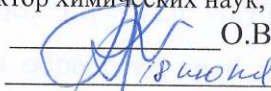


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра неорганической и физической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор)
 О.В. Андреев
2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

**ПОЛУЧЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
 $Gd_2O_2S: Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), СОЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

04.04.01. ХИМИЯ

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



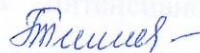
Узлова
Юлия
Дмитриевна

Научный руководитель
Кандидат химических наук,
доцент



Сальникова
Елена
Ивановна

Рецензент
Заведующий кафедрой общей и
специальной химии
Тюменский индустриальный
университет, доктор химических
наук, профессор



Пимнева
Людмила
Анатольевна

г. Тюмень, 2018

Реферат

С. 81, рис. 40, библи. 74.

Целью данной работы является синтез и определение люминесцентных свойств, формы и размеров частиц соединений $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), солегированных ионами щелочных металлов.

В качестве задач были определены следующие: получение частиц $Gd_2(OH)_2CO_3SO_4:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), М+ методом соосаждения при гидролизе мочевины; синтез соединений $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), солегированных ионами щелочных металлов при обработке проб образцов в потоке аргона, водорода, сероводорода; определение фазового состава образцов, параметров э.я. с помощью рентгенофазового анализа; определение морфологии частиц на растровом электронном микроскопе JEOL GSM 6510 LV; изучение люминесцентных свойств полученных образцов.

В ходе работы использованы методы физико-химического анализа, такие, как: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава полученных образцов и параметров э.я., люминесцентная спектроскопия для изучения люминесцентных свойств соединений, растровая электронная микроскопия для исследования морфологии частиц твердых растворов оксисульфидов РЗЭ.

В результате было синтезировано 14 образцов соединений составов $Ln_2O_2S:Ln',Ln''$. Все соединения выделены в индивидуальном виде, подтвержден их фазовый состав и определены спектральные свойства и морфология частиц.

Определена эффективная люминесценция проб полученных образцов. Выявлено положительное влияние на интенсивность люминесценции исследуемых образцов при солегировании ионами лития из карбонатов.

Оглавление	
Принятые в работе сокращения.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЗЭ. НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ И МЕДИЦИНСКОЙ ТЕРАПИИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln₂O₂S.....	9
1.1 Оксисульфиды РЗЭ и твердые растворы на их основе.....	9
1.2 Люминесцентные свойства твердых растворов оксисульфидов РЗЭ.....	11
1.3 Ап-конверсия.....	11
1.4 Наночастицы в медицине.....	11
1.5 Наночастицы для изображения и медицинской терапии.....	12
1.5.1 Различные типы наночастиц.....	12
1.5.2. Органические полимеры.....	13
1.5.3. Наноземлюли.....	13
1.5.4. Наночастицы оксида/оксисульфида лантанида.....	14
1.6 Люминофоры на основе соединений Ln ₂ O ₂ S и их применение.....	15
1.7 Синтез и свойства люминесцентных наночастиц Ln ₂ O ₂ S.....	22
1.8 Методы медицинского изображения.....	24
1.8.1 Магнитно-резонансная томография (МРТ).....	25
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1 Характеристика прекурсоров, для получения соединений Gd ₂ O ₂ S:Ln ³⁺ (Ln= Eu ³⁺ , Tb ³⁺):Me ⁺ (Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺).....	26
2.2 Методика получения соединений (Gd _{0,95} Eu _{0,05}) ₂ (OH) ₂ CO ₃ SO ₄ :M ⁺ и (Gd _{0,99} Tb _{0,01}) ₂ (OH) ₂ CO ₃ SO ₄ :M ⁺	26
2.3 Методика получения оксисульфатов в потоке аргона.....	27
2.4 Методика получения веществ в потоке водорода.....	28
2.5 Методика обработки веществ в потоке сероводорода.....	28
2.6 Рентгенофазовый анализ.....	29
2.7 Растровая электронная микроскопия.....	31
2.8 Люминесцентная спектроскопия.....	33

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), СОЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Li^+, Na^+, K^+)	36
3.1 Расчет составов исходных соединений для синтеза.....	36
3.2 Уравнения химических реакций, протекающих в процессе синтеза соединений.....	38
3.3. Получение соединения $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$	38
3.4 Получение соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных M^+ (где $M = Li^+, Na^+, K^+$) из M_2SO_4	40
3.5. Получение соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных M^+ (где $M = Li^+, Na^+, K^+$) из M_2CO_3	45
3.6 Получение соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$	50
3.7 Получение соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных M^+ (где $M = Li^+, Na^+, K^+$) из M_2SO_4	51
3.8 Получение соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных M^+ (где $M = Li^+, Na^+, K^+$) из M_2CO_3	53
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ (где $Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), M^+ ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$)	59
4.1 Люминесцентные свойства соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, M^+$	59
4.2 Люминесцентные свойства соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}, M^+$	61
ГЛАВА 5. МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), M^+ ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$)	65
5.1 Морфология частиц соединения $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$	65
5.2 Морфология частиц соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных ионами M^+ из M_2SO_4 , где ($M = Li^+, Na^+, K^+$).....	66
5.3 Морфология частиц соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных ионами M^+ из M_2CO_3 , где ($M = Li^+, Na^+, K^+$).....	67
5.4 Морфология частиц соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$	69
5.5 Морфология частиц соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных ионами щелочных металлов из M_2SO_4 , где ($M = Li^+, Na^+, K^+$).....	70
5.6 Морфология частиц соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных ионами M^+ из M_2CO_3 , где ($M = Li^+, Na^+, K^+$).....	71
ВЫВОДЫ	73
ЛИТЕРАТУРА	74

Принятые в работе сокращения

L_n– символ редкоземельного элемента

ИК – инфракрасный

МРТ – магнитно-резонансная томография

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

УФ – ультрафиолетовый

ФЛ – фотолюминесценция

ЩМ – щелочные металлы

э. я. – элементарная ячейка

ВВЕДЕНИЕ

Лантаноиды уже давно признаны перспективными материалами для применения в различных областях за их электронные, магнитные, оптические и химические характеристики, вытекающих из расположения электронов на f-подуровне. Кроме того, оксисульфиды РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (La-Lu) привлекают особое внимание из-за их высокой степени флуоресценции [1, 2].

Эти соединения имеют большое применение на практике, например, используются в радиационных усиливающих экранах, рентгено-компьютерной томографии, для хранения кислорода и детекторов медицинской визуализации излучения. Соединения оксисульфида иттрия, легированного ионами иттербия и эрбия $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$, Er, являются ценными материалами, широко используются для считывания тайной информации [3].

Соединения РЗЭ представляют огромный интерес благодаря своему широкому практическому использованию. Оксисульфиды лантаноидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln=La, Y и Gd) допированные Tb^{3+} , применяются в медицине, их используют в люминофорной промышленности и т.д. [4].

У оксисульфидов лантанидов гексагональная структура (пр. гр. P3m1). Оксисульфида гадолиния с параметрами элементарной ячейки $a = 3,852 \text{ \AA}$ и $c = 6,852 \text{ \AA}$, $z = 1$. Они не образуют кристаллическую решетку другого типа, плавление без разложения. Твердые растворы оксисульфидов лантанидов являются конкурентными люминофорами, перспективны в качестве лазерных материалов. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ используют при покрытии флуороскопических экранов, которые преобразуют энергию рентгеновского излучения в видимую [5].

Оксисульфиды РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$) изучают как биомаркеры и оптические материалы. Оксисульфид гадолиния, легированный ионами европия $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, испускает эффективную красный свет на длине волны 625 нм, при возбуждении лазером с длиной волны 377 нм [6].

Высокие запросы современной индустрии побуждают многогранные научные рассмотрения соединений редкоземельных элементов, поскольку только полное знание свойств этих материалов предоставит возможность

успешно применять оксисульфиды лантаноидов кроме традиционных областей науки, еще и в других областях. Получены образцы размером частиц 60-200 нм. Этот сферический монодисперсный образец оксисульфида гадолиния, легированного ионами европия можно рассматривать как новый перспективный флуоресцентный образец для биомаркировки [7].

Целью настоящего исследования является синтез и определение люминесцентных свойств, формы и размеров частиц соединений $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), солегированных ионами щелочных металлов.

Задачи:

1. Получение частиц $Gd_2(OH)_2CO_3SO_4:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), M^+ методом соосаждения при гидролизе мочевины.

2. Синтез соединений $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), солегированных ионами щелочных металлов при обработке проб образцов в потоке аргона, водорода, сероводорода.

3. Определение фазового состава образцов, параметров э.я. с помощью рентгенофазового анализа.

4. Получение изображений частиц на растровом электронном микроскопе JEOL GSM 6510 LV.

5. Изучение люминесцентных свойств полученных образцов.

Научная новизна

1. Впервые получены образцы составов $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), солегированных ионами щелочных металлов (Li^+, Na^+, K^+) из карбонатов и сульфатов методом осаждения при гидролизе мочевины в водно-этанольном растворе.
2. Определен фазовый состав при отжиге в потоке аргона и обработке образцов в потоке водорода, сероводорода.
3. Изучена морфология частиц и проведено сравнение частиц, полученных при солегировании разными катионами щелочных металлов и различными анионами.
4. Определена эффективная люминесценция проб полученных образцов. Выявлено положительное влияние на интенсивность люминесценции исследуемых образцов при солегировании ионами лития из карбонатов.

Практическая значимость

Оксисульфиды лантанидов (Ln_2O_2S) – семейство неорганических соединений, интерес к которым вызван их использованием в качестве флуоресцентных материалов. Благодаря свойству флуоресценции и низкой токсичности, данные соединения могут быть незаменимы в диагностике онкологических заболеваний. Редкоземельные легированные люминофоры привлекают к себе большое внимание высокой эффективностью люминесценции, чистотой цвета, длительным значением продолжительности жизни. Оксисульфид гадолия представляет собой матрицу для редкоземельных ионов при изготовлении люминофоров. Кроме того, совместное легирование ионами щелочных металлов оказывает влияние на люминесцентные свойства редкоземельных люминофоров. Применяя легирование ионами щелочных металлов, можно оптимизировать морфологию частиц и одновременно увеличить люминесценцию.

ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИСУЛЬФИДОВ РЗЭ. НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ И МЕДИЦИНСКОЙ ТЕРАПИИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$

1.1 Оксисульфиды РЗЭ и твердые растворы на их основе

Оксисульфиды редкоземельных элементов обладают люминесцентными свойствами, что делает их перспективным материалом для использования в компьютерной томографии, как сырье для оптической керамики, как биомаркеры в медицине, лазерные материалы, светотрансформирующие материалы, материалы для различных датчиков, в аналитической химии. Оксисульфиды таких редкоземельных элементов, как La, Lu, Gd, Y используются как матрицы, другие металлы ряда лантанидов применяются в виде активаторов лазерного излучения [7].

Соединения лантанидов используются с 80-х годов 20 века, как высокочувствительные флуоресцирующие метки для биоаналитических исследований. Основные области применения лантанидного флуоресцентного анализа с временным разрешением (ФАВР) это гетерогенный и гомогенный анализы, включающие иммуноанализ, ДНК-анализ и другие виды биоаналитических исследований [8]. Отличительным свойством лантанидов является микросекундная флуоресценция. Временная задержка при регистрации флуоресценции лантанидов позволяет исключить влияние фоновой биологической флуоресценции, которая, как известно, находится в наносекундном диапазоне. Следствием этого является существенное увеличение соотношения сигнал/фон и повышение чувствительности анализа. Это особенно важно при переходе к прижизненному изучению биологических объектов, когда необходимым условием является сохранение естественного функционирования клетки или организма, и предварительная обработка при этом должна быть сведена к минимуму [9].

Редкоземельные легированные люминофоры привлекают к себе большое внимание высокой эффективностью люминесценции, чистотой цвета,

длительным значением продолжительности жизни. Люминесцентные свойства редкоземельных люминофоров зависят от их состава, морфологии, размеров, кристалличности и т. д [10].

Оксисульфид гадолия представляет собой матрицу для редкоземельных ионов при изготовлении люминофоров [6].

Твердые растворы представляют собой кристаллические однородные (гомогенные) фазы переменного состава, которые образуются в бинарных и многокомпонентных системах. Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. В первом случае ионы легирующего компонента замещают ионы матричного элемента в его кристаллической решетке. Так атом растворенного вещества не соответствует размерам атомам растворителя, то размеры э. я. изменяются. При внедрении, атомы легирующего компонента занимают место в пустотах кристаллической решетки матричного соединения. Твердые растворы оксисульфидов РЗЭ называются твердыми растворами замещения [4].

Применение маркеров облегчает изучение развития первичных опухолевых узлов и метастаз в реальном времени [11]. Высокая восприимчивость обнаружения из-за сильной флуоресценции твердых растворов в живых организмах, а также прекрасная пространственная четкость изображений позволяет наблюдать раннюю реакцию опухоли на лекарственную терапию, когда нельзя определить размер и форму опухоли, но иногда ее присутствие не может быть определено простыми методами [12]. Метод флуоресценции используется для изучения развития опухоли, метастазов, ангиогенеза и реакции на лекарственную терапию. Он может распознавать микрометастазы во многих внутренних органах а также увидеть некоторые люминесцирующие клетки, которые не обнаруживаются при применении других методов [13]. Большое преимущество флуоресценции – не нужна дополнительная инъекция, ферментов или субстратов. Это не умаляет роль биомаркеров и их значения для идентификации заболевания. [14].

1.2 Люминесцентные свойства твердых растворов оксисульфидов РЗЭ

При прокаливании Gd_2O_2S обнаружено, что на воздухе при температуре выше $730^\circ C$ прекурсор окисляется с образованием соединения $Gd_2O_2SO_4$. Этот процесс характеризуется небольшой скоростью в интервале $730-850^\circ C$ [15].

Такая реакция должна оказать влияние на выход люминесценции при фото-, катодо- и рентгено возбуждении. Отсутствуют сведения по люминесценции $Ln_2O_2SO_4:Eu$ и $Ln_2O_2SO_4:Tb$ ($Ln = Y, La$) и данные по соединениям $(Gd_xTb_{1-x})_2O_2SO_4$. Для эксперимента выбраны соединения $(Ln_xTb_{1-x})_2O_2SO_4$, где $Ln - Y, Gd$, образовавшихся в результате продолжительной реакции Ln_2O_2S [16].

1.3 Ап-конверсия

Ап-конверсия – это процесс конвертирования фотонов с большой длиной волны в один фотон с высокой энергией.

Этот процесс происходит при конвертировании нескольких фотонов с более низкой энергией (более длинной длины волны) в фотон с более высокой энергией.

Под действием накачки атомы и молекулы переходят из основного состояния в возбужденное. В возбужденном состоянии частицы пребывают от наносекунд до нескольких часов. При переходах на более низкий уровень, атом излучает свет. В результате этого процесса мы наблюдаем эффект эмиссии химического соединения [17].

1.4 Наночастицы в медицине

Прогресс медицины – это не просто продукт нашего величайшего понимания биологических процессов, но это также связано с тем, как технология позволяет распространять и использовать полученные результаты.

Наномедицина – это медицинское использование наноструктур для диагностики и лечения заболеваний. В диагностике наноструктуры могут использоваться как для диагностики *in vivo*-, так и для диагностики *in vitro*. Наночастицы *in vitro* и устройства для манипуляций или детектирования

позволяют распознавать, захватывать и накапливать биомолекулы, тогда как наночастицы *in vivo* используются как контрастный агент для визуализации. Тогда существует высокая потребность в разработке высокопроизводительных мультимодальных средств визуализации с использованием простых методов синтеза. В терапии эти наночастицы используются для векторизации или доставки определенных лекарств [18].

Для эффективности применения эти разработанные наночастицы должны быть биосовместимыми. Они также должны обладать свойством – быть стабильными при комнатной температуре и иметь поведение *in vivo*, позволяющее им избежать иммунной защиты организма и позволять нацеливаться на данную популяцию клеток [18].

Для улучшения качества материалов по отношению к биомолекулам и увеличения срока службы наночастиц для биомаркинга необходимо преобразование их поверхности химически.

1.5 Наночастицы для изображения и медицинской терапии

Медицинское применение нанотехнологий: наномедицина лежит на интерфейсе трех основных дисциплин (биология, физика и химия). Наночастицы, передающие контрастный агент или выборочно передающие активный принцип в клетках-мишенях, воплощают современную версию «волшебных пуль», разработанную в начале 20-го века немецким врачом Полом Эрлихом [19].

1.5.1 Различные типы наночастиц

Комиссия Европейского союза определила наноматериал как «материал, у которого размеры составляют от 1 до 100 нм» в октябре 2011 года. Наноматериал – агрегат атомов, образующих объект, одно измерение которого составляет от 1 до 100 нм [18].

