

- composites // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2017. – Т. 5., №3. – С. 266-275.
5. Peuchert U, Okano Y, Menke Y, et al. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29., № 2. – С. 283–291.
6. С. С. Моисеев, В. А. Петров, С. В. Степанов. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ФТОРИДА ЛИТИЯ // ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР. – 2008. – Т. 46., № 2. – С. 268-276.
7. C.-L. Tsai, M. Kopyczk, R.J. Smith, V.H. Schmidt, Low temperature sintering of Ba(Zr_{0.8}–xCexY_{0.2})O₃–δ using lithium fluoride additive // Solid State Ionics. – 2010. – Т. 181., № 23. – С. 1083-1090.

Линь Чаолу (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Валиев Дамир Талгатович,
канд. физ.-мат. наук., доцент

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ MgAl₂O₄, АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ЦЕРИЯ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Введение

Алюмомагниева шпинель (MgAl₂O₄) представляет собой кубическую кристаллическую структуру, в которой ионы Mg²⁺ занимают 8 тетраэдрических (T_d) позиций, а ионы Al³⁺ занимают 16 октаэдрических (O_h) позиций в кристаллической ячейке [1]. Современные методы спекания шпинельной керамики включают свободное спекание, горячее изостатическое прессование, спарк-плазменное спекание (СПС), 3D-печать и т. д. Спарк-плазменное спекание характеризуется быстрым спеканием плотных материалов при относительно невысоких температурах [2]. Ионы церия (Ce³⁺) являются важным активатором для люминофоров, с точки зрения излучающих характеристик, обеспечивая процесс передачи энергии между центрами свечения, что приводит к усилению послесвечения собственных дефектов материала. В данной работе СПС методом были приготовлены серии люминесцентной керамики на основе MgAl₂O₄, активированной ионами Ce. Цель работы заключается в исследовании влияния ионов церия переменной концентрации на структурные и люминесцентные свойства керамических образцов MgAl₂O₄: Ce³⁺.

Исследуемые образцы и методика эксперимента

Для приготовления керамических образцов в качестве исходных порошковых материалов использовался коммерческий порошок MgAl_2O_4 алюмомагниевого шпинели (SC30R, Baikowski SA, Франция, чистота 99,999%, средний размер частиц 200 нм) и порошки оксида церия CeO_2 (чистота 99,95%, средний размер частиц 100 нм, Неваторг, Россия). В соответствии с общей массой $m=10$ г, массовая доля концентрации CeO_2 варьировалась и составила 0.1; 0.5; 1; 3; 5 мас. %. Порошки CeO_2 и MgAl_2O_4 смешивались с изопропанолом и перемешивались в шаровой мельнице в течение 2 дней, затем отжигались в муфельной печи. Необходимое количество порошка помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм для дальнейшего компактирования. Условия спекания методом СПС были следующими: температура спекания $T=1400^\circ\text{C}$, $P=10^{-3}$ Па, давление 72 МПа, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Продолжительность нагрева составляла 10 мин. Перед характеризацией образцы полировали на полировальной машине (300 Pro Buehler, Германия) с алмазной суспензией MetaDi (Buehler, Германия). Изучение фазового состава керамики проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Результаты анализировали с использованием кристаллографической базы данных PDF-4 и программы «PowderCell 2.4». Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодoluminesценции (ИКЛ) осуществлялась при возбуждении потоком электронов наносекундной длительности ($E_{\text{cp}}=250$ кэВ, $t_{1/2}\sim 15$ нс) оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200–1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты

На рис. 1 представлены рентгенограммы керамических образцов, с переменным содержанием церия. Все положения рефлексов соответствуют стандартным данным согласно PDF № 21-1152 и PDF № 34-0394.

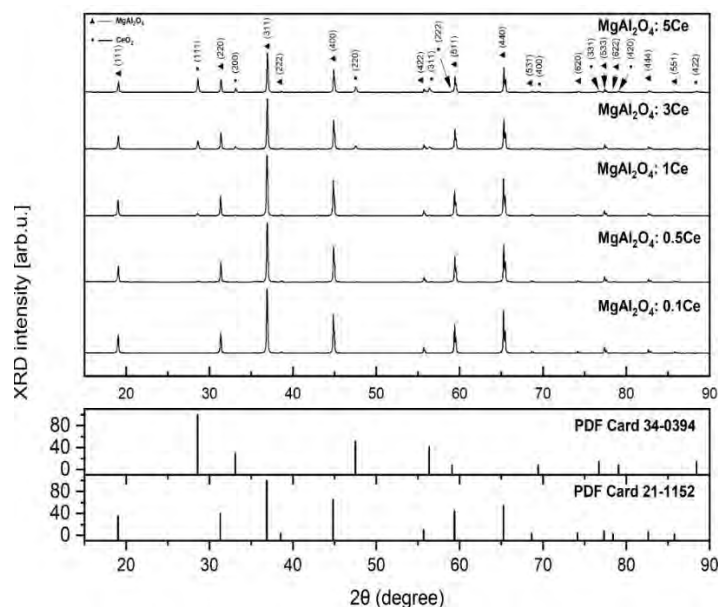


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов MgAl_2O_4 : $x\text{Ce}$ керамики

Образец MgAl_2O_4 : 0,1Ce имеет только фазу шпинели. С увеличением концентрации активатора во всех образцах проявляется дополнительная фаза CeO_2 . При концентрации легирования 0,1 мас. % ионы Ce^{3+} успешно встраиваются в решетку шпинели и замещают ионы Mg или Al. При увеличении концентрации церия избыточные ионы Ce не могут встроиться в решетку шпинели, чтобы заменить позиции Mg^{2+} или Al^{3+} и сформировать стабильную структуру, что обуславливает сохранение исходной структуры решетки и в результате образуется две фазы.

