

никеля и pH раствора. Показано, что все сплавы, независимо от мольной доли никеля, содержат фазу аморфного палладия; в сплавах с содержанием никеля 7—12 ат. %, кроме того, присутствует фаза твердого раствора палладия (20 ат. %) в никеле, а в сплавах с содержанием никеля более 36 ат. % имеет фаза Ni_3P .

4. Определено, что пленки сплава Pd—Ni, полученного из растворов с оптимальным соотношением концентраций солей палладия и никеля, равным 1 : 8, состоят из плотно упакованных зерен с размерами 0,7—2,0 мкм, имеющих многочисленные зародыши величиной 0,07—0,20 мкм. Микроструктура пленок существенным образом зависит от концентрации соли никеля в растворе: покрытия пористы при ее недостатке и содержат трещины при ее избытке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С. Н. Электроосаждение сплавов палладия. Саратов, 1978. 91 с.
2. Fan C., Xu C., Abur I. A., Blair A. Chinchankar // *Plat. Surf. Finish.* 2000. Vol. 88, № 7. P. 64—58.
3. Graham A. H. Dike-Biegunski, Updegraff S. W. // *Plat. Surf. Finish.* 1987. Vol. 70, № 12. P. 52—57.
4. Fukumoto Y., Kawashima, Hayashi T. // *Surf. Coat. Technol.* 1986. Vol. 27. P. 145—150.
5. Виноградов С. Н., Стариков В. Н. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1998. Т. 6, № 2. С. 28—31.
6. Сняжков Д. Ю., Кругликов С. С., Головачанская Р. Г. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2001. С. 33—36.
7. Pat. 5342504 USA Palladium-nickel alloy plating solution.
8. Pat. 4100039 USA Method for plating palladium-nickel alloy.
9. Pat. 3418143 USA Bath for electroless deposition of palladium.
10. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. *Химическое осаждение металлов из водных растворов.* Минск, 1987. 270 с.
11. Вашкалис А. Ю., Ягмине А. В., Прокопчик А. Ю. // *Материалы 16-й Респ. конф. электрохим.* Лит. ССР. Вильнюс, 1978. С. 184—187.

УДК 546.145+541.182+535.37

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Л. Т. ПОТАПЕНКО,
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные пленки, активированные ионами лантаноидов, характеризуются высокими эксплуатационными параметрами, однако из-за малой ширины и сечения внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов они не обеспечивают высокую интенсивность люминесценции. Одним из

путей преодоления этого недостатка является использование подходящих сенсibilизаторов люминесценции. Перспективным в этом плане представляется дополнительное легирование таких пленок наночастицами серебра и золота. Ранее нами обнаружено многократное (до 1000 и более раз) увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в пленках GeO_2 в присутствии серебра (10—20 мольн. %) после их прогрева на воздухе при 650—750 °С [1, 2]. Аналогичный эффект имеет место и в пленках GeO_2 , допированных одновременно серебром и золотом [3—5]. При этом оказалось, что даже небольшие добавки золота (0,3 мольн. %) существенно влияют на люминесценцию европия и сдвигают температурную область появления эффекта до 800—900 °С. Наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в указанных системах предположительно связано с формированием сложных оптических центров, включающих ионы Eu^{3+} и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , образующиеся на поверхности наночастиц серебра или сплава Ag—Au в результате их окисления в процессе термообработки на воздухе. Особенностью таких сложных центров является эффективная внутрицентровая сенсibilизация люминесценции Eu^{3+} указанными олигомерными кластерами.

Цель данной работы — изучение влияния термостимулируемых структурно-фазовых превращений в системе $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$, допированной наночастицами золота на ее спектрально-люминесцентные свойства. Сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки и ксерогели $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ получали из соответствующих композитных зольей, для формирования которых использовали золь SiO_2 (рН 8,5, $\omega = 3,0$ масс. %), полученный ионообменным способом из силиката натрия, и GeO_2 (рН 7,5, $\omega = 7,0$ масс. %), полученный пересаживанием GeO_2 в присутствии аммиака. Eu(III) в виде раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ медленно при интенсивном перемешивании вводили в золь SiO_2 , а затем смешивали полученный композитный золь с золем GeO_2 . В смесь оксидных зольей, как указано выше, вводили Au(III) в виде раствора HAuCl_4 и перемешивали для равномерного распределения компонентов. Пленки наносили послойно методом центрифугирования на кварцевые подложки (толщина пленки ~ 100 нм) с сушкой каждого слоя на воздухе при 300 °С в течение 5 мин и подвергали термической обработке в кумулятивном режиме при температурах 300—800 °С в течение 1 ч.

В работе исследовали пленки, расчетные соотношения в которых (мольн. %) составили: $85\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2$; $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$; $80\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$.

Оптические спектры поглощения снимали на спектрофотометре Cary 500. Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 290$ нм.

Размеры и форму частиц в зольях и пленках определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-100. Для идентификации продуктов, формируемых в изучаемой системе в процессе термообработки на воздухе, использовали РФА, ДСК, ИК-исследования порошков ксеро-

гелей, выделяемых из соответствующих золей, которые высушивали и прогревали на воздухе в тех же условиях, что и пленки. Размер частиц дисперсной фазы в исходных оксидных золях составлял 5—35 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$. В пленках $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ во всем исследуемом интервале температур 300—900 °С присутствуют наночастицы Au, что подтверждается данными оптической спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 1, а и 2, а, б), и их размер в зависимости от температуры прогрева изменяется с 10—25 нм (300 °С) до 25—50 нм (800 °С). Форма частиц при этом изменяется от овальной до сферической с четкой огранкой с одновременным уменьшением их полидисперсности.

По данным термического анализа ксерогелей $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$, проведенного на воздухе в интервале температур 100—900 °С (рис. 3), наблюдаются эндоэффект при 100 °С и экзоэффекты с максимумами при 240, 750 и 800 °С. Эндоэффект при 100 °С и экзоэффект при 240 °С сопровождаются потерей массы и их можно отнести соответственно к удалению воды и разложению HAuCl_4 с образованием Au. Экзоэффекты при 750 и 800 °С, для которых не наблюдается потери массы, указывают на протекание структурно-фазовых процессов в исследуемой системе.

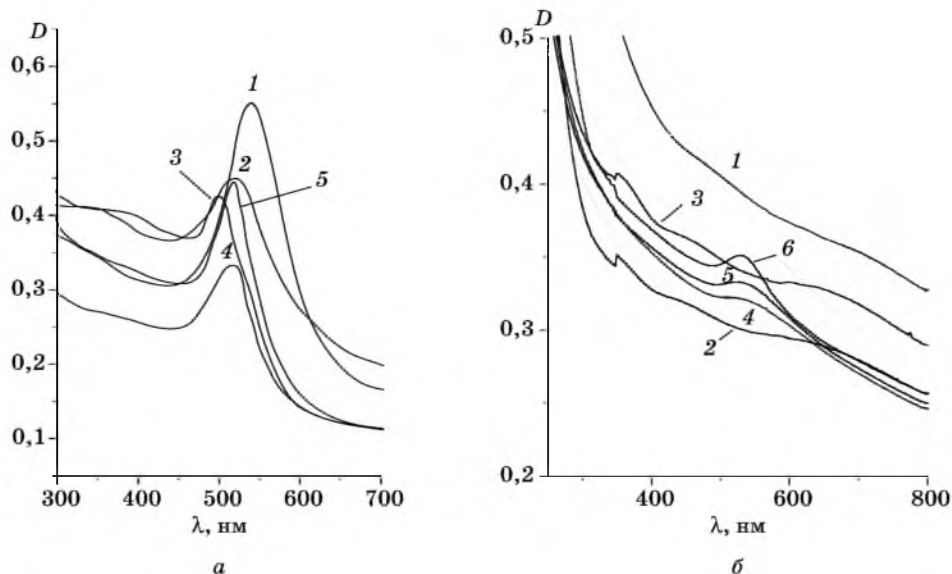


Рис. 1. Оптические спектры поглощения трехслойных пленок: а — $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$, б — $80\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1, 2, 3) и $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$ (4, 5, 6), прогретых на воздухе при температурах, °С: 300 (1, а), 400 (2, а), 500 (3, а), 600 (1, б; 4, б); 700 (4, а; 2, б; 5, б), 800 (5, а; 3, б; 6, б)

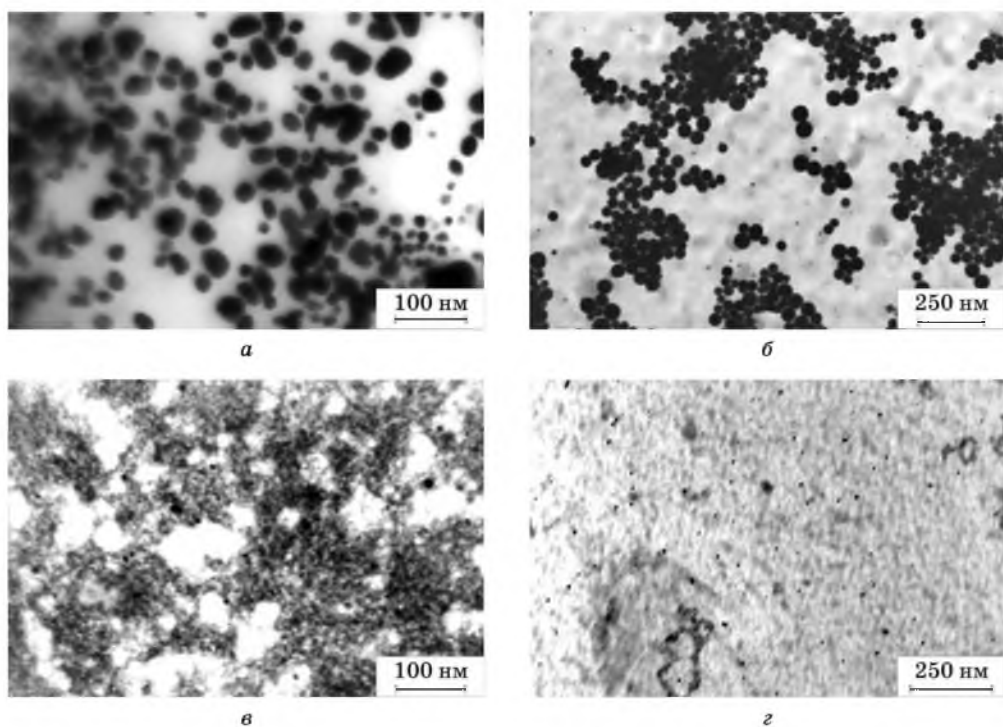


Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок $84\text{SiO}_2-15\text{GeO}_2-1\text{Au}$ (а, б) и $79,7\text{SiO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-0,3\text{Au}$ (в, з), прогретых на воздухе при температурах °С: а — 300, б — 800, в — 400, з — 600

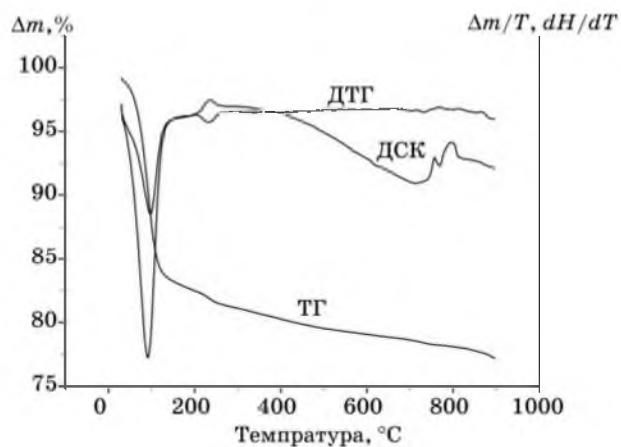


Рис. 3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов ксерогелей $84\text{SiO}_2-15\text{GeO}_2-1\text{Au}$

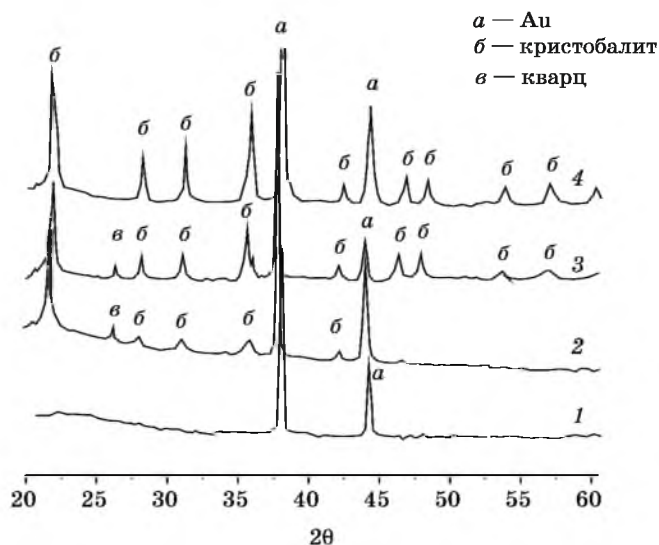


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, выделенных из композитных зелей $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ и прогретых на воздухе в кумулятивном режиме $^\circ\text{C}$: 300 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4)

Действительно, по данным РФА в интервале $300\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ SiO_2 и GeO_2 рентгеноаморфны (рис. 4), а при $700\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$ формируется кристаллическая фаза SiO_2 со структурой кварца и кристобалита, GeO_2 остается аморфным. При $900\text{ }^\circ\text{C}$ SiO_2 полностью трансформируется в кристобалит. Такие же продукты формируются при уменьшении концентрации Au в ксерогелях до 0,3 мольн. %. По данным ИК-спектроскопии в спектрах образцов (рис. 5), прогретых при $600\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдаются полосы поглощения при $460, 792, 1068\text{ см}^{-1}$ и $550, 876\text{ см}^{-1}$, характерные соответственно для колебаний связей Si—O—Si и Ge—O—Ge [6]. В спектрах образцов, прогретых при $700\text{ }^\circ\text{C}$, появляются полосы поглощения в области 600 и 990 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи Si—O—Ge , при этом полосы, характерные для связей Ge—O—Ge , исчезают. С учетом данных ИК-спектроскопии можно предположить, что при $T > 700\text{ }^\circ\text{C}$ в исследуемой системе формируется твердый раствор $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ со структурой кристобалита.

Система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$.

В пленках $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$ во всем исследуемом интервале температур в соответствии с данными электронной микроскопии (рис. 2, в, г) присутствуют наночастицы Au, однако их размер значительно (в 2—3 раза) меньше, чем в пленках без Eu_2O_3 . Так, при $300\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ размер частиц золота лежит в пределах 3—5 нм, и увеличивается до 35—50 нм при $700\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$. В оптических спектрах (рис. 1, б) только при $700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается появление слабого поглощения в области $500\text{—}600\text{ нм}$, которое при $800\text{ }^\circ\text{C}$ становится более выраженным с $\lambda_{\text{max}} = 516\text{ нм}$, и его можно отнести к плаз-

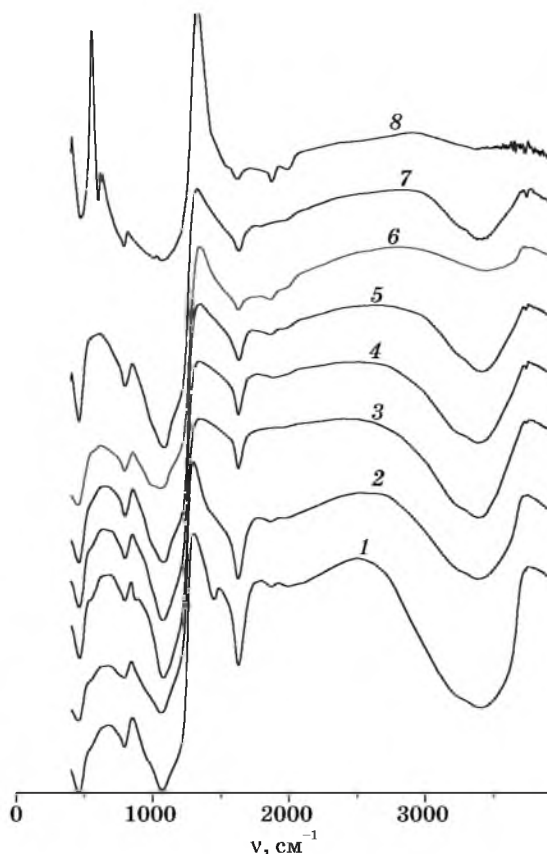


Рис. 5. ИК-спектры образцов ксерогелей $84\text{SiO}_2-15\text{GeO}_2-1\text{Au}$, прогретых на воздухе в кумулятивном режиме: 80 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 700 (6), 800 (7), 900 °C (8)

монному поглощению наночастиц золота. По данным РФА образцы ксерогелей, прогретые в том же интервале температур, являются аморфными, и фаза золота в них не определяется, т. е. присутствие в матрице $\text{Eu}(\text{III})$ препятствует кристаллизации компонентов системы.

На рис. 6 приведены спектры люминесценции пленок, отожженных при различных температурах, иллюстрирующие влияние наночастиц Au на люминесценцию Eu^{3+} . В присутствии Au в пленках наблюдается перераспределение относительных интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\lambda \approx 590$ нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($\lambda \approx 615$ и 700 нм) ионов Eu^{3+} . Это указывает на изменение структуры оптических центров Eu^{3+} при отжиге в температурном диапазоне $T_{\text{отж}} = 300-800$ °C. Кроме того, при $T_{\text{отж}} = 300$ °C (кривая 1) в спектре присутствуют относительно слабые узкие полосы и в более коротковолновой

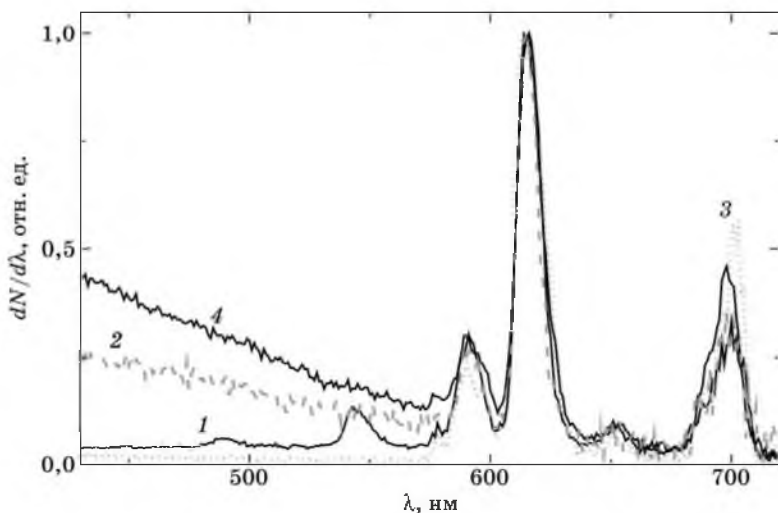


Рис. 6. Спектры люминесценции пленок $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$, отожженных при различных температурах: 300 (1), 500 (2), 600 (3), 800 °C (4), $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм

области спектра, которые можно приписать переходам ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda \approx 545$ нм), ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ либо ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda \approx 490$ нм) и ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\lambda \approx 450$ нм) ионов Eu^{3+} , которые отсутствуют в спектрах люминесценции пленок, не содержащих золота. Указанные коротковолновые полосы исчезают при температуре отжига 500 °C и выше, когда в оптических спектрах этих пленок появляется плазменная полоса, характерная для наночастиц Au с размерами ~ 10 нм. Можно предположить, учитывая температуру разложения HAuCl_4 [7], что при $T_{\text{отж}} = 300$ °C в пленке формируются очень малые частицы Au, которые приводят к кардинальному изменению локального окружения ионов Eu^{3+} и соответственно его спектрально-люминесцентных свойств. Этот вопрос требует специального исследования.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза стабильных композитных зольей $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$ и $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ и пленок на их основе.

2. Установлено, что при термообработке в интервале 300—900 °C на воздухе нанокompозитной системы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$, сформированной золь-гель методом, образуются наночастицы золота, оказывающие существенное влияние на структурно-фазовые превращения матрицы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$, способствуя ее кристаллизации.

3. Установлена зависимость спектрально-люминесцентных свойств Eu-содержащих пленок $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$ от размеров формируемых в них наночастиц золота. Показано, что присутствие европия (III) препятствует кристаллизации компонентов системы в интервале 300—900 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Malashkevich G. E., Shevchenko G. P., Serezkina S. V., Pershukovich P. P.* // The 13th Int. Workshop on Sol—Gel Science and Technology, Los Angeles, 2005. P. 140.
2. *Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сержкина С. В.* и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 10. С. 1804—1814.
3. *Malashkevich G. E., Shevchenko G. P., Serezkina S. V., Denisenko G. A.* // The 2nd International Conference of Physics of Laser Crystals. Yalta, Crimea. 2005. P. IOT4.
4. *Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сержкина С. В.* и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 20, № 11. С. 1662—1667.
5. *Бокшиц Ю. В., Ващенко С. В., Ступак А. П., Шевченко Г. П.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 3. С. 528—533.
6. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А. Г. Владова, В. А. Флоринской. Л.: Химия, 1972. 304 с.
7. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1971. 480 с.

УДК 541.136

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Е. В. ТРЕТЬЯК, А. В. ПРУДНИКОВ,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ, М. В. КОРЖИК, В. А. МЕЧИНСКИЙ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ,
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ**

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуален вопрос создания энергосберегающих технологий производства оптических материалов широкого применения. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание оптически прозрачных керамик. В мире уже накоплен достаточный опыт по производству скинтилляционных керамик из порошков микронной дисперсности [1—3], однако не вызывает сомнения тот факт, что использование нанотехнологий позволит существенно расширить ассортимент таких материалов за счет использования наноразмерных порошков и получить керамики, сочетающие в себе высокий выход скинтилляций, быстродействие и высокую тормозную способность.

Имеется много публикаций, касающихся методов синтеза различных неорганических соединений в ультрадисперсном состоянии, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств, не характерных для их массивных аналогов. В частности, проводятся детальные исследования соединений со структурой граната с общей формулой $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, полученных разными способами [4—7]. Наиболее изученным из данного класса гранатов является алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, активированный ионами редкоземельных элементов, в частности церием (YAG/Ce), который исполь-