Существует большое количество наночастиц, от частиц золота до полимерных наночастиц. Если выбор «сердца» частиц является

первостепенным по отношению к защите и возможному высвобождению агентов, представляющих интерес, контроль поверхности также важен. Именно его поверхностные свойства позволят частице передавать терапевтические или диагностические агенты в целевую область. Ядро этих наночастиц обычно состоит из органических или неорганических комплексов [20].

1.5.2. Органические полимеры

Полимерные наночастицы синтезируются методами полимеризации/поликонденсации биodeградируемых полимеров. Наиболее часто используемыми полимерами являются: полимолочная кислота, полигликолевая кислота, хитозан, полиэpsilonкапролактон. Они используются в пищевой промышленности или в области хирургии [21]. Полимеры также могут быть натуральными, на основе альбумина или желатина. Они могут быть в виде наносфер, которые состоят из полимерной матрицы. Активный ингредиент в них может быть диспергирован или растворен, или в виде нанокapsул, содержащих резервуар, в котором активный ингредиенты, защищенные тонкой полимерной стенкой, толщиной несколько десятков нанометров, размер которых обычно составляет менее 300 нм. Полиэтиленгликоль можно прививать на их поверхности, они часто используются для лечения рака [22].

1.5.3. Наноэмульсии

Наноэмульсии получают путем диспергирования смеси фаз масло/вода. Капли дисперсных фаз являются прозрачными или полупрозрачными и имеют нанометрический размер (20-200 нм). Они стабилизируются активной поверхностной пленкой, состоящей из поверхностно-активного вещества [23]. Наноэмульсии широко используются в фармацевтических препаратах, потому что они формируются спонтанно, являются оптически прозрачными и термодинамически стабильными. Благодаря их небольшому размеру, они

позволяют избежать замачивания или осадкообразования, которые могут возникнуть во время хранения или слияния капель [24].

1.5.4. Наночастицы оксида/оксисульфида лантанида

Работы по использовании наночастиц на основе лантанидов, а именно Ln_2O_3 и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, легированные такими элементами, как (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}), имели место за последнее десятилетие [25].

Допированные и не легированные наночастицы Gd_2O_3 , как правило, синтезируются путем соосаждения [26], распыления, пиролиза [25] и твердофазной реакции [27] размерами от 2 до 500 нм. Эти размеры зависят от используемого метода. Поверхность этих частиц можно легко изменить путем прививки биомолекул для приложений биологического обнаружения. Наночастицы оксида гадолиния также представляют большой интерес для магнитно-резонансной томографии благодаря контрастной способности гадолиния [28, 29].

В [30] синтезированы золь-гелевым путем полые, пористые, суперпарамагнитные и парамагнитные частицы Gd_2O_3 размером менее 200 нм. Если поверхность полых наночастиц оксида Gd покрыта пленкой углерода, то они, обладающие парамагнитными свойствами, становятся суперпарамагнитными. Высокий контраст наблюдался также при МРТ *in vivo*. Также доказана хорошая биосовместимость и жизнеспособность клеток этих частиц.

Также [31] показана возможность использования в качестве биомаркеров $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ наночастиц (диаметром 160 нм). Эти частицы, синтезированные соосаждением, легко усваиваются в раковых клетках и сильно люминесцируют.

В ряде исследований также изучались наночастицы оксисульфида гадолиния. Показано [32], что агломерированные и несферические $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ частицы, синтезированные путем осаждения с последующим сульфидированием, их можно использовать в качестве люминофоров как при

возбуждении ультрафиолетовым излучением, так и при возбуждении рентгеновских лучей. Также синтезированы частицы $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, сферические и ≈ 120 нм в диаметре путем осаждения с последующей сульфурризацией. Они – отличные люминофоры как при возбуждении ультрафиолетовым излучением, так и при возбуждении рентгеновскими лучами [33].

Показана возможность [34] использования микрочастиц (диаметр $\approx 20\mu m$) $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ для диагностики в фотодинамической терапии путем клинической активации рентгеновскими лучами. Но этот метод имеет ограничения из-за низкой глубины проникновения света (2-5 мм) в ткани и может быть применен только к поверхностным опухолям, таким как меланомы. Был предложен новый неинвазивный метод, основанный на использовании рентгеновских лучей для косвенной активации фотосенсибилизирующего агента: Photofrin II. Внутри тела фотосенсибилизатор накапливается преимущественно в опухоли. При возбуждении частицы $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ излучают свет в видимом свете, который активирует фотосенсибилизатор. Во время этой активации поглощением фотонов, выделяемой $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, в опухоли образуется цитотоксический синглетный кислород. Результаты показывают резкое ($\approx 90\%$) снижение жизнеспособности клеток глиобластомы человека при лечении частицами и Photofrin II.

1.6 Люминофоры на основе соединений Ln_2O_2S и их применение

В [35] изучен люминофор $La_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$, проявляющий интенсивную двухзонную эмиссию зеленого излучения, центрированного на 524 и 547 нм. Чувствительность люминофора составляет $0,008 K^{-1}$ и он имеет потенциальное применение в оптических датчиках температуры. Основываясь на теории Джадда-Офльта, предложена интерпретация того, как различные факторы влияют на чувствительность температурного зондирования. В люминофоре $La_2O_2S: Yb^{3+}, Er^{3+}$ интенсивность флуоресценции двух зеленых полос излучения изменяется в диапазоне 300-573 К.

Авторами [35] синтезированы моодисперсные наночастицы соединения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ с размерами около 15 нм, которые обладают отличной тепловой чувствительностью как по интенсивности флуоресценции, так и по времени жизни флуоресценции в температурном диапазоне 15-60 °С, что определяет возможность применения наночастиц в датчике флуоресцентного зондирования физиологических температур.

Чистые фазы оксисульфида лантана, легированного европием, имеющие гексагональное строение, были успешно получены методом мокрой химии. Результаты трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) показывают, что синтезированные наночастицы, являются моодисперсными и однородными с размером около 15 нм. Изучены люминесцентные свойства наночастиц $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, которые исследованы путем измерения спектров излучения и кривых погасания флуоресценции при различной температуре [36].

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ люминофоры были синтезированы одностадийным методом, в расплаве флюса $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ с последующим спин-покрытием полиметилметакрилатной пленкой. В спектрах излучения появилось несколько пиков эмиссии, соответствующих переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, при этом преобладающая эмиссия составляет $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ [37].

В [38] изучены термометрические свойства люминофора $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, с использованием метода фотолюминесценции (PL) при различных температурах (300-700 К).

Моодисперсные частицы $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Na}$, Fe с размерами 15 нм проявляют повышенную способность к химической адсорбции кислорода, увеличивают на 15-20% конверсию СО в реакции конверсии водяного пара [39].

Спектры катодолюминесценции (CL) были получены из кристаллов с нанометровым размером $\text{Y}_{1,98}\text{Tb}_{0,02}\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Gd}_{1,98}\text{Tb}_{0,02}\text{O}_2\text{S}$, с использованием спектрометра для получения изображений катодолюминесценции Gatan

Vulcan. Небольшие вариации, наблюдаемые в CL-спектрах, взятых из кристаллов, объясняются и обсуждаются в отношении объемных образцов [40].

Недавно было обнаружено проявление аномального эффекта термализации, индуцированного оптическим возбуждением Er^{3+} в нанокристаллах $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (Liu et al., Nano Lett., 2 (2002), 535). Из-за отсутствия низкоэнергетических фононных мод в нанокристаллах безызлучательная релаксация между уровнями кристаллического поля Er^{3+} значительно уменьшается, тогда как эффект экранирования высокоэнергетической фононной релаксации и термализации пренебрежимо мал. Показано также, что уширение линии поглощения ионов Er^{3+} в поверхностном слое наночастиц, приводит к возбуждению ионов Er^{3+} на дефектных участках. В результате комбинированных процессов возбуждения и релаксации энергия Er^{3+} накапливается в верхних уровнях кристаллического поля основного состояния $4_{11,5/2}$; и интенсивность горячих полос, возникающих на этих уровнях, резко возрастает, когда температура уменьшается ниже 7 К. Этот аномальный эффект термализации удовлетворительно интерпретируется на основе расчетов температурно-зависимых скоростей многофононной релаксации в нанокристаллах согласованных фононных мод [41].

В работе получены $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ -люминофоры, активированные Eu^{3+} , солегированные ионами Ti^{4+} и Mg^{2+} . Подробно исследовано влияние различных условий на состояние кристаллических фаз и их люминесцентные свойства. Красное и оранжевое длительное послесвечение наблюдалось после возбуждения люминофоров ультрафиолетовым светом 365 нм. Основные пики эмиссии были приписаны переходу ионов Eu^{3+} из $^5\text{D}_J$ ($J = 0,1$) в $^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,3,4$), а фосфоресценция длилась почти 3 часа в свете восприятия, адаптированного к темноте человеческого глаза ($0,32 \text{ мкдм}^{-2}$). Был также исследован механизм фосфоресценции [42].

Оксисульфид иттрия, легированный европием ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$), используется в ультрафиолетовых светодиодах (светодиодах) путем

смешивания с синими и зелеными люминофорами для получения белого света, которые важны для применения в общем освещении. Здесь мы демонстрируем влияние формы, размера и концентрации активатора (Eu) на красную люминесценцию Y_2O_2S -люминофора [43].

Оксисульфид иттрия, легированный ионами иттербия и эрбия ($Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$), синтезирован методом твердофазного флюсования, а его спектральные свойства с повышением конверсии изучались в зависимости от концентрации Yb^{3+} . Использование флюса приводит к образованию хорошо кристаллизованных частиц гексагональной формы люминофора со средним размером 3,8 мкм. Подробные оптические характеристики, такие как поглощение, эмиссия и затухание флуоресценции, были исследованы для процессов эмиссии в UV-VIS-NIR, а также для количественной оценки квантового выхода флуоресценции. Спектральные исследования с пониженной конверсией показывают, что для всех композиций излучательные характеристики сильнее; в частности, интенсивность зеленого излучения в 1,7 раза сильнее красной интенсивности с составом 9 мол.% Yb^{3+} и 1 моль.% Er^{3+} . Рассмотрены и объяснены механизмы перестраивания процессов двухфотонного и энергетического переноса. Цветовые координаты изменяются в зависимости от мощности возбуждения. Результаты показывают, что люминофор $Y_2O_2S: Yb^{3+}, Er^{3+}$ обладает зависимыми от мощности, цветовыми настройками, где цвет излучения может быть настроен от 490 до 550 нм, изменением мощности возбуждения с длиной волны 980 нм от 10 до 50 мВт [44].

Оксисульфид иттрия, легированный европием ($Y_2O_2S:Eu^{3+}$), был получен новым методом, разложения комплексов металлов $Y(NO_3)_3 \cdot 3(ДМСО)$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 4(ДМСО)$ в атмосфере H_2S при $900^\circ C$. Изначально сообщалось, что этот метод применим для получения редкоземельных сульфидов, и теперь мы впервые используем его для синтеза редкоземельных оксисульфидов $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. Чтобы провести сравнение, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ люминофор был также получен обычным высокотемпературным твердотельным методом.

Рентгеновская дифракция (XRD) и спектры фотолюминесценции показали, что никакой другой примесной фазы не появилось, а интенсивность излучения люминофора, полученного новым методом, была сильнее, чем у люминофора, полученного обычным способом [45].

Исследована конверсия люминесценции $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ при накачке 1550 нм. Исследованный люминофор показывает отличную красную эмиссию при возбуждении 1550 нм с повышением конверсии более чем вдвое по сравнению с $Y_2O_3:Yb, Er$ (980 нм). Спектр ап-конверсионной люминесценции показывает, что самый сильный пик расположен на уровне 1020 нм, второй сильный пик - эмиссионное излучение с центром в 690 нм, а третий сильный пик - зеленая полоса. Коэффициент ветвления красной/зеленой флуоресценции резко уменьшается с увеличением концентрации ионов Er^{3+} . Соединение $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ показывает ап-конверсионную люминесценцию при возбуждении 980 нм. Таким образом, красный и зеленый цвет с преобразованием могут быть созданы при возбуждении 1550 и 980 нм соответственно. Более того, очень широкий диапазон цвета излучения может непрерывно настраиваться совместным вкладом изменения состава и мощности возбуждения [46].

В [47] представлены данные о нестабильности состава $Y_2O_2S:Eu$. До сих пор более 1000 UV конвертированных люминофоров были зарегистрированы для потенциального применения в белых светодиодах (WLEDs), но большинство из них (например, $Y_2O_2S:Eu$, YAG:Ce или $CaAlSiN_3:Eu$) страдают от внутренней проблемы, такой как тепловая неустойчивость, цвет старения или реабсорбция люминофоров в смешанном покрытии устройств [47].

В [48] исследованы люминофоры Y_2O_2S , легированного ионами Yb^{3+}, Er^{3+} полученные с помощью твердофазного синтеза и нанесенные на стандартные инфракрасные светодиоды AL123A. При возбуждении излучением с 940 нм от светодиода, структуры демонстрируют интенсивное видимое свечение преобразующееся с повышением частоты. Максимальная

яркость 2340 кд/м² зеленого и красного свечения до преобразования в соответствующих длинах волн около 550 и 600 нм наблюдается для соединения Y₂O₂S, легированного ионами 2 ат. % Er³⁺ и 6 ат.% Yb³⁺. Отношение интенсивности зеленой (или красной) люминесценции до преобразования к интенсивности инфракрасного свечения Стокса растет с увеличением приложенного напряжения. Эффективность видимого свечения из светодиодных структур $\eta = 1,2$ лм/Вт при напряжении 1,5 В [48].

В [49] новый "Невидимый" ИК-люминофор Y₂O₂S:Eu³⁺ легированный Ce³⁺ может быть использован для подавления видимого антистоксового свечения люминофора при возбуждении в диапазоне 0.90-0.98 мкм. Этим эффектом воспользовались, чтобы создать новый, эффективный "невидимый" ИК-люминофор, излучающий в диапазоне 1,5-1,6 мкм.

Наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺ были успешно получены по методу электроформования с использованием сульфуризационного процесса: подготовленные нанополоски Y₂O₃:Eu³⁺ и порошки серы в качестве источника серы методом двойного тигля [49]. Рентгеноструктурный анализ показал, что наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺ имели чисто шестиугольную структуру с пространственной группой P3m1. Сканирующий электронный микроскоп показал изображения, на которых ширина и толщина наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺ были около 6,7 нм и 125 нм, соответственно. При возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 325 нм, наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺ давали красные выбросы доминирующих пиков при 628 и 618 нм, которые приписаны к ⁵D₀ → ⁷F₂ переходу Eu³⁺ ионов. Было установлено, что оптимальная концентрация легирования Eu³⁺ ионов в наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺ составила 3%. По сравнению с объемной частицей, Eu³⁺O²⁻S²⁻ полосы переноса заряда (260 и 325 нм). Нанолента Y₂O₂S:Eu³⁺ показала значительный синий сдвиг. Был также предложен механизм формирования наноленты Y₂O₂S:Eu³⁺. Этот новый метод сульфуризации имеет большое значение не только в изучении морфологии оксидов редкоземельных элементов, но и для

изготовления однофазных РЗЭ при низкой температуре по сравнению с обычным способом [50].

Получены полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ путем прокаливания электроформованных композитных нановолокон PVP/[Y(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃], а затем полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ были успешно синтезированы сульфурризацией в качестве полученного – полого нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ с помощью сдвоенного тигля с использованием порошков серы в качестве источника серы [51]. Образцы были подробно исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергии рентгеновской спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Анализ дифракции рентгеновских лучей показывает, что полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ являются чисто гексагональной фазой с пространственной группой P3m1. Наблюдение SEM показывает, что, подготовленные нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ очевидно имеют структуру с полым центром со средним внешним диаметром 184 ± 26 нм. При возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 260 нм, полые нановолокна $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ демонстрируют красные выбросы доминирующих пиков эмиссии при 628 и 618 нм возникающие из $^5D_0 \rightarrow$

7F_2 энергетических уровни переходов Eu^{3+} ионов. Люминесцентная интенсивность полых нановолокон $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ заметно увеличивается с увеличением легирующей концентрации ионов Eu^{3+} и достигает максимума при 3 мол. % Eu^{3+} ионов. Цветное излучение образцов находится в красной области в CIE координатах диаграммы цветности. Предлагается также возможный механизм формирования полых нановолокон $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. Этот метод подготовки может быть применен для получения полых нановолокон других редкоземельных РЗЭ [51].

В работе [52] нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} получены путем электроформования поливинилпирролидона и композитных нановолокон: (PVP)/[Y(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, Er(NO₃)₃]. Впервые, люминесцентные нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}$, Er^{3+} до преобразования были успешно синтезированы с помощью

наследования морфологии и сульфуризацией вышеуказанного электроформованных производных нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ с использованием порошков серы в качестве источника серы путем прокаливании в двойном тигле. Анализ дифракции рентгеновских лучей показывает, что нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ имеют чисто шестиугольную структуру с пространственной группой $P3m1$. Результаты исследований на FESEM и ПЭМ показывают, что диаметры нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ составляют 105 ± 13 нм, и нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ состоят из наночастиц с диаметром в диапазоне от 40 до 70 нм. Ур-преобразование анализа спектра излучения что нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ демонстрируют сильное зеленое и красное центрированное излучение на преобразование с повышением частоты 526, 548 и 668 нм, соответственно. Зеленые выбросы и красное излучение отнесены соответственно к $^2H_{11/2} \rightarrow 4S_{3/2}, 4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2}, 4I_{5/2}$ энергетическим уровням перехода ионов Er^{3+} . Предлагается также механизм формирования нановолокна $Y_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$ ап-конверсионной люминесценции. Что еще более важно, эта новая стратегия и технология.

1.7 Синтез и свойства люминесцентных наночастиц Ln_2O_2S

В [53] монодисперсные наноструктуры $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ с перестраиваемой морфологией были селективно изготовлены сольвотермическим методом в присутствии стабильных неорганических прекурсоров, избегая металлоорганических прекурсоров. Размер и морфология продуктов успешно контролировались путем регулирования условий реакции. Продукты характеризовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов в выбранной области и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Соответствующее УФ-поглощение и возбуждение спектров фотолюминесценции показывают значительный синий сдвиг, подтверждающий квант размерного эффекта. Представлен возможный механизм роста для образования монодисперсных нанокристаллов $Gd_2O_2S:$

Eu^{3+} . Так же обсужден механизм люминесценции и зависимость размера от их флуоресцентных свойств.

В [3] показан синтез наночастиц оксисульфидов лантаноидов (Gd, Dy и Ho), легированных другими лантаноидами (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) с помощью осаждения гидроксокарбонатного прекурсора, сопровождающегося процессом сульфидирования в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ при температуре 750°C . Диаметр полученных наночастиц составляет 50 – 170 нм. Наночастицы $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ сильно поглощают окружающее ультрафиолетовое излучение ($\approx 300\text{-}400$ нм) и испускают сильное красное свечение (624 нм). Наночастицы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = Dy и Ho) показали слабое свечение под воздействием ультрафиолетового излучения. Ап-конверсионная эмиссия наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}$; Yb (1; 8%) при возбуждении инфракрасным излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 980\text{ нм}$) показывает, в основном, красное свечение ($\approx 650\text{-}680$ нм). Следовательно, они более пригодны для визуализации глубокой люминесценции в естественных условиях, так как возбуждение и излучение находятся в пределах так называемого «окна прозрачности» биологических тканей (650 – 1200 нм).

В [54] предложен оптимизированный гомогенный метод осаждения для синтеза сферических и хорошо диспергированных чистых наночастиц $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (Ln = Gd, Ho, Dy и Lu) с использованием синтезированных сульфатов лантанидов и мочевины в качестве исходных материалов. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ наночастицы могут быть легко преобразованы в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ путем восстановления при потоке H_2 при 650°C для Gd, Dy и Ho, тогда как восстановление с Lu дает только Lu_2O_3 . Размер частиц составлял от 500 нм до $3,5\ \mu\text{m}$. Этот метод восстановления позволяет получить $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ без использования H_2S , который является высокотоксичным и неудобным газом. Синтезированный $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ может использоваться для высвобождения и хранения кислорода или легирован люминесцентными центрами для мультимодальных медицинских изображений.

Кроме того, совместное легирование ионами щелочных металлов оказывает влияние на люминесцентные свойства редкоземельных люминофоров [10].

Применяя легирование ионами щелочных металлов, можно уменьшить морфологию частиц и одновременно увеличить люминесценцию [55].

Чем больше радиус щелочного металла, тем меньше размеры нанодисперсных частиц. В частности, ион K^+ играет важную роль в усилении интенсивности люминесценции и уменьшает размеры частиц [10].

В [56] $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ люминофор с различными потоками комплекса щелочного металла синтезировался методом расплава солей, показывая высокую яркую интенсивность, монодисперсность и особенности размера микрона. Результаты указали, что от K^+ , Na^+ и Li^+ , средний размер частицы имел тенденцию становиться больше. K^+ мог эффективно уменьшить величину частиц, не снижая интенсивность люминесценции. Между тем, после сравнения самой сильной интенсивности эмиссии среди различных потоков, было показано, что у K^+ была большая часть значения при улучшении интенсивности люминесценции. Li^+ мог способствовать формированию шестиугольной морфологии. Было также найдено, что CO_3^{2-} , PO_4^{3-} имел видные эффекты на оптимизацию размера частиц (при возбуждении на 254 нм).

1.8 Методы медицинского изображения

Различные методы медицинской и биомедицинской визуализации считаются неинвазивными и не очень травмирующими. Действительно, помимо инъекции индикаторов для определенных условий, для их реализации не требуется выборка (биопсия) или любое нарушение барьеров организма. Часто электромагнитное излучение используется для получения желаемой информации, без взятия образцов из тела [57].

1.8.1 Магнитно-резонансная томография (МРТ)

Магнитнорезонансная томография является неинвазивным медицинским мощным инструментом для визуализации. МРТ применяют для обнаружения ранней диагностики рака, контроля имплантатов, васкуляризации некоторых органов, визуализации функций мозга. Принцип основан (ЯМР) на ядерном магнитном резонансе совместно с протонной релаксацией воды в магнитном поле. Когда ядра с неспаренными спинами подвергаются сильному магнитному полю, спины выравниваются параллельно или антипараллельно. Во время этого выравнивания спины движутся с определенной частотой, называемой ларморовой частотой. Протоны поглощают энергию при резонансе и возбуждаются в антипараллельном состоянии. Тогда релаксация возбужденных спинов происходит в начальном состоянии. Существует 2 времени релаксации: время продольной релаксации T_1 и время поперечной релаксации T_2 [58, 59].

Согласно этим различным процессам релаксации процессами контрастные агенты классифицируются как контрастные агенты T_1 или T_2 . Агенты контраста T_1 , известные как положительные контрастные агенты, обычно представляют собой парамагнитные смеси, содержащие ионы металлов, а именно: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и Gd^{3+} . Gd^{3+} часто используется благодаря его семи одиночных электронов и длительного релаксационного времени [60].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика прекурсоров, для получения соединений $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$): M^+ (Li^+, Na^+, K^+)

В процессе синтеза использовались следующие соединения:

1) Сульфат гадолиния $Gd_2(SO_4)_3$, сульфат европия (III) $Eu_2(SO_4)_3$, сульфат тербия (III) $Tb_2(SO_4)_3$.

2) Сульфат лития Li_2SO_4 , сульфат натрия Na_2SO_4 , сульфат калия K_2SO_4 .

3) Карбонат лития Li_2CO_3 , карбонат натрия Na_2CO_3 , карбонат калия K_2CO_3 .

4) Мочевина $NH_2-(CO)-NH_2$, этанол C_2H_5OH , вода деионизированная бидистиллированная.

2.2 Методика получения соединений $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_2CO_3SO_4:M^+$ и $(Gd_{0,99}Tb_{0,01})_2(OH)_2CO_3SO_4:M^+$ [18]

В плоскодонную колбу объемом 2 л помещали предварительно рассчитанные навески сульфатов гадолиния и европия/тербия. Мерным цилиндром отмеряли 1000 мл деионизированной воды и приливали в колбу. Ставили колбу на плитку с магнитной мешалкой и фиксировали полный переход сульфатов в раствор.

Далее добавляли необходимое количество мочевины, еще 600 мл воды и 400 мл этанола. Все это происходило при непрерывном перемешивании.

Затем перемещали колбу в масляную баню, с температурой $85^\circ C$. Время нагрева примерно 1-1,5 часа. Наблюдали изменение цвета раствора, он становился молочным. Это и свидетельствовало о появлении частиц.

Затем перемещали колбу с наночастицами в кристаллизатор с холодной водой и остужали в течение 20 минут. Центрифугировали содержимое колбы. Один цикл проводили в течение 10 минут при мощности 6000 оборотов в минуту. После каждого цикла производили декантацию, доливали раствор из колбы в пробирки.

После того, как процентрифугировали весь раствор, проводили ультразвуковое диспергирование. Так делали со всеми пробирками, для того чтобы уменьшить их число. После декантации ставили осадок сушиться при 75°C (рис.2.1, а).

Далее полученный порошок гидрокарбонат-сульфата гадолиния обрабатывали в потоке аргона при 800°C в течение 2 часов, получали по результатам РФА оксосульфат гадолиния; затем в потоке водорода при 800°C 2 часа (рис.2.1, б).

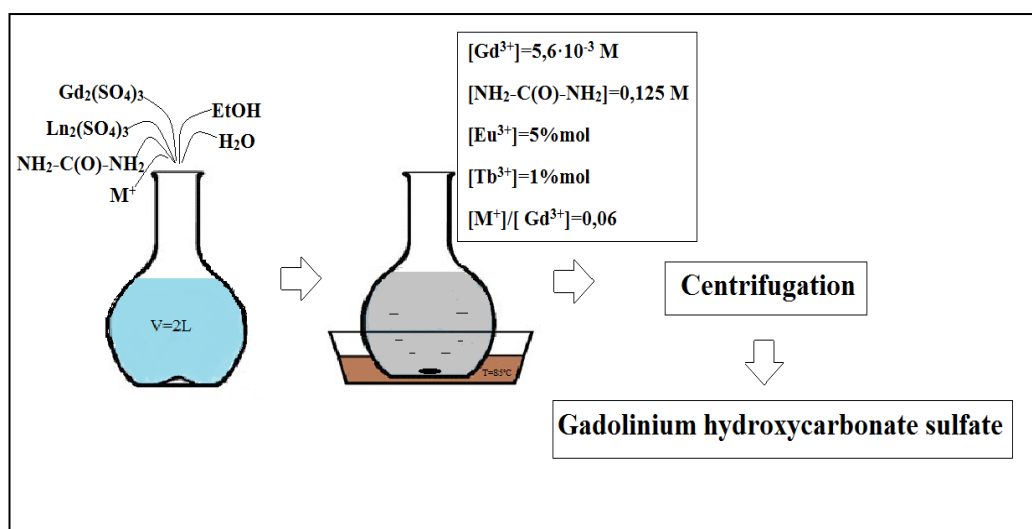


Рис.2.1, а. Схема получения частиц $Gd_2O_2S: Ln^{3+}, M^+$

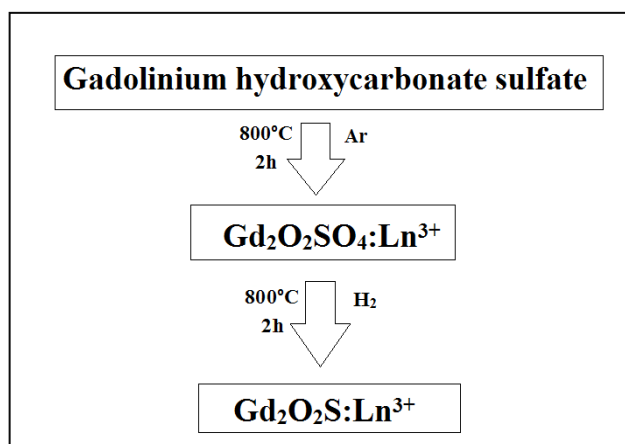


Рис. 2.1, б. Схема обработки порошка гидрокарбонат-сульфата гадолиния в аргоне, водороде, сероводороде

2.3 Методика получения оксисульфатов в потоке аргона

В работе использовалась методика обработки веществ в потоке Ar, описанная в [18]. Образец измельчают в ступке, затем засыпают в

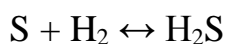
вертикальный реактор. Реактор помещают в муфельную печь при температуре ~40 °С. Температура в печи до 800 °С повышают в соответствии с установленной программой. Постоянный поток аргона пропускают через образец со скоростью потока 7-8 л / ч. Время синтеза составляет 2 часа.

2.4 Методика получения веществ в потоке водорода

В работе использовалась методика обработки веществ в потоке H₂, описанная в [61]. Водород поступает в реактор, где находится обрабатываемое вещество, через трубку 8-10 мм диаметра. Реактор закрываем герметично крышкой. Внутри реактора вещество помещаем в кварцевый стаканчик. Между нижним концом трубки и дном остается расстояние около 2-3 мм. Водород, выходящий из трубки, диффундирует через вещество, восстанавливая при этом окисульфат до окисульфида. Температуру в печи от 500 до 800 °С повышают по заданной программе. Время синтеза составляло 2 часа.

2.5 Методика обработки веществ в потоке сероводорода

Для синтеза в потоке сероводорода необходимы две печи, синтез сероводорода происходит в первой, а синтез продукта непосредственно во второй. Чтобы получить сероводород необходимо поместить в реактор какое-то количество серы, ее расплавить и пропустить через реактор водород. Там происходит следующее превращение:



Реакция обратима, как видно из уравнения. Выше, чем при 400 °С сероводород распадается на простые вещества – S и H₂. Поэтому нужно обязательно следить за температурой в печи, в которой происходит синтез H₂S. Следует также помнить, что H₂S является ядовитым газом, поэтому, чтобы защитить себя при работе с этим газом, работу следует всегда выполнять под включенной тягой, а в колбу-приемник наливать раствор сульфата меди (II). Соли двухвалентной Cu реагируют с сероводородом, тем

самым, нейтрализуя его. Как только началось выделение H_2S , необходимо начать вытеснение воздуха из реактора с веществом.

Здесь явно, что вытеснение воздуха осуществляется не водородом, а сероводородом. Последующие действия не отличаются от действий при синтезе в потоке водорода. После реактор помещают в предварительно нагретую печь [62].

2.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) представляет собой метод определения качественного и количественного фазового состава кристаллических веществ, на основе изучения рентгеновской дифракции

Определение вещества в смеси набором его межплоскостных расстояний (d) и относительной интенсивностью (I) соответствующих линий на рентгенограмме является целью этого анализа. По закону Брэгга-Вольфа, необходимо определить углы дифракции θ

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda,$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

θ – угол, на котором происходит отражение, град.;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м

По методу рентгеновской дифракции, используется явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. У каждой фазы есть своя кристаллическая решетка. Фазой считается часть вещества, отделенного от других частей разделом, проходя через который свойства скачкообразно изменяются [63].

Основной задачей рентгеновского излучения является метод определения фазового состава.

В основе лежат определенные принципы:

- порошковая дифракционная картина – это индивидуальная характеристика;

- каждая кристаллическая фаза всегда дает тот же дифракционный спектр, который характеризуется набором межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующими линиями интенсивностей $I(hkl)$, которые присущи только данной фазе;

- Из дифракционного спектра смеси соотношение кристаллических фаз, можно определить количественно, присутствующих в тестовом образце. Отношение интенсивностей кристаллических фаз, пропорционально содержанию в нем фаз, присутствующих в конкретном образце [64].

Для каждого кристаллического вещества характерны: своя кристаллическая решетка, определенный состав и расположение атомов в решетке. Форма решетки определяет набор межплоскостных расстояний (например, углы Брэгга θ для дифракции на данном испускании). Распределение атомов и индивидуальность определяются интенсивностью дифрагированных лучей. То есть картина дифракции представляет собой как бы «паспортное» химическое соединение, его «дактилоскопический отпечаток», согласно которому может быть установлено, какое из ранее известных соединений соответствует полученной рентгенограмме. Поэтому метод рентгенофазового анализа иногда называют рентгенографической печатью.

Качественный РФА состоит в определении кристаллических фаз на основе внутренних межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующих интенсивностей линий $I(hkl)$ рентгеновского спектра.

Количественный анализ состоит в определении количества той или иной фазы в смеси; определении зерен в образце, средних размеров кристаллов, распределения их размера, анализ профиля линий; изучении внутренних напряжений – при анализе профиля линий дифракции и смещении положений данных линий; изучении текстур, т.е. характера ориентации кристаллитов преимущественно. За основу данного анализа взята зависимость

интенсивности дифракционного угла отражения от содержания c_i соответствующей фазы в исследуемом образце [65].

Параметры э.я. определяют, измерив, межплоскостные расстояния для ряда линий с показателями отражения hkl . Количество строк должно быть не меньше количества неизвестных параметров. Однако, довольно часто информация (например, на состав твердого раствора) может быть получена путем измерения межплоскостного расстояния вдоль любой одной линии. В любом случае, важно измерить межплоскостные расстояния с максимальной точностью. Можно рассчитать периоды решетки для всех кристаллографических систем, если знать точное значение межплоскостного расстояния.

Компьютерные программы PDWin 4.0 и POWDER 2.0 используются для определения параметров фаз элементарной ячейки средней и низшей симметрии. В этих программах, достаточно ввести точное положение межплоскостных расстояний, индексы (hkl) Миллера и симметричность. Согласно этим данным, программа вычисляет параметры фазы э.я., и объем единичной ячейки [63].

2.7 Растровая электронная микроскопия

На сканировании части образца узкофокусным электронным зондом и обнаружении сигналов, которые возникают в этом случае, именно на этом основан принцип растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображение отображается синхронно с сканированием зонда на образце так, чтобы каждая точка луча на поверхности образца соответствовала пикселю на мониторе прибора.

Когда происходит взаимодействие пучка электронов с образцом, то тогда наблюдается: излучение вторичных, отраженных и Оже – электронов, генерация электронно-дырочных пар, рентгеновское излучение, и др. Характеристики полученных сигналов напрямую зависят от свойств исследуемых веществ, что позволяет изучать их локальные характеристики. Основные достоинства: методика без разрушения структуры (в общем, нет

нарушения структуры твердой поверхности), относительно простая пробоподготовка для анализа, экспрессность, а также огромный спектр анализируемых твердых веществ: металлы и полупроводники, диэлектрики, порошки и биологические объекты [66].

Принцип работы растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV

Электронный микроскоп по причине своей высокоразрешающей способности позволяет увидеть на атомно-молекулярном уровне тонкие детали и структуру микрообъектов. Эти приборы по своему назначению делят на растровые электронные микроскопы (РЭМ) и просвечивающие (ПЭМ) [67].

Растровый электронный микроскоп JSM-6510LV JEOL необходим для изучения тонкой структуры материалов во вторичных, отраженных и поглощенных электронах, и для изучения поверхности изломов путем визуального наблюдения и фотографирования [68].

Сочетание высокого разрешения (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида La – до 5 нм) с большой глубиной фокусировки – важное преимущество растровой электронной микроскопии. Это способствует проведению высококачественных исследований поверхности грубых образцов. В некоторых устройствах вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать достаточно узкие лучи электронов и доводить допустимое разрешение до 0,5 нм. Отметим, что допустимое разрешение неровных образцов оказывается намного меньше, чем гладких.

Проводящий материал возможности исследования будет недостатком РЭМ. Для исследования диэлектриков на их поверхности наносят тонкую пленку электропроводящего вещества, например, углерода [69].



Рис 2.2 Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV

2.8 Люминесцентная спектроскопия

Люминесцентной спектроскопией называют группу эмиссионных спектроскопических методов анализа. В основе этих методов лежит явление люминесценции.

Люминесценцией («слабое свечение») – свечение атомов, молекул и других частиц. Это свечение происходит тогда, когда происходит переход электронов с возбуждённого уровня на основной. Люминесценция иногда называется холодным светом, так как температура тела, которое подвергается люминесценции, не отличается от окружающей температуры [70].

Когда поглощается квант света, молекула вещества переходит из основного электронного состояния в возбужденное. Мультиплетность – одна из характеристик электронного состояния. $M = 2S + 1$, где S - суммарный спин [71].

Основное состояние молекулы обычно синглетное. Возбуждённые состояния могут быть либо синглетными, либо триплетными состояниями, а возбуждённое триплетное состояние имеет несколько более низкое значение энергии, чем соответствующее синглетное состояние.

К характеристикам люминесценции относятся: спектр возбуждения, спектр испускания, поляризация, энергетический выход, квантовый выход, время жизни [72].

Флуоресценция – излучательный переход, который характеризуется коротким свечением. Оно наблюдается только в процессе самого воздействия источника возбуждения.

Фосфоресценция – излучательный переход, который характеризуется более долгим свечением, нежели флуоресценция. Для данного перехода характерно свечение, которое продолжается еще после облучения источником возбуждения

Обычно фосфоресценция соответствует переходу $T_1 \rightarrow S_0$. Переходы между состояниями с различной мультиплетностью имеют очень малую вероятность, они запрещены. Излучательный переход, который обуславливающий фосфоресценцию, имеет меньшую вероятность в 10^6 раз, чем переход, который определяет флуоресценцию, поэтому для фосфоресценции характерна наибольшая продолжительность свечения (приблизительно 10^{-3} -10с), чем у флуоресценции [73].

Спектр возбуждения люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) – зависимость интенсивности света эмиссии с фиксированной длиной волны от длины волны возбуждающего света [74].

При возбуждении молекулы вещества светом с длиной волны, которая соответствует λ_{\max} спектра возбуждения, возможно получение флуоресценции с максимальной интенсивностью.

Спектр люминесценции – зависимость интенсивности испускаемого света от его длины волны. Длина волны возбуждающего света при этом фиксирована.

Квантовый выход ($V_{\text{кв}}$, Q, ϕ) – отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых.

Энергетический выход ($V_{\text{эн}}$) – отношение энергии люминесценции света к энергии поглощения [74].

$$V_{\text{эн}} = E_{\text{исп}}/E_{\text{погл}} \quad V_{\text{кв}} = N_{\text{исп}}/N_{\text{погл}}$$



Рис. 2.4. Спектрофлуориметр «Fluorolog-3»

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), СОЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Li^+, Na^+, K^+)

3.1 Расчет составов исходных соединений для синтеза

В данной работе использовали сульфаты гадолиния, европия и тербия, как прекурсоры исходных соединений редкоземельных элементов в качестве солей щелочных металлов были взяты карбонаты и сульфаты лития, натрия, калия.

Процент легирования ионами Eu^{3+} составляет 5 мол. %, а ионами Tb^{3+} составляет 1 мол. %. Мольное отношение $M^+/Gd^{3+} = 0,06$ ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$).

1. Расчет исходных $Gd_2(SO_4)_3$, $Eu_2(SO_4)_3$ (0,95:0,05 мол. %) и карбамида

На основании литературных данных [18]:

$[Ln^{3+}]_{в\ рас-ре} = [Gd^{3+}] + [Eu^{3+}] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[NH_2-(CO)-NH_2] = 0,125$ моль/л; $V_{p-ра} = 2$ л.

$([Gd^{3+}] \cdot V_{общ}) / ([Gd^{3+}] + [Eu^{3+}]) \cdot V_{общ} = 0,95 \Rightarrow [Gd^{3+}]_{в\ рас-ре} = 0,95([Gd^{3+}] + [Eu^{3+}]) = 0,95 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л = **$5,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л**

$2n(Gd_2(SO_4)_3) = n(Gd^{3+})$

$2n(Gd_2(SO_4)_3) / M(Gd_2(SO_4)_3) = [Gd^{3+}] \cdot V_{общ} \Rightarrow m(Gd_2(SO_4)_3) = [Gd^{3+}] \cdot V_{общ} \cdot M(Gd_2(SO_4)_3) : 2 = 5,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\cdot 2 \cdot 602,68$ г/моль : 2 = **3,2063 г**

Аналогично рассчитывают навеску $Eu_2(SO_4)_3$

$([Eu^{3+}] \cdot V_{общ}) / ([Gd^{3+}] + [Eu^{3+}]) \cdot V_{общ} = 0,05 \Rightarrow [Eu^{3+}]_{в\ рас-ре} = 0,05([Gd^{3+}] + [Eu^{3+}]) = 0,05 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л = **$0,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л**

$m(Eu_2(SO_4)_3) = [Eu^{3+}] \cdot V_{общ} \cdot M(Eu_2(SO_4)_3) : 2 = 0,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\cdot 2 \cdot 592,1$ г/моль : 2 = **0,1658 г**

$[NH_2-(CO)-NH_2] = m(NH_2-C(O)-NH_2) / V \cdot M(NH_2-C(O)-NH_2) \Rightarrow$

$m(NH_2-(CO)-NH_2) = [NH_2-(CO)-NH_2] \cdot V \cdot M(NH_2-(CO)-NH_2) = 0,125 \cdot 2 \cdot 60,07 =$ **15,0175 г.**

2. Расчет исходных M_2SO_4 и M_2CO_3

$M^+/Gd^{3+} = 0,06$

$$n(M^+) = 0,06 \cdot [Gd^{3+}] \cdot V_{\text{общ}}$$

$$m(M^+) = n(M^+) \cdot M(M^+)/2$$

$$m(Li_2SO_4) = \mathbf{0,0351 \text{ г}}, m(Na_2SO_4) = \mathbf{0,0453 \text{ г}}, m(K_2SO_4) = \mathbf{0,0556 \text{ г}}$$

$$m(Li_2CO_3) = \mathbf{0,0236 \text{ г}}, m(Na_2CO_3) = \mathbf{0,0338 \text{ г}}, m(K_2CO_3) = \mathbf{0,0441 \text{ г}}$$

3. Расчет исходных $Gd_2(SO_4)_3$, $Tb_2(SO_4)_3$ (0,99:0,01 мол. %) и карбамида

На основании литературных данных [18]:

$$[Ln^{3+}]_{\text{в рас-ре}} = [Gd^{3+}] + [Tb^{3+}] = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [NH_2-(CO)-NH_2] = 0,125 \text{ моль/л}; V = 2 \text{ л.}$$

$$([Gd^{3+}] \cdot V_{\text{общ}}) / ([Gd^{3+}] + [Tb^{3+}]) \cdot V_{\text{общ}} = 0,99 \Rightarrow [Gd^{3+}]_{\text{в рас-ре}} = 0,99([Gd^{3+}] + [Tb^{3+}]) = 0,99 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = \mathbf{5,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}$$

$$2n(Gd_2(SO_4)_3) = n(Gd^{3+})$$

$$2n(Gd_2(SO_4)_3) / M(Gd_2(SO_4)_3) = [Gd^{3+}] \cdot V_{\text{общ}} \Rightarrow m(Gd_2(SO_4)_3) = [Gd^{3+}] \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(Gd_2(SO_4)_3) : 2 = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 2 \cdot 602,68 \text{ г/моль} : 2 = \mathbf{3,3388 \text{ г}}$$

Аналогично рассчитывают $Tb_2(SO_4)_3$

$$([Tb^{3+}] \cdot V_{\text{общ}}) / ([Gd^{3+}] + [Tb^{3+}]) \cdot V_{\text{общ}} = 0,01 \Rightarrow [Tb^{3+}]_{\text{в рас-ре}} = 0,01([Gd^{3+}] + [Tb^{3+}]) = 0,01 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = \mathbf{0,056 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}$$

$$m(Tb_2(SO_4)_3) = [Tb^{3+}] \cdot V_{\text{общ}} \cdot M(Tb_2(SO_4)_3) : 2 = 0,056 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 2 \cdot 606,032 \text{ г/моль} : 2 = \mathbf{0,0339 \text{ г}}$$

$$[NH_2-(CO)-NH_2] = m(NH_2-(CO)-NH_2) / V \cdot M(NH_2-(CO)-NH_2) \Rightarrow$$

$$m(NH_2-(CO)-NH_2) = [NH_2-(CO)-NH_2] \cdot V \cdot M(NH_2-(CO)-NH_2) = 0,125 \text{ моль/л} \cdot 2 \text{ л} \cdot 60,07 \text{ г/моль} = \mathbf{15,0175 \text{ г.}}$$

4. Расчет исходных M_2SO_4 и M_2CO_3

$$M^+/Gd^{3+} = 0,06; n(M^+) = 0,06 \cdot [Gd^{3+}] \cdot V_{\text{общ}}; m(M^+) = n(M^+) \cdot M(M^+)/2$$

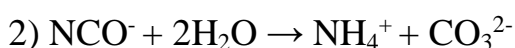
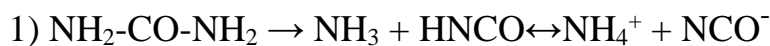
$$m(Li_2SO_4) = \mathbf{0,0365 \text{ г}}, m(Na_2SO_4) = \mathbf{0,0472 \text{ г}}, m(K_2SO_4) = \mathbf{0,0579 \text{ г}}$$

$$m(Li_2CO_3) = \mathbf{0,0246 \text{ г}}, m(Na_2CO_3) = \mathbf{0,0352 \text{ г}}, m(K_2CO_3) = \mathbf{0,0459 \text{ г}}$$

3.2 Уравнения химических реакций, протекающих в процессе синтеза соединений

Синтез производился по методике, описанной в 2.2. В полученной реакционной смеси происходили следующие химические превращения [18].

I) Гидролиз мочевины



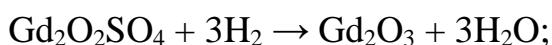
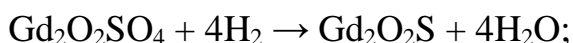
II) Взаимодействие сульфатов РЗЭ с оксидом углерода (IV)



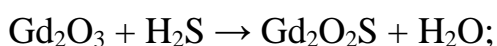
III) Обработка $\text{Gd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4$ в потоке аргона



IV) Обработка $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в потоке водорода



V) Обработка смеси $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ и Gd_2O_3 в потоке сероводорода



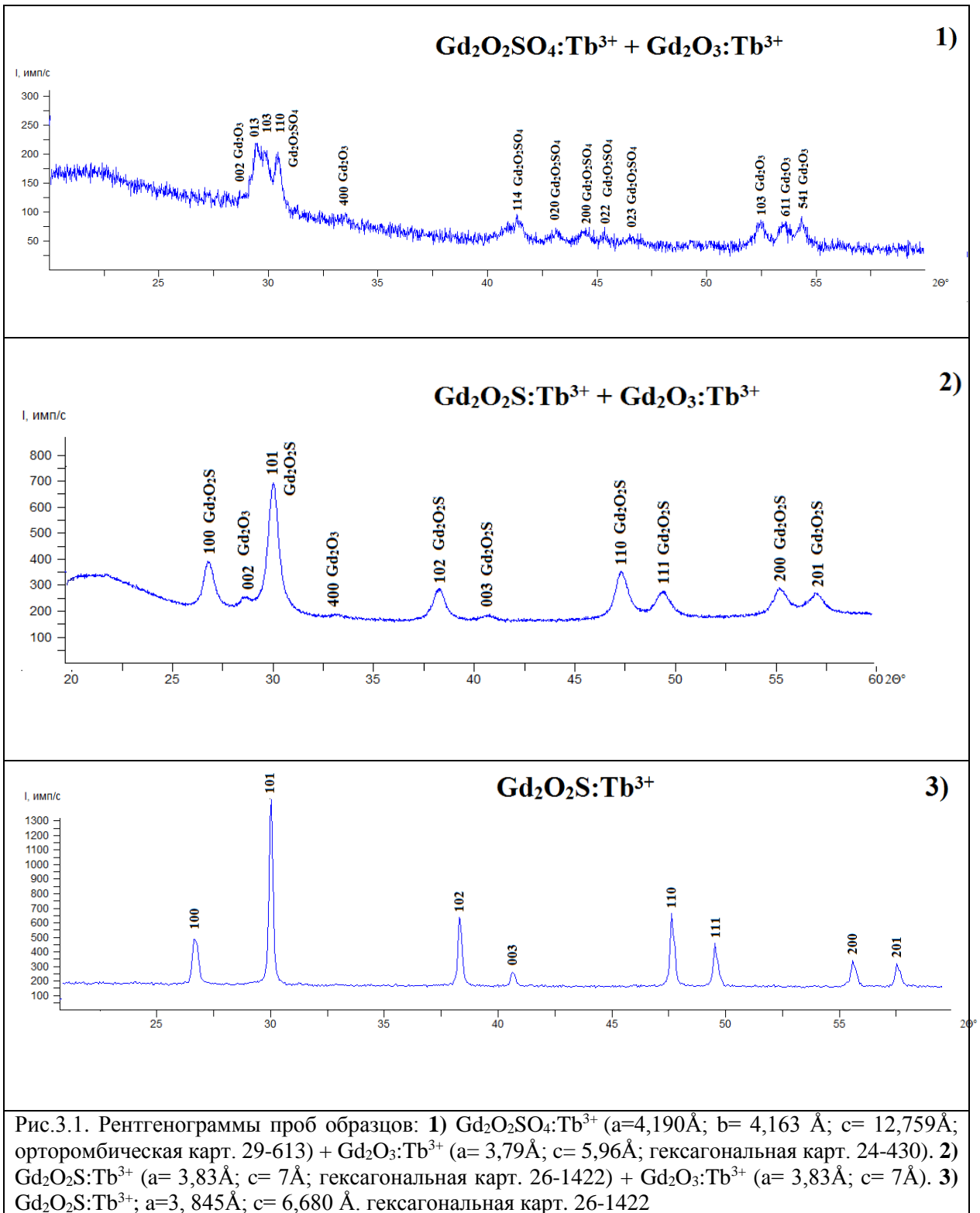
3.3. Получение соединения $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$

По методике, описанной в 2.2, получено соединение $(\text{Gd}_{0,99}\text{Tb}_{0,01})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4$. При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Tb}^{3+} + \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (рис. 3.1(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ (рис.3.1(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.1 (3)).

По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, легированного Tb^{3+} .



3.4 Получение соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных M^+ (где $M= Li^+, Na^+, K^+$) из M_2SO_4

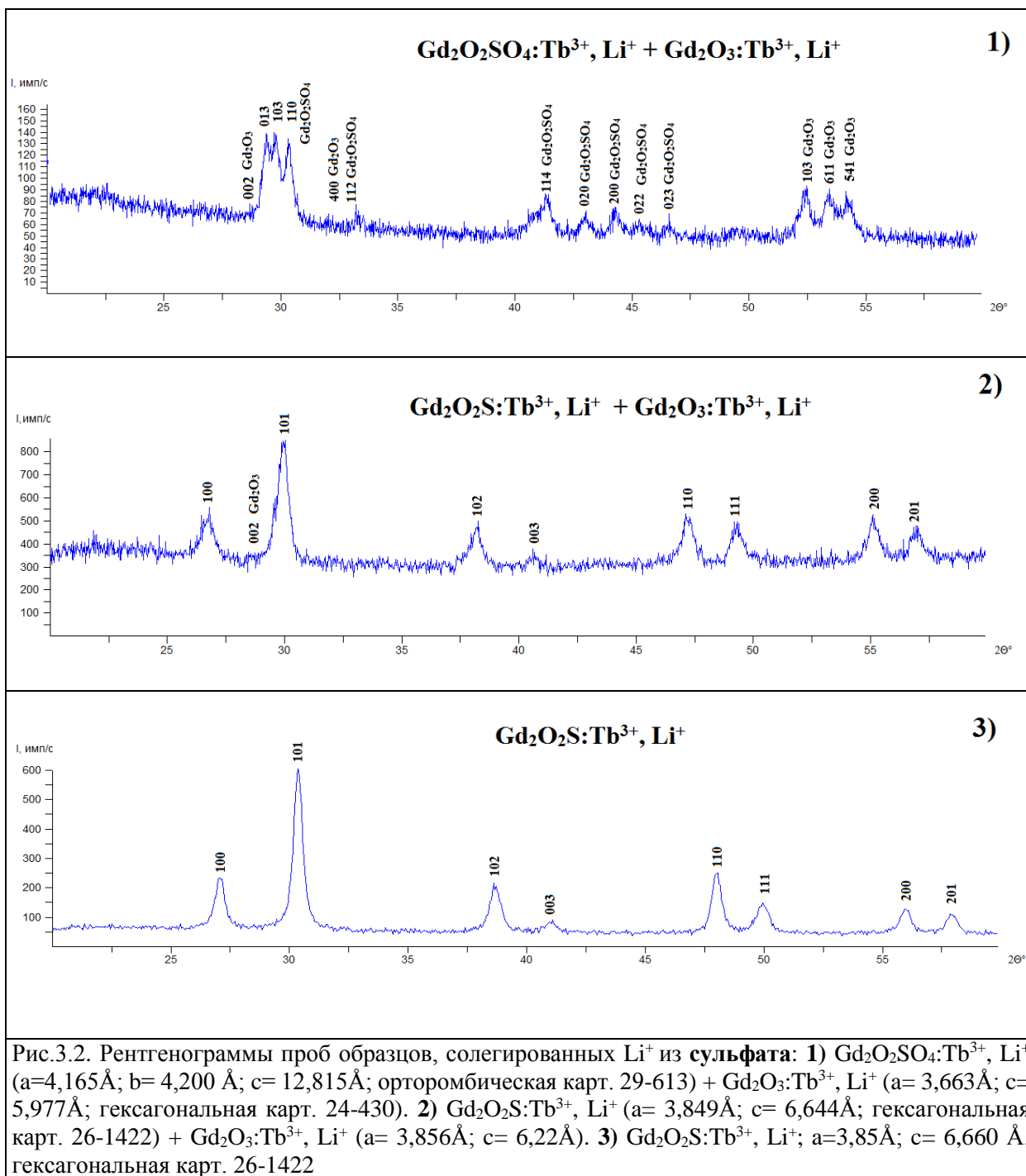
По методике, описанной в 2.2, получены соединения $(Gd_{0,99}Tb_{0,01})_2(OH)_2CO_3SO_4$, солегированные ионами лития, натрия и калия из сульфатов.

При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, Li^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, Li^+$ (рис. 3.2(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, Li^+$ (рис.3.2(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.2(3)).

По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного Li^+ .

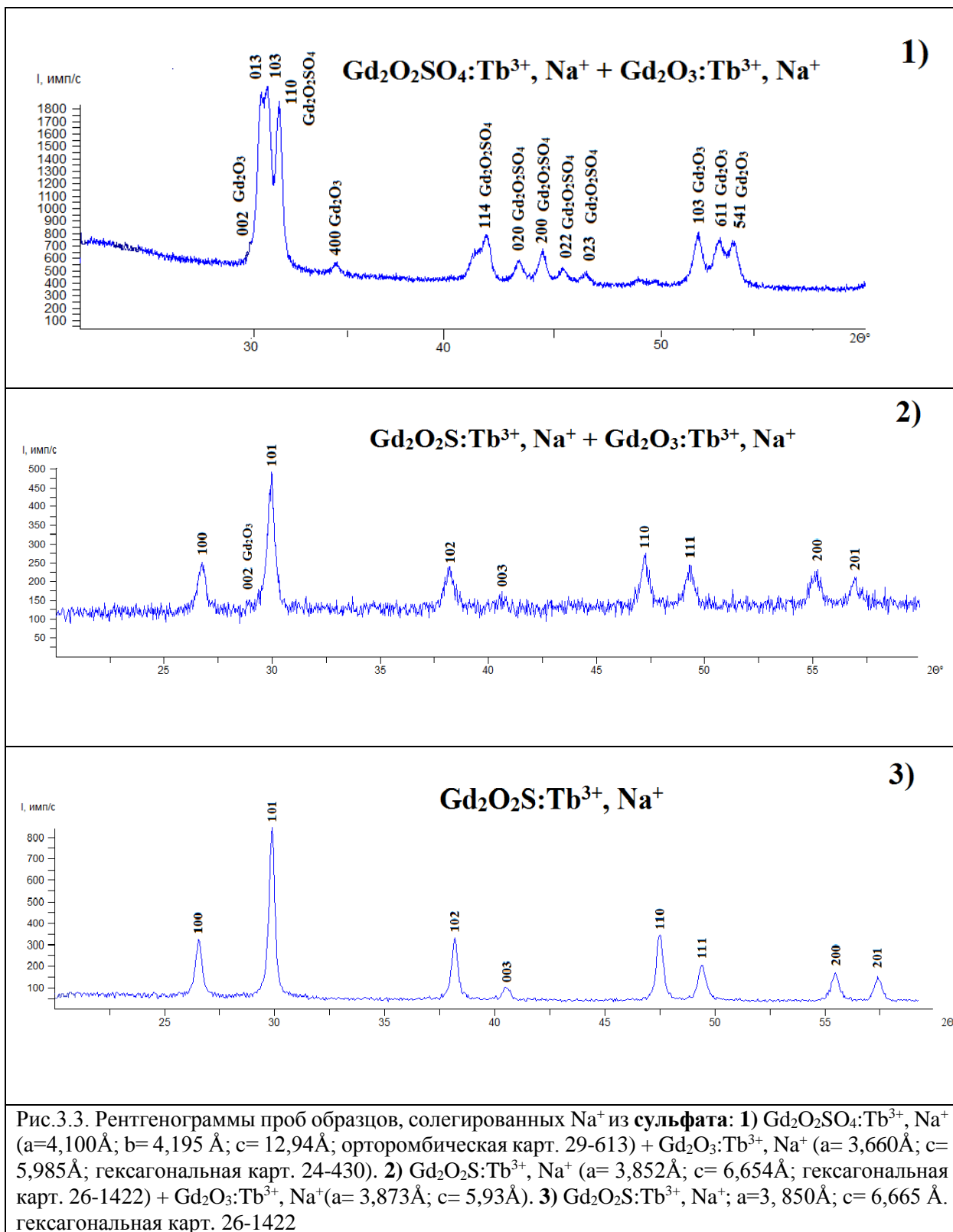


При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, Na^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, Na^+$ (рис. 3.3(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, Na^+$ (рис.3.3(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов (рис. 3.3(3). По

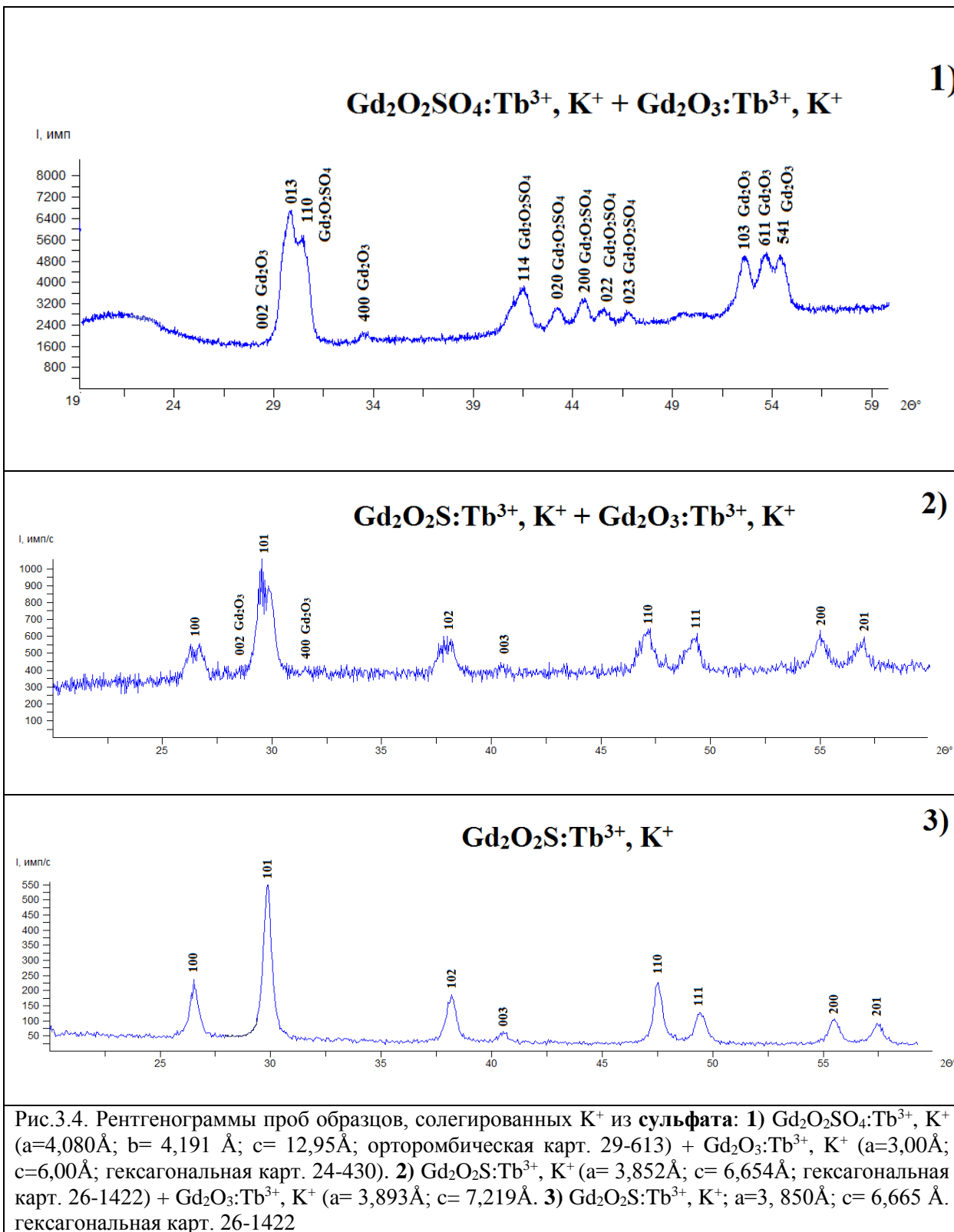
данним РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного Na^+ .



При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, K^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, K^+$ (рис. 3.4(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, K^+$ (рис.3.4(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.4(3)). По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного K^+ .



3.5. Получение соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, солегированных M^+ (где $M= Li^+, Na^+, K^+$) из M_2CO_3

По методике, описанной в 2.2, получены соединения $(Gd_{0,99}Tb_{0,01})_2(OH)_2CO_3SO_4$, солегированные ионами лития, натрия и калия из карбонатов.

При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, Li^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, Li^+$ (рис. 3.5 (1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, Li^+$ (рис.3.5(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.5(3)). По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного Li^+ .

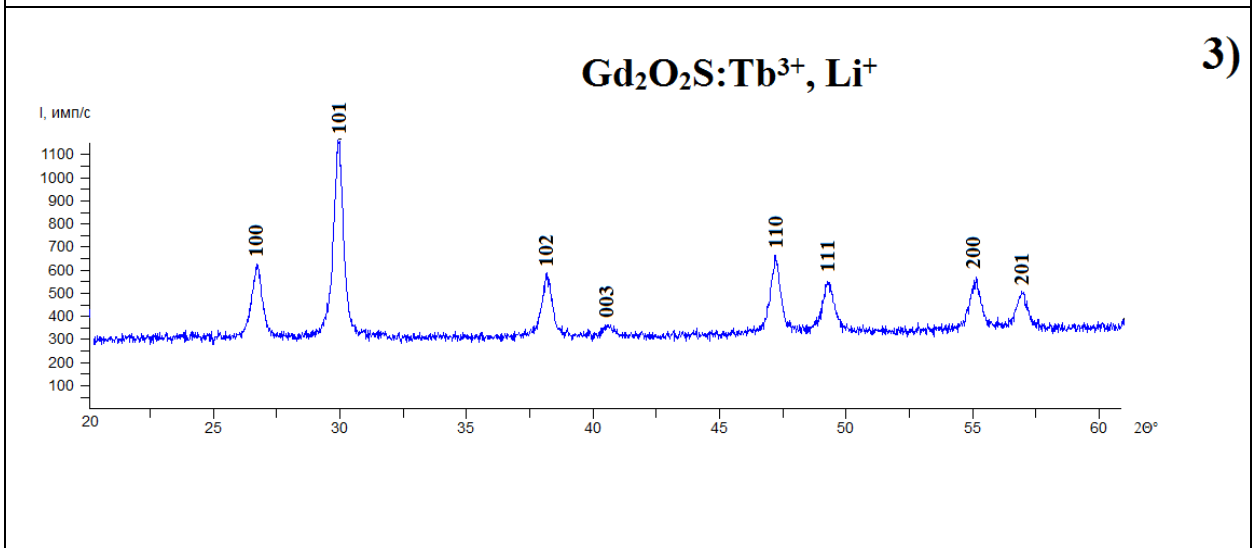
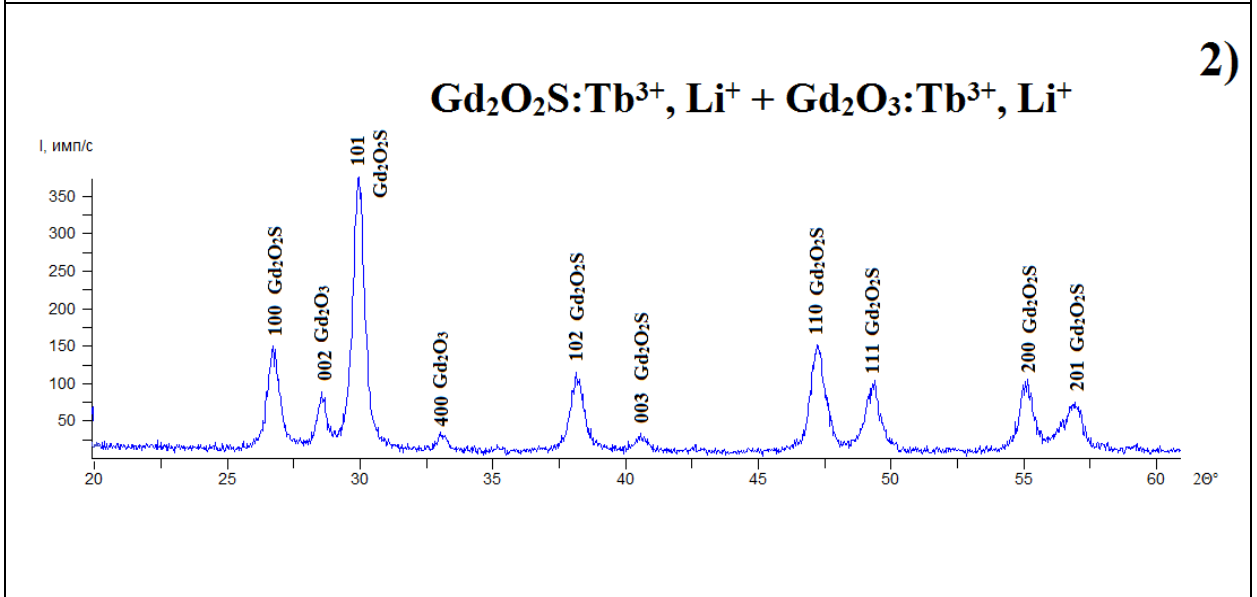
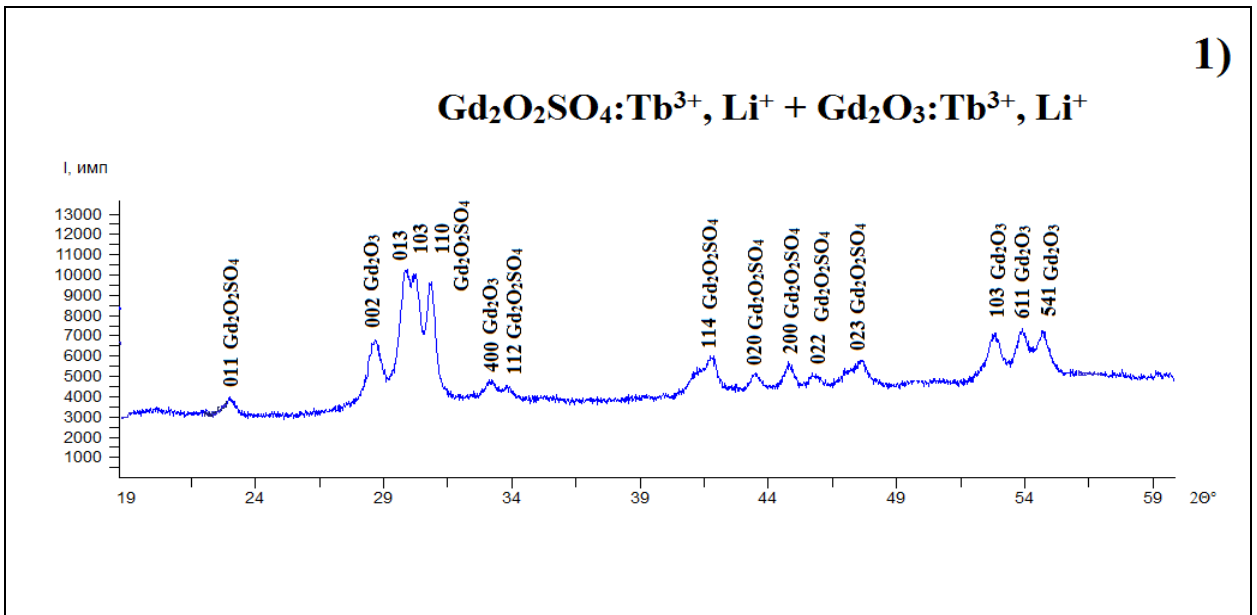
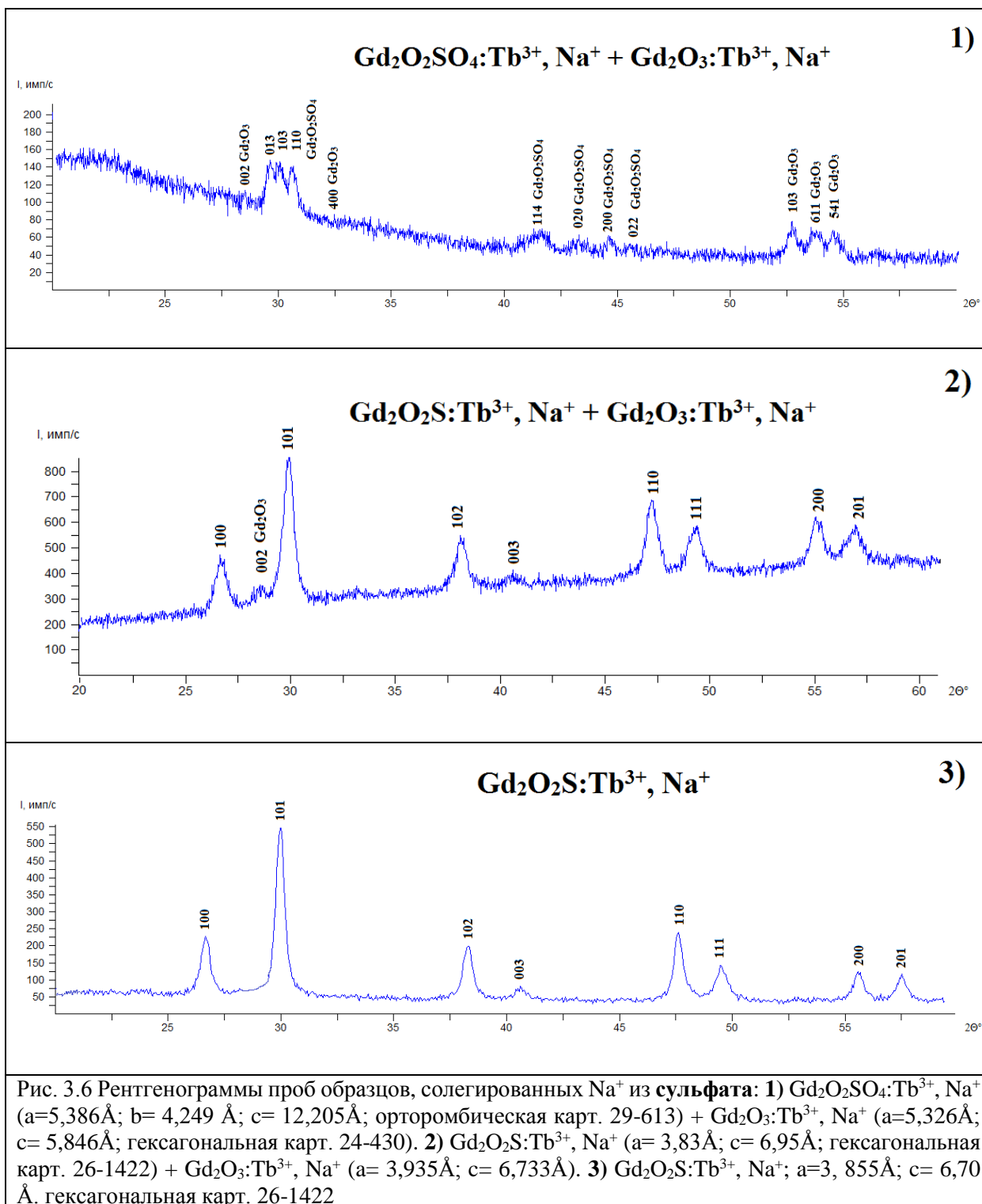


Рис.3.5. Рентгенограммы проб образцов, солегированных Li⁺ из **карбоната**: **1)** Gd₂O₂SO₄:Tb³⁺, Li⁺ (a=4,023Å; b= 4,357 Å; c= 12,899Å; орторомбическая карт. 29-613) + Gd₂O₃:Tb³⁺, Li⁺ (a=4,288Å; c= 6,768Å; гексагональная карт. 24-430). **2)** Gd₂O₂S:Tb³⁺, Li⁺ (a= 4,50Å; c= 7,255Å; гексагональная карт. 26-1422) + Gd₂O₃:Tb³⁺, Li⁺ (a= 3,831Å; c= 7,291Å). **3)** Gd₂O₂S:Tb³⁺, Li⁺; a=3,845Å; c= 6,675 Å. гексагональная карт. 26-1422

При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие т фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, Na^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, Na^+$ (рис. 3.6(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, Na^+$ (рис.3.6(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

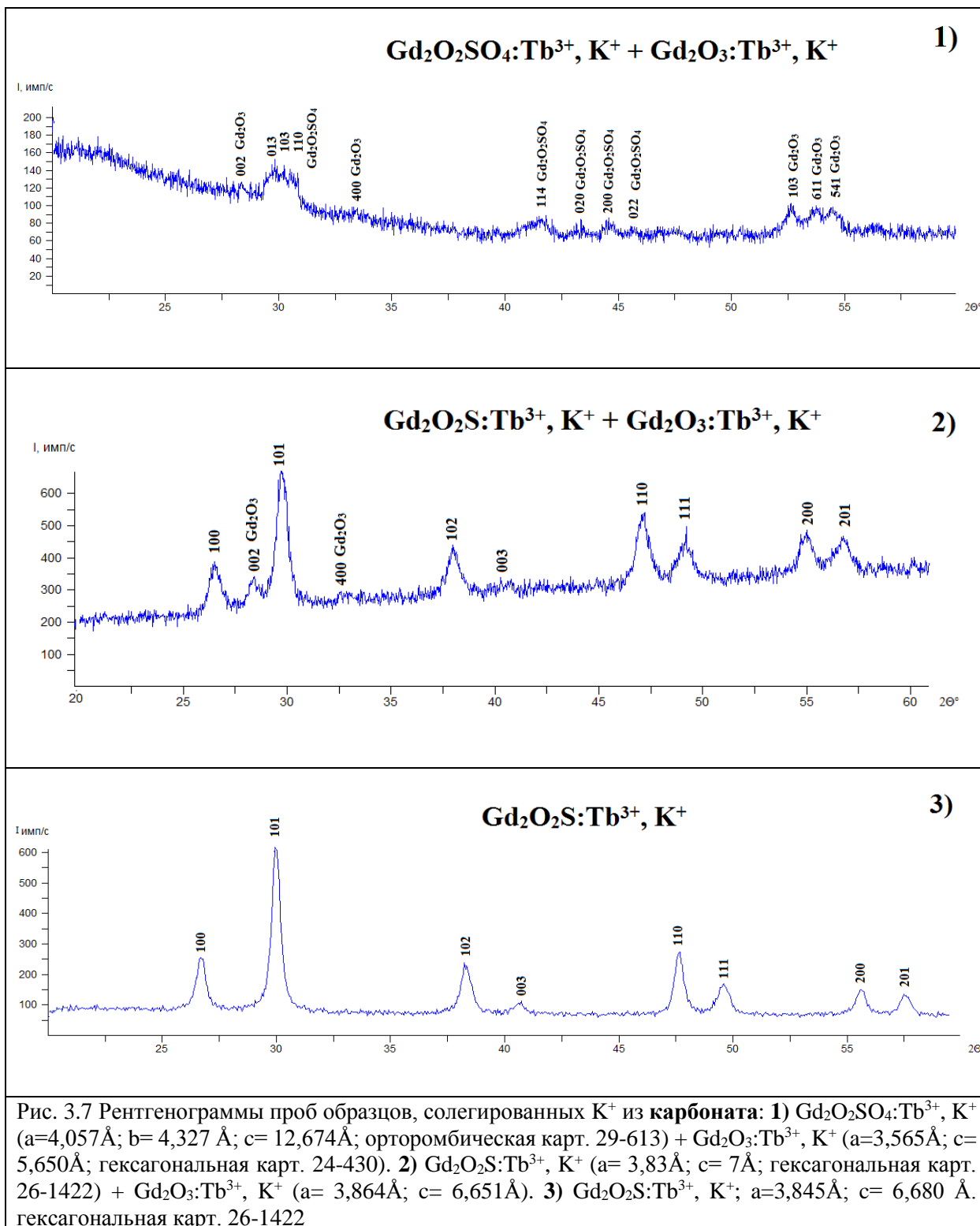
Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.6(3)). По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного Na^+ .



При обработке в потоке аргона в течение 2 часов фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}, K^+ + Gd_2O_3:Tb^{3+}, K^+$ (рис. 3.7(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Tb^{3+}, K^+$ (рис.3.7(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

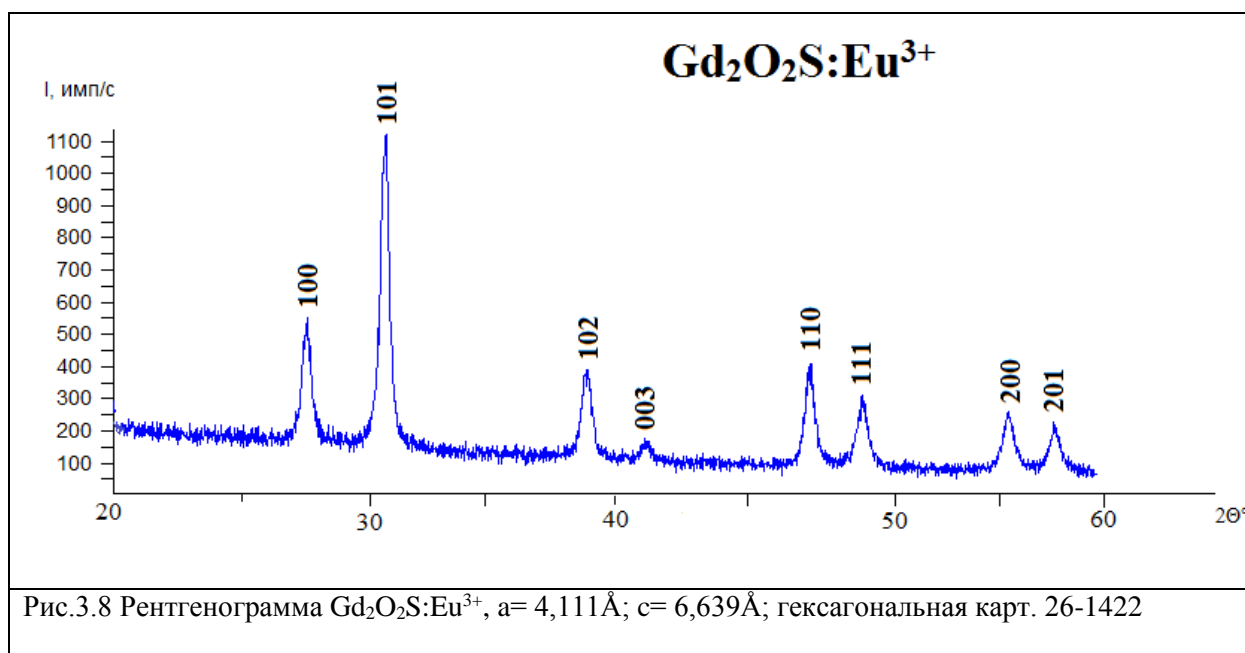
Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре 1000 °С в течение 3 часов (рис. 3.7(3)). По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Tb^{3+} и солегированного K^+ .



3.6 Получение соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

По методике, описанной в 2.2, получено соединение $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_2CO_3SO_4$. При обработке в потоке аргона в течение 2 часов при температуре 800 °С получено соединение $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2O_2SO_4$, а при дальнейшей обработке в течение 2 часов в потоке водороде при 800 °С по данным РФА получен однофазный образец соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ (рис.3.8). Данное соединение представляет собой твердый раствор $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$.

На рис. 3.8. изображена дифрактограмма полученного соединения.



Также получен ИК-спектр данного образца (рис.3.9). ИК-спектр показывает исчезновение полосы колебаний связи О-Н и появление новой связи Gd-O, Gd-S, что свидетельствует об образовании Gd_2O_2S .

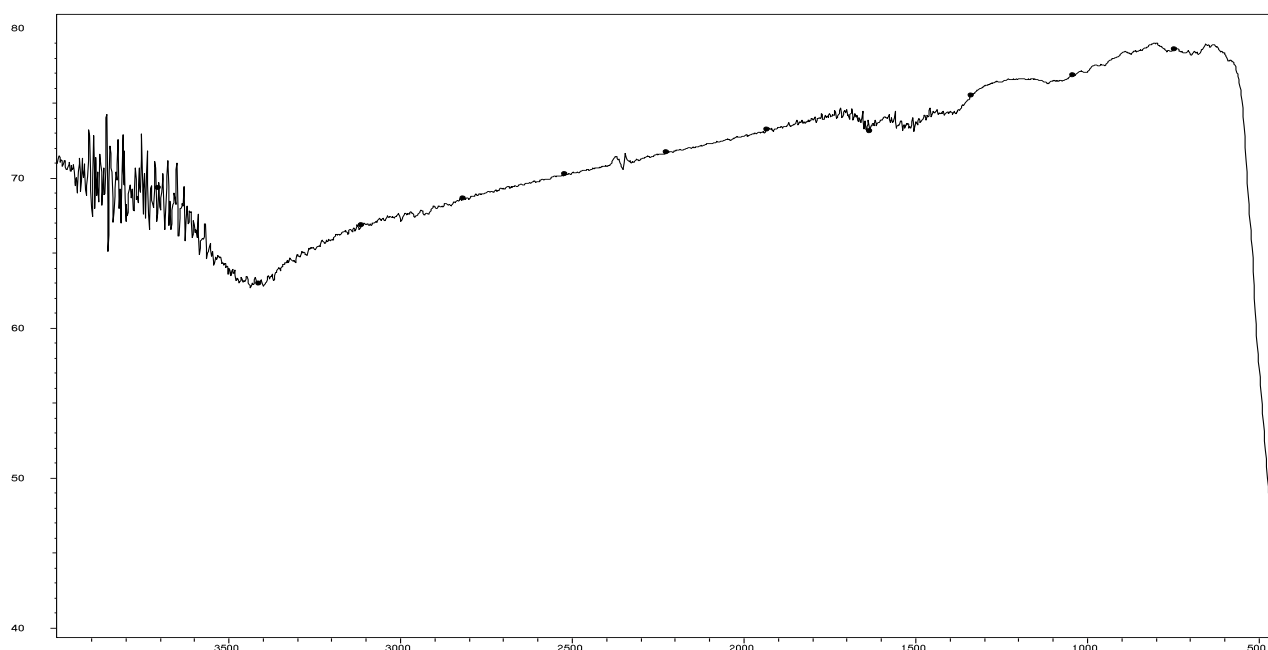
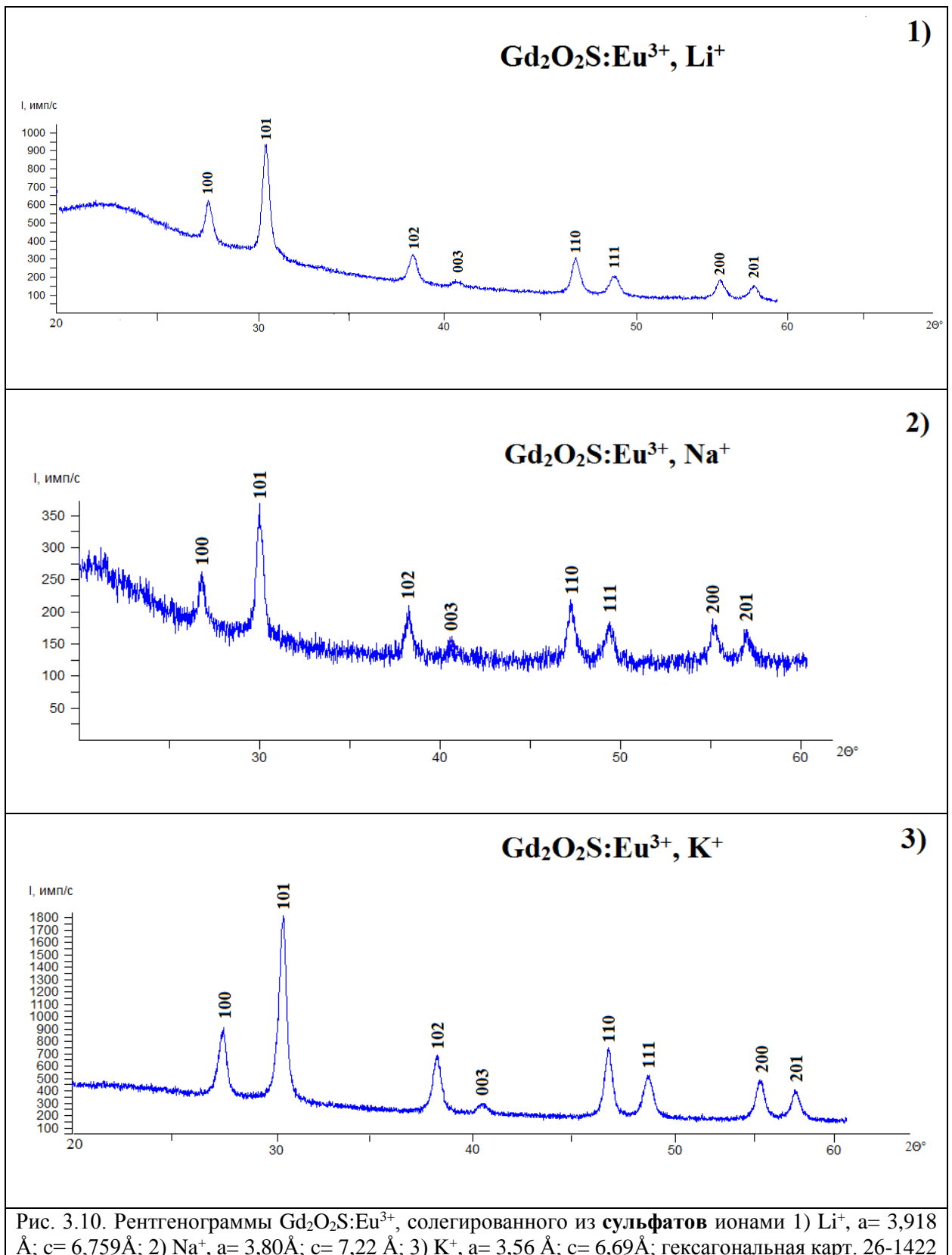


Рис.3.9 ИК-спектр $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

3.7 Получение соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных M^+ (где $M = Li^+, Na^+, K^+$) из M_2SO_4

По методике, описанной в 2.2, получены соединения $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_2CO_3SO_4$, солегированные ионами лития, натрия и калия из сульфатов. При обработке в потоке аргона в течение 2 часов получены $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2O_2SO_4$, солегированные ионами щелочных металлов, а при дальнейшей обработке в течение 2 часов в потоке водорода получены однофазные образцы $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, Li^+ (рис. 3.10(1), $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, Na^+ (рис. 3.10(2), $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, K^+ (рис.3.10(3). По данным РФА соединения представляют собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Eu^{3+} .



3.8 Получение соединений $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, солегированных M^+ (где $M= Li^+, Na^+, K^+$) из M_2CO_3

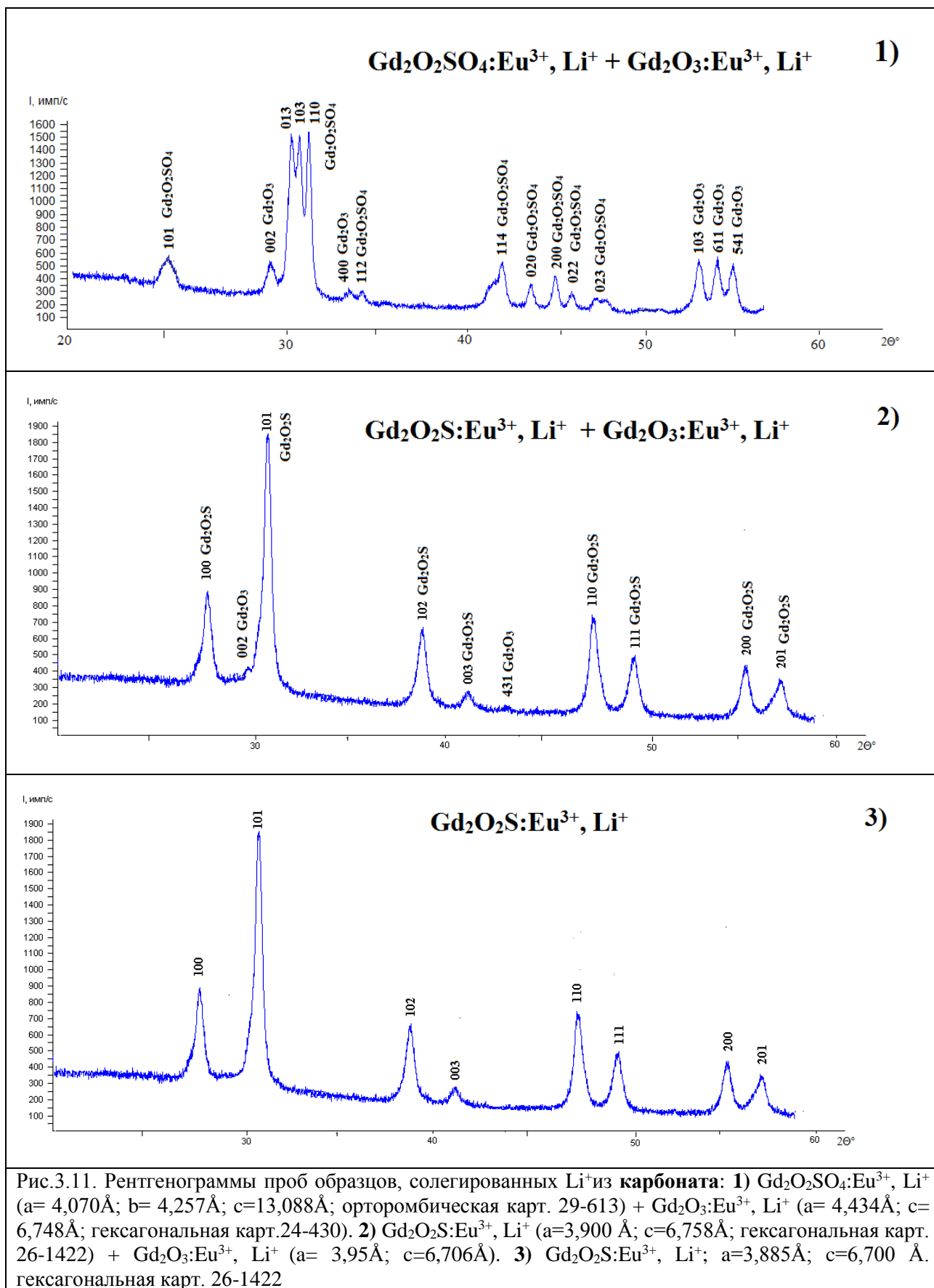
По методике, описанной в 2.2, получены соединения $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_2CO_3SO_4$, солегированные ионами лития, натрия и калия из карбонатов.

При обработке в потоке аргона в течение 2 часов в образцах фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Eu^{3+}, Li^+ + Gd_2O_3:Eu^{3+}, Li^+$ (рис. 3.11(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $Gd_2O_2S:Eu^{3+}, Li^+$ (рис.3.11(2)), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре $1000^\circ C$ в течение 3 часов (рис. 3.11(3)).

По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Eu^{3+} и солегированного ионами Li^+ .

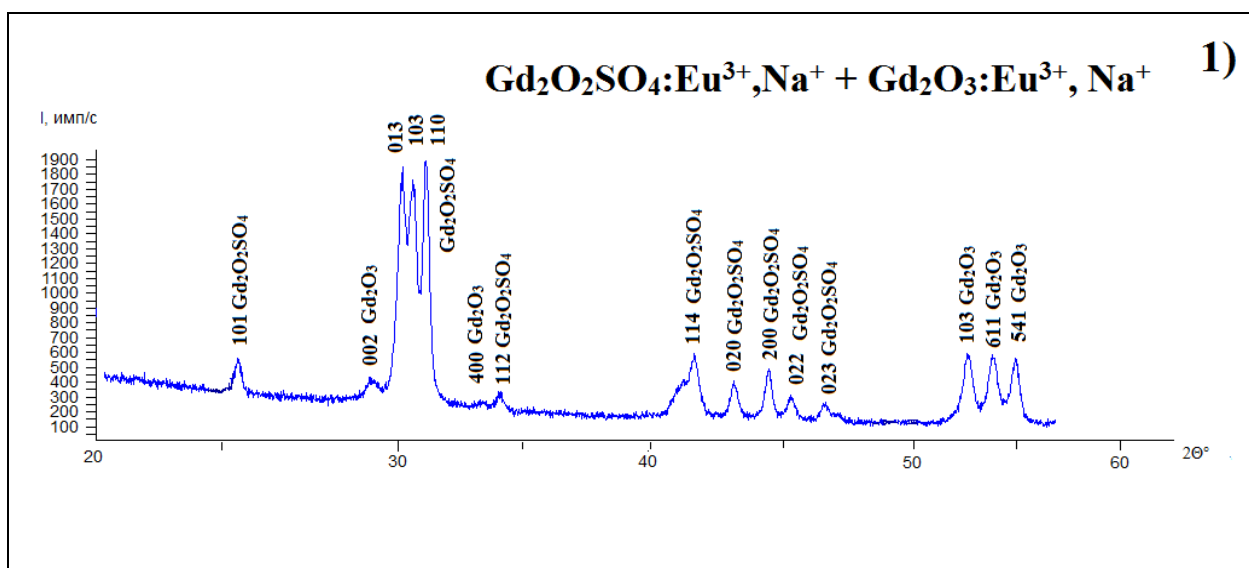


При обработке в потоке аргона в течение 2 часов в образцах фиксируется наличие фаз $Gd_2O_2SO_4:Eu^{3+}, Na^+ + Gd_2O_3:Eu^{3+}, Na^+$ (рис. 3.12(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$ (рис.3.12(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов (рис. 3.12(3).

По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, легированного Eu^{3+} и солегированного ионами Na^+ .



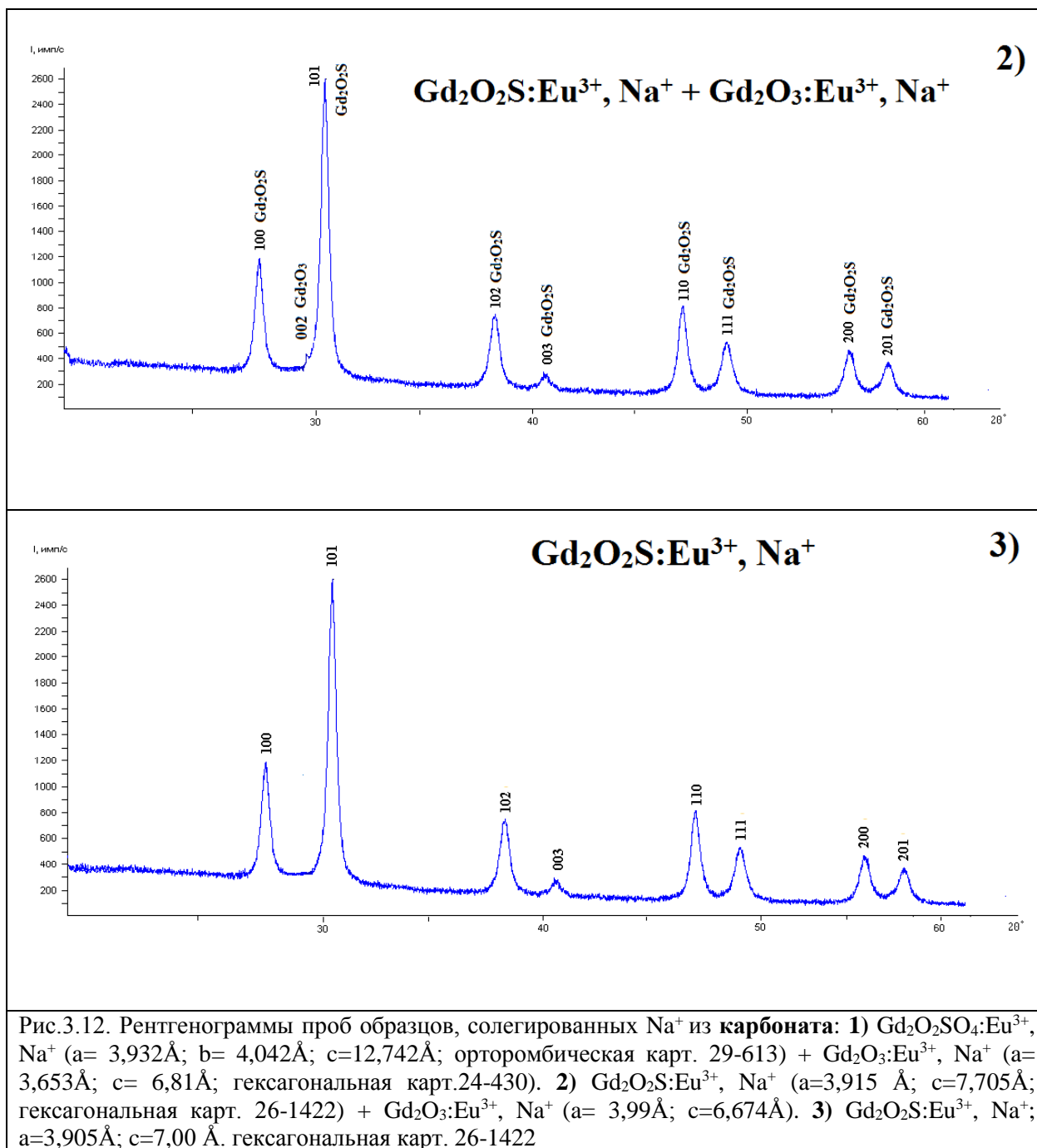


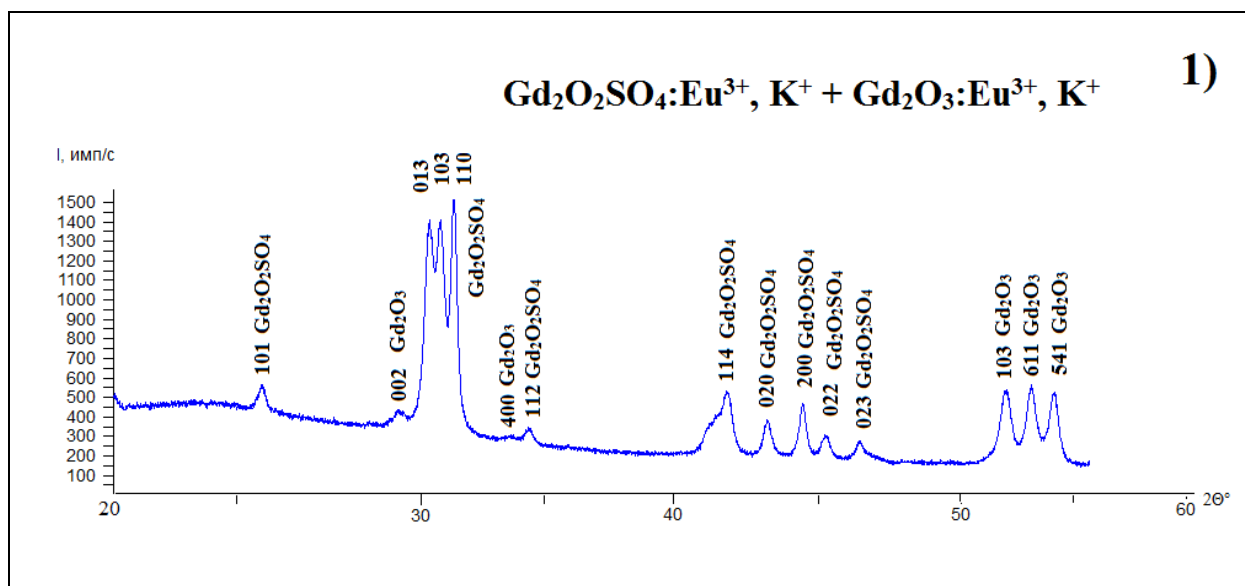
Рис.3.12. Рентгенограммы проб образцов, солегированных Na^+ из карбоната: 1) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$ ($a=3,932\text{\AA}$; $b=4,042\text{\AA}$; $c=12,742\text{\AA}$; орторомбическая карт. 29-613) + $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$ ($a=3,653\text{\AA}$; $c=6,81\text{\AA}$; гексагональная карт.24-430). 2) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$ ($a=3,915\text{\AA}$; $c=7,705\text{\AA}$; гексагональная карт. 26-1422) + $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$ ($a=3,99\text{\AA}$; $c=6,674\text{\AA}$). 3) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$; $a=3,905\text{\AA}$; $c=7,00\text{\AA}$. гексагональная карт. 26-1422

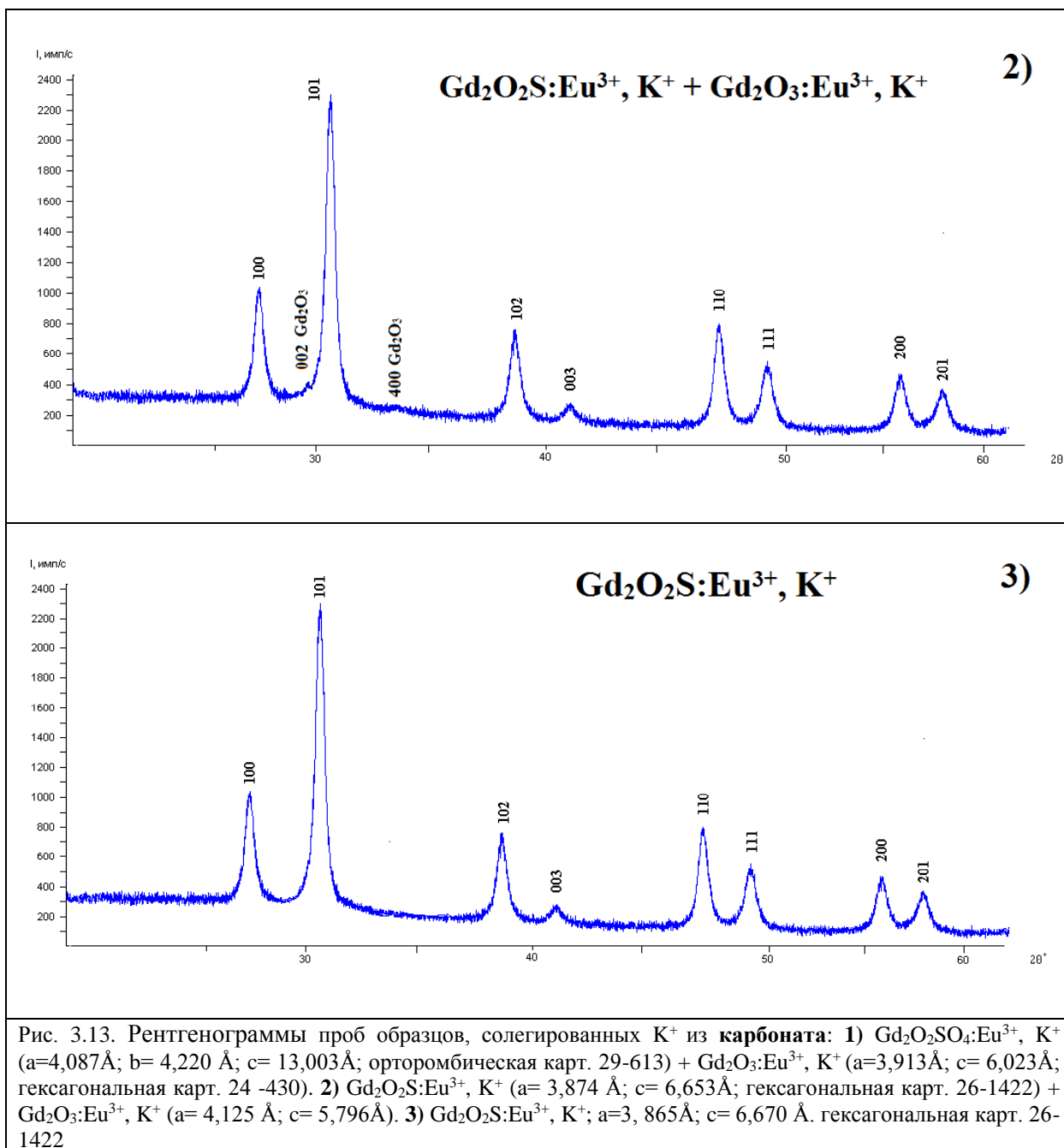
При обработке в потоке аргона в течение 2 часов в образцах фиксируется наличие фаз $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+ + \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+$ (рис. 3.13(1)).

Дальнейшая обработка в потоке водорода в течение 2 часов приводит к образованию $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+$ (рис.3.13(2), с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 (карт. 24-430)).

Для получения однофазного образца проведена обработка в потоке сероводорода [62] при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов (рис. 3.13(3)).

По данным РФА соединение представляет собой твердый раствор Gd_2O_2S , легированного Eu^{3+} и солегированного ионами K^+ .





ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ Gd₂O₂S:Ln³⁺ (где Ln³⁺= Eu³⁺, Tb³⁺), M⁺ (M⁺=Li⁺, Na⁺, K⁺)

Глава изъята автором

ГЛАВА 5. МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ Gd₂O₂S:Ln³⁺ (Ln³⁺= Eu³⁺, Tb³⁺), M⁺ (M⁺=Li⁺, Na⁺, K⁺)

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. При обработке оксосульфата $Gd_2O_2SO_4:Eu^{3+}$ в потоке водорода при 800 °С в течение двух часов образуется соединение $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, а при обработке $Gd_2O_2SO_4:Tb^{3+}$ образуется $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ с примесью оксида гадолиния Gd_2O_3 .
2. При обработке в потоке аргона образцов соединений $Gd_2(OH)_2CO_3SO_4:Eu^{3+}$, солегированных ЦМ из сульфатов методом РФА не фиксируется содержание Gd_2O_3 , а при обработке образцов, солегированных ЦМ из карбонатов обнаруживается небольшое содержание Gd_2O_3 .
3. При обработке в потоке аргона образцов соединений $Gd_2(OH)_2CO_3SO_4:Tb^{3+}$, солегированных ЦМ из сульфатов фиксируется небольшое содержание Gd_2O_3 , а при обработке образцов, солегированных ЦМ из карбонатов фиксируется значительное содержание Gd_2O_3 .
4. Размер частиц соединений $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ меньше, чем размер частиц соединений $Gd_2O_2SO_4:Eu^{3+}$.
5. Все частицы, кроме солегированных ЦМ из карбонатов являются сферическими.
6. Исследованы люминесцентные свойства полученных образцов. Образец $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ дает эффективную люминесценцию на длине волны 625 нм, а образец $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ на длине волны 545 нм. Солегирование образца $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ ионами лития из карбоната приводит к увеличению люминесценции на 86%, а образца $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ - на 42,9%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim J., Piao Y., Hyeon T. Lanthanide-based luminescent hybrid materials// Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 372-390.
2. Lee J. H., Kim E.S., Cho M.H., et al. New opportunities for lanthanide luminescence// Chem. Int Ed. 2010. V. 49. P. 698-702.
3. Osseni S. A., Lechevallier S., Verest M. Gadolinium oxysulfide nanoparticles as multimodal imaging agents for T₂-weighted MR, X-ray tomography and photoluminescence// Nanoscale. 2014. № 6. P. 555-564.
4. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. Оксосульфиды редкоземельных элементов// Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 367-384.
5. Михитарьян Б. В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов Gd₂O₂S-Tb₂O₂S и Y₂O₂S-Tb₂O₂S: Дисс ... канд. физ.- мат. Наук: Ставрополь: Сев. – Кавк. Гос. Техн. Ун-т. 2007. 171 с.
6. Osseni S. A., Lechevalier S., Verest M., et al. New Nanoplatfrom based on Gd₂O₂S:Eu³⁺ Core: Synthesis, Characterization and Use for in vitro Bio-Labeling// J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18365-18372.
7. Lu Xin, Yang Liying, Ma Qianli, et al. A novel strategy to synthesize Gd₂O₂S:Eu³⁺ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor// J. Mater Sci: Mater Electron. 2014. № 25. P. 5388-5394.
8. Jerdeva V.V., Volodaeva L. A., Savitsky A. P. Biotechnology in Biology and Medicine// Nova Science Publishers. 2006. № 5. P. 5-12.
9. Жердева В.В., Савицкий А.П. Применение лантанидного индуктивно-резонансного переноса энергии при изучении биологических процессов in vitro и in vivo// Успехи биологической химии. Т. 52. 2012. С. 315-362.
10. Song Lixin, Du Pingfan, Jiang Qinxi, et al. Synthesis and luminescence of high-brightness Gd₂O₂SO₄:Tb³⁺ nanopieces and the enhanced luminescence by alkali metal ions co-doping// Journal of Luminescence. 2014. V. 150. P. 50-54.
11. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials// Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283-4295.

12. Глузман Д.Ф., Осинский С.П. Молекулярные технологии в диагностике злокачественных новообразований. Статья для журнала "DOCTOR". 2003. №4. URL: http://www.cancer.ic.ck.ua/index_5_9.htm (дата обращения 11.09.2012).
13. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. Nanofluorides// Journal of Fluorine Chemistry. 2011. V. 32. P. 1012-1039.
14. «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» [Электронный ресурс]. М. 2009-2016. http://ibmc.msk.ru/content/Education/w-o_pass/ММoB/14.pdf
- 15 . Манаширов О.Я., Новикова Г.Н., Панченко А.Н., и др. Исследование термической устойчивости оксисульфидов редкоземельных элементов// Сб. науч. Тр. ВНИИ люминофоров «Люминесцентные материалы и особо чистые вещества» Ставрополь: 2001. № 5. С. 32-41.
16. Porcher P. Preparation and optical properties of europium-activated rare earth oxysulfates// J. Solid State Chem. 2003. V. 46. P. 101-111.
17. Orlovskii Yu.V., Pukhov K.K., Polyachenkova M.V., et al. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd foronemicron lasing// Journal of Luminescence. 2007. V. 125. I. 1. P. 201 – 215.
18. Osseni S.A.. Nanoplateformes hybrides multimodales pour l'imagerie médicale. Th. Doct.: Sciences et genie des materiaux: Toulouse. 2012. 154 p.
19. Tan S. Y., Grimes S. Paul Ehrlich: man with the magic bullet// Singapore Med J. 2010. V. 51. P. 842–843.
20. Kumar C. Biological and Pharmaceutical Nanomaterials// Nanotechnologies for the Life Sciences. 2006. V. 2. P. 652–673.
21. Fukumori Y., Ichikawa H. Nanoparticles for cancer therapy and diagnosis// Adv. Powder Technology. 2006. V.17. P. 1-28.
22. Couvreur P., Vauthier C. Nanotechnology: intelligent design to treat complex disease// Pharm. Res. 2006. V. 23. P. 1417-1450.

23. Seki J., Sonoke S., Saheki A., et al. A nanometer lipid emulsion, lipid nanosphere (LNS), as a parenteral drug carrier for passive drug targeting// *Int J Pharm.* 2004. V. 273. P. 75-83.
24. Tadros T., Izquierdo P., Esquena J., et al. Formation and stability of nano-emulsions// *Adv Colloid Interface Sci.* 2004. V. 108-109. P. 303 – 318.
25. Anh T.K. Nanomaterials containing rare-earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential// *Journal of luminescence.* 2003. V. 102. P. 391-394.
26. Djerdj I. Morphology-controlled nonaqueous synthesis of anisotropic lanthanum hydroxide nanoparticles// *Journal of Solid State Chemistry.* 2007. V. 180. № 7. P. 2154-2165.
27. Bazzi R. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ // *Journal of colloid and interface science.* V. 273. № 1. P. 191-197.
28. Louis C., Bazzi R., Marquette C.A., et al. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling// *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1673-1682.
29. Dosev D., Nichkova M., Liu M., et al. Application of luminescent Eu: Gd_2O_3 nanoparticles to the visualization of protein micropatterns// *Journal of Biomedical Optics.* 2005. V. 10. P. 167-186.
30. Huang C., Liu T., Su C., et al. Superparamagnetic Hollow and Paramagnetic Porous Gd_2O_3 Particles// *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 3840–3848.
31. Lechevallier S., Lecante P., Mauricot R., et al. Gadolinium-Europium Carbonate Particles: Controlled Precipitation for Luminescent Biolabeling// *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 6153-6161.
32. Tian Y., Cao W., Luo X., et al. Preparation and luminescence property of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ X-ray nano-phosphors using the complex precipitation method// *Journal of Alloys and Compounds.* 2007. V. 433. P. 313–317.
33. Xing M., Cao W., Pang T., et al. Preparation and characterization of monodisperse spherical particles of X-ray nano-phosphors based on $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ // *Chinese Sci Bull.* 2009. V. 54. P. 2982-2986.

34. Abliz E., Collins J. E., Bell H., et al. Novel applications of diagnostic X-rays in activating a clinical photodynamic drug: Photofrin II through X-ray induced visible luminescence from “rareearth” formulated particles// Journal of X-Rays Science and Technology. 2011. V. 19. P. 521-530.
- 35 Y.Yang, C. Mi, F. Yu. et al. Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor//Ceramics International. 2014. V. 40. № 7, Part A. P. 9875-9880
- 36 G. Jiang, X. Wei, Y. Chen et al. Luminescent $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles as non-contact optical temperature sensor in physiological temperature range // Materials Letters. 2015. № 143. C. 98-100.
- 37 Sun Woog Kim, Takuya Hasegawa, Takeshi Abe, Hiroko Nakagawa, Shota Hasegawa, Kohei Seki, Kenji Toda, Kazuyoshi Uematsu, Tadashi Ishigaki, Mineo Sato. Abnormal improvement in emission of lanthanum oxysulfide phosphor $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ synthesized by a novel method, thermal decomposition in eutectic molten salt // Ceramic International. 2016. 42. P. 10389-10392.
- 38 Erasmus L.J.B., Swart H.C., Terblans J.J. and Kroon R.E. Measuring the optical thermometry properties of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ phosphor material // Proceedings of SALP. 2016. № 7. C. 422-427.
- 39 Shuai Tan, and Dongmei Li. Enhancing Oxygen Storage Capability and Catalytic Activity of Lanthanum Oxysulfide ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$) Nanocatalysts by Sodium-and Iron/Sodium-Doping // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 550–558.
- 40 Shuai Tan, and Dongmei Li. Enhancing Oxygen Storage Capability and Catalytic Activity of Lanthanum Oxysulfide ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$) Nanocatalysts by Sodium-and Iron/Sodium-Doping // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 550–558.
- 41 Y.Yang, Chao Mi, Fang Yu. et al. Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor//Ceramics International. 2014. V. 40. № 7, Part A. P. 9875-9880.
- 42 Sun Woog Kim, Takuya Hasegawa, Takeshi Abe, Hiroko Nakagawa, Shota Hasegawa, Kohei Seki, Kenji Toda, Kazuyoshi Uematsu, Tadashi Ishigaki, Mineo Sato. Abnormal improvement in emission of lanthanum oxysulfide phosphor

- $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ synthesized