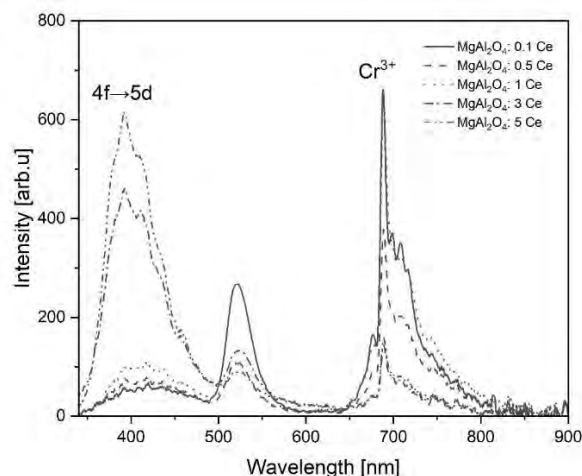


Рис. 2. Спектр импульсной катодолуминесценции образцов MgAl_2O_4 керамики, активированных ионами Ce переменной концентрации

При возбуждении потоком электронов образцов керамики MgAl_2O_4 : Ce наблюдаются полосы свечения излучения с максимумами 405, 520 и 688 нм. Полоса излучения с максимумом на 405 нм обусловлена излуча-

тельным $4f \rightarrow 5d$ переходом в ионе церия, благодаря переходу с переносом заряда Ce^{4+} восстанавливается до Ce^{3+} (возбужденное состояние), образовавшиеся дырки захватываются дырочными ловушками, а возбужденное состояние Ce^{3+} переходит в основное состояние, излучая фотоны. Излучение вблизи 520 нм может быть отнесено к V_k^{3+} центру люминесценции. Когда керамика возбуждается катодными лучами, Ce^{3+} ионизируется с образованием Ce^{4+} и возбуждает электроны в полосу проводимости. В конце возбуждения электроны в полосе проводимости возвращаются, захватываются и соединяются с дырками в центре V_k^{3+} , излучая фотоны с длиной волны 520 нм. [3].

На рис. 2 видно, что максимум полосы излучения на 405 нм резко возрастает, когда концентрация ионов церия превышает 1 мас.%. Возможной причиной этого может быть то, что при высокой концентрации легирования церий не может встроиться в решетку шпинели, но сохраняет структуру CeO_2 с образованием смешанной фазы. Это приводит к появлению большого количества ионов Ce^{4+} в керамике, поэтому можно считать, что основным механизмом люминесценции является восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} , с полосой люминесценции на длине волны 405 нм. Полоса излучения на 520 нм напротив демонстрирует тенденцию к уменьшению интенсивности с увеличением концентрации ионов церия. Это может быть обусловлено тем, что количество ионов Ce^{4+} постепенно увеличивается с ростом концентрации легирования, что приводит к переносу центра люминесценции. Излучение на длине волны 688 нм связано с излучением примесного иона Cr^{3+} [4].

Заключение

Керамика на основе алюмомагниевого шпинели, активированная ионами церия переменной концентрации, была успешно синтезирована методом СПС. Результаты показывают, что в образцах с низкой концентрацией легирующей примеси существует только фаза шпинели. Что подтверждает встраивание ионов Се в узлы решетки шпинели, не вызывая искажения решетки. Однако образцы с высокой концентрацией легирования показали двухфазную структуру состоящие из фаз CeO_2 и шпинели $MgAl_2O_4$. Изменение фазы керамического материала приводит к появлению различных основных центров свечения при вариации концентрации активатора. Образцы керамики с концентрациями 0,1 и 0,5 мас.% легирования в основном излучают зеленый свет с центром при 520 нм после возбуждения, в то время как образцы керамики с концентрациями 3, 5 мас. % излучают в синей спектральной области ($\lambda_{max}=405$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 21-73-10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. – V. 58., № 2. – PP. 63–112.
2. M. Suárez et al. Sintering Applications. – M.: BoD–Books on Demand, 2013. – PP. 319–342.
3. Jia D., Yen W. M. Enhanced V_k^{3+} center afterglow in MgAl_2O_4 by doping with Ce^{3+} // Journal of luminescence. – 2003. – V. 101. – №. 1-2. – PP. 115-121.
4. D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis et al. Luminescent properties of MgAl_2O_4 ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 17. – PP. 20768-20773.

Лю Тинтин (Китай), Чжан Цзубан (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Лямина Галина Владимировна,
канд. хим. наук, доцент

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Введение. Разработка экспресс методов анализа, в том числе в полевых условиях актуальная задача. Особый интерес представляют методы оценки коррозионной устойчивости в полевых условиях.

В нашей работе мы предлагаем использовать полимерные гелевые пленки, как тест системы. Основная идея заключается в том, что в гель, за счет свободного объема можно вводить индикаторы, наночастицы и другие компоненты, которые могут давать цветную реакцию при контакте с ионами металлов. В свою очередь гель легко можно прикрепить к поверхности любой формы и размера, что позволяет его использовать для различных изделий. Необходимо подобрать природу и содержание компонентов полимерной матрицы так, чтобы в «критический момент» гель стал менять цвет.

На первом этапе необходимо подобрать основной состав компонентов полимерного геля, прозрачного, устойчивого на воздухе. В данной работе для этих целей предлагается использовать хитозан.