким поглощением в видимой части спектра, а также повышенным коэффициентом отражения в ближней ИК области спектра. Была продемонстрирована возможность модификации микротвердости материалов путём изменения состава вводимого неорганического пигмента.

В разделе 5.2 описывается создание люминесцентного волоконного датчика на основе нанокристаллических порошков $\text{YAG}:\text{R}^{3+}$ ($\text{R}=\text{Ce}$, Yb , Dy), синтезированных полимерно-солевым методом. На Рисунке 8 представлена конструкция датчика. На Рисунке 9 представлены температурные зависимости интенсивности люминесценции синтезированных люминофоров.

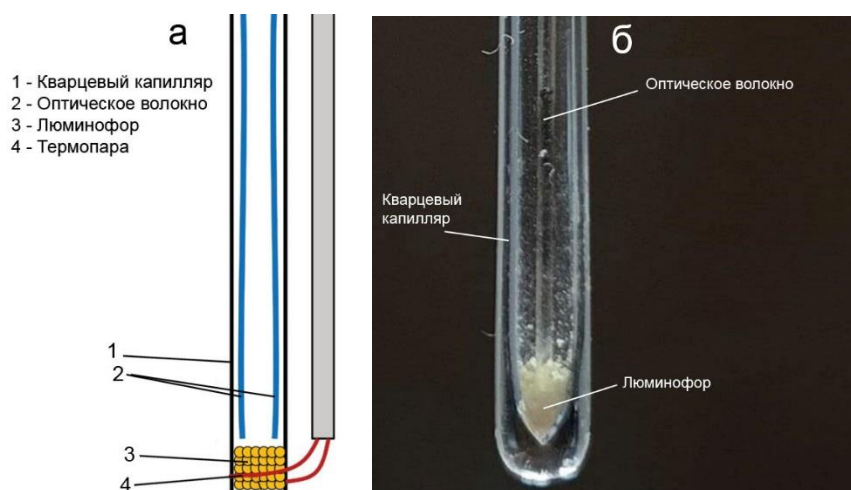


Рисунок 8 – Конструкция (а) и фотография (б) люминесцентного волоконного датчика на основе люминофоров $\text{YAG}:\text{R}^{3+}$

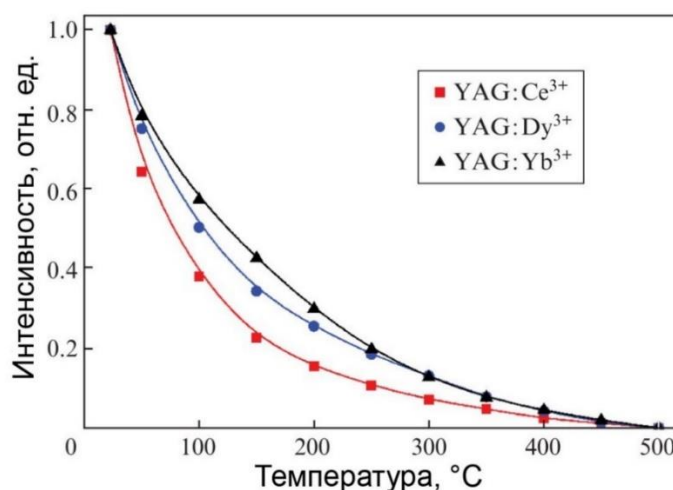


Рисунок 9 – Температурные зависимости интенсивности люминесценции люминофоров

Наибольшее изменение интенсивности люминесценции при температурах до 150 °С наблюдается для люминофора YAG:Ce^{3+} , что позволяет обеспечить максимальную чувствительность датчика в этом диапазоне. Датчики температуры на основе YAG:Dy^{3+} и YAG:Yb^{3+} обладают более высокой чувствительностью при более высоких температурах.

Раздел 5.3 посвящен материалам системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированным низкотемпературным золь-гель методом с использованием ПВП. В разделе 5.3.1 описывается исследование материалов данной системы, активированных ионами марганца. Получены материалы, люминесцирующие в синей и желто-красной области спектра. Было показано, что введение марганца приводит к ускорению кристаллизации материала, что продемонстрировано на Рисунке 10. В работе также описан подобный эффект при введении в исходный раствор гидрофторида аммония.

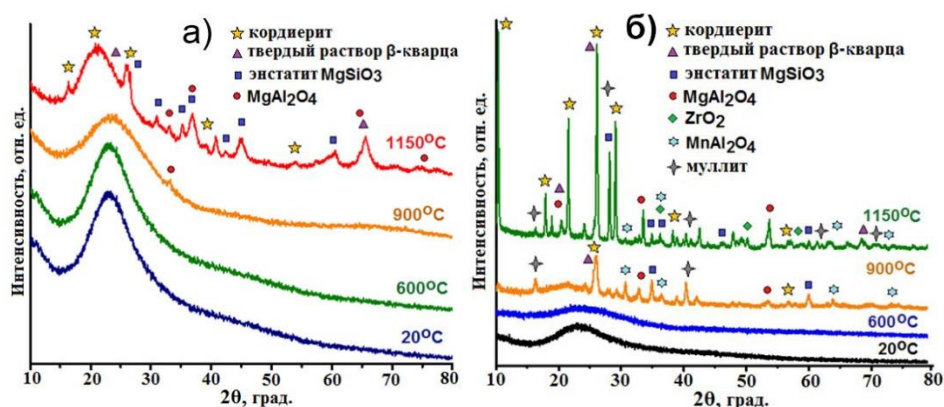


Рисунок 10 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, не содержащих Mn^{2+} (а), содержащих Mn^{2+} (б)

В разделе 5.3.2 описывается способ модификации огнеупорной кварцевой керамики золь-гель композицией состава $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, не содержащей марганец. Было показано, обработка такой композицией позволяет повысить прочность на изгиб кварцевой керамики на 23 %. Также было показано, что введение золь-гель композиции препятствует образованию фазы кристобалита, ухудшающей механические свойства кварцевой керамики.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны методики модификации структуры фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов при синтезе низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Нанокристаллические порошки YAG:Yb^{3+} , YAG:Ce^{3+} , YAG:Dy^{3+} и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}$ были синтезированы полимерно-солевым методом. Кристаллическая фаза алюмоиттриевого граната была получена при температурах синтеза от 900 °С. Было показано, что изменение содержания ПВП в исходном растворе и температуры синтеза, а также нанесение золь-гель покрытия SiO_2 позволяют варьировать средний размер нанокристаллов. Были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции порошков YAG, активированных иттербием, церием и диспрозием. Форма спектров совпадает с формой спектров соответствующих монокристаллических сред. Впервые были получены спектры стоксовой и

антистоксовой люминесценции нанокристаллов $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$. Средний размер кристаллов синтезированных порошков лежит в диапазоне 18-40 нм.

Один из подходов к модификации структуры и свойств при синтезе наноматериалов жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона – изоморфное замещение ионов кристаллической решетки – был продемонстрирован на примере изоморфного замещения ионов иттрия ионами гадолиния в нанокристаллических порошках $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$, синтезированных полимерно-солевым методом. Было проведено исследование фазового состава таких материалов при замещении Y^{3+} на Gd^{3+} от 0 до 100%. Была продемонстрирована возможность изоморфного замещения до 40% ионов иттрия с сохранением фазового состава, а также возможность получения метастабильной фазы $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с помощью полимерно-солевого метода. Также было исследовано влияние изоморфного замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} на люминесцентные свойства ионов иттербия и церия в матрице YAG. Изоморфное замещение 40% ионов иттрия позволяет достичь уширения полосы люминесценции иттербия на 13%, что представляет интерес для задачи синтеза керамической активной среды для лазеров с синхронизацией мод. Синтезированные порошки $\text{YGdAG}:\text{Ce}^{3+}$ обладают высоким квантовым выходом (60-70 %) и имеют перспективы применения в качестве люминофоров для создания белых светодиодов. Введение ионов гадолиния позволяет смещать спектр эмиссии люминофоров в длинноволновую область спектра.

Для синтеза фотокаталитических материалов – порошков ZnO-MgO – был использован модифицированный метод Печини, который можно рассматривать как развитие полимерно-солевого метода, включающее в себя черты золь-гель метода Печини. Было показано, что введение лимонной кислоты в исходный раствор способствует внедрению ионов магния в структуру ZnO . Было показано, что полученный материал обладает высокой фотокаталитической активностью, средний размер нанокристаллов лежит в диапазоне 20-30 нм.

Низкотемпературный золь-гель метод с использованием поливинилпирролидона был использован для синтеза люминофоров системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, активированных ионами марганца. Была зарегистрирована люминесценция синтезированных материалов в синем и желто-красном диапазонах спектра. Было показано, что введение ионов Mn^{2+} приводит к уменьшению температуры кристаллизации материала. Схожий эффект был достигнут при введении в исходный раствор гидрофторида аммония.

Также в качестве примеров практического применения материалов, синтезированных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, были представлены светопоглощающие органо-неорганические композиты с использованием пигментов, полученных методом осаждения из раствора; люминесцентный волоконно-оптический датчик температуры и золь-гель композиция системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ для пропитки кварцевой керамики. Было показано, что обработка керамики такой композицией и последующая термообработка препятствуют образованию фазы кристобалита и приводят к повышению прочности керамики на 23 %.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в журналах из Перечня ВАК:

1. Bulyga, D. V. Structural engineering of ZnO–MgO intermediates for functional ceramics / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, A. V. Nashchekin // Research on Chemical Intermediates. – 2022. – V. 48. – №. 11. – P. 4785-4796.
2. Bulyga, D. V. Influence of isomorphic substitution of Y^{3+} ions by Gd^{3+} ions on structural and luminescent properties of Yb:YAG nanopowders / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, R. V. Sadovnichii, M. A. Khodasevich // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – V. 285. – P. 115980.
3. Bulyga, D. V. YAG:Ce Nanophosphors Synthesized by the Polymer–Salt Method for White LEDs with Isomorphic Substitution of Yttrium by Gadolinium / D. V. Bulyga, D. A. Gavrilova, S. K. Evstropiev, I. A. Arefina, M. K. Myagkih, A. A. Shelemanov // Crystals. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1156.
4. Bulyga, D.V. Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev // Research on Chemical Intermediates. – 2021. – V. 47. – №. 8. – P. 3501-3514.
5. Евстропьев, С. К. Модификация кварцевой керамики нанесением золь-гель композиции системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ / С. К. Евстропьев, В. М. Волинкин, А. С. Саратовский, Д. П. Данилович, В. В. Демидов, К. В. Дукельский, Д. В. Булыга, С. О. Сысолятин // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 2. – С. 200-208.
6. Евстропьев, С. К. Люминесцентные волоконно-оптические датчики на основе нанолуминофоров YAG: R^{3+} ($R = Ce, Dy, Yb$) для измерения температуры в диапазоне 20-500 °С / С. К. Евстропьев, В. В. Демидов, Д. В. Булыга, Р. В. Садовнический, Г. А. Пчелкин, Д. Н. Шурупов, Ю. Ф. Подрухин, А. С. Матросова, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский // Квантовая электроника. – 2022. – Т. 52. – № 1. – С. 94-99.
7. Булыга, Д. В. Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя нанокомпозитом ZnO–MgO / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. – № 9. – С. 1455-1462.
8. Булыга, Д. В. Фазовый состав и люминесцентные свойства нанопорошков $Yb^{3+}:(Gd_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ при изоморфном замещении ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} / Д. В. Булыга, Р. В. Садовнический, К. В. Дукельский, С. К. Евстропьев // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 2. – С. 236-240.
9. Волинкин, В. М. Оптические композиты на основе органических полимеров и полупроводниковых пигментов [Optical composites based on organic polymers and semiconductor pigments] / В. М. Волинкин, С. К. Евстропьев, Д. В. Булыга, А. Д. Морковский, С. С. Пашин, К. В. Дукельский, А. В. Бурдин, И. Б. Бондаренко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics]. – 2022. – Т. 22. – № 1(137). – С. 10-17.
10. Матросова, А. С. Люминесцентный волоконно-оптический датчик температуры на основе нанокристаллов Ce:YAG и многомодового волоконного световода / А. С. Матросова, Д. В. Булыга, Р. В. Садовнический, Г. А. Пчелкин, Д. Н. Шурупов, В. В. Демидов, С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский, Ю. Ф. Подрухин, А. А. Слобожанинов // Фотон-Экспресс. – 2021. – № 6(174). – С. 282-283.

11. Булыга, Д.В. Полимерно-солевой синтез нанопорошков Yb:YAG и исследование их структуры и люминесцентных свойств / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Н. К. Кузьменко, Р. В. Садовничий, Н. В. Никоноров // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – № 8. – С. 1068-1073.

Патенты:

1. Пат. 2815703 Российская федерация, МПК C04B 35/14 (2006.01), C04B 41/84 (2006.01). Способ получения кварцевой керамики [Текст] / Евстропьев С.К.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество “Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”. - № 2023103421; заявл. 14.02.2023; опубл. 2024.03.20, Бюл №8. 11 с. : ил. 4.

Тезисы докладов конференций:

1. Булыга, Д.В. Нанолюминофоры YAG:Ce,Gd для создания белых светодиодов, синтезированные полимерно-солевым методом / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Д. А. Гаврилова, М. К. Мягих // Невская фотоника-2023, Всероссийская научная конференция с международным участием, сборник научных трудов. – 2023. – С. 250.

2. Булыга, Д. В. Влияние изоморфного замещения Y^{3+} на Gd^{3+} в нанокристаллических порошках YAG:Ce³⁺ на их структурные и люминесцентные свойства / Д. В. Булыга, Д. А. Гаврилова, С. К. Евстропьев, В. М. Волинкин // XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов (Москва, 1-3 февраля 2023г.). – 2023. – С. 272-273.

3. Булыга, Д. В. Исследование разработанных светопоглощающих оптических композитов на основе эпоксидных полимеров / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, А. Д. Морковский, С. С. Пашин // XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов (Москва, 26-28 января 2022г.). – 2022. – С. 241-242.

4. Булыга, Д. В. Синтез нанокристаллических порошков ZnO-MgO методом Печини с использованием поливинилпирролидона / Д. В. Булыга, Р. В. Садовничий, А. В. Нащекин // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – 2022.

5. Булыга, Д. В. Полимерно-солевой синтез нанокристаллов иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами иттербия / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Н. К. Кузьменко // X Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов (Москва, 27-29 января 2021г.). – 2021. – С. 225-226.

6. Булыга, Д. В. Результаты исследования влияния различных органических стабилизаторов на морфологию и спектральные свойства наночастиц сульфида свинца / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, А. Д. Морковский, С. С. Пашин // V научный форум телекоммуникации: теория и технологии ТТТ-2021. «Физика и технические приложения волновых процессов ФиТПВП-2021»: Материалы XIX Международной научно-технической конференции. – 2021. – С. 53.

7. Булыга, Д. В. Структурные характеристики нанокристаллических порошков Yb:YAG, синтезированных полимерно-солевым методом / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Ю. Ф. Подрухин, Р. В. Садовничий // Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках

мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году «Неделя науки-2021» (с международным участием) – 2021. – С. 281.

8. Булыга, Д. В. Исследование люминесцентных свойств нанопорошков смешанного граната $(Y_{(1-x)}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb$, синтезированных полимерно-солевым методом / Д. В. Булыга, С. К. Евстропьев, Р. В. Садовничий, М. А. Ходасевич // Материалы XII научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 193-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году. – 2021. – С. 117.

9. Булыга, Д. В. Полимерно-солевой синтез нанокристаллических порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного иттербием / Д. В. Булыга // Материалы XXXI Менделеевской школы-конференции молодых ученых. – 2021. – С. 91.

10. Булыга, Д. В. Спектрально-люминесцентные свойства нанодисперсных порошков $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$, синтезированных полимерно-солевым методом / Д. В. Булыга // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание – 2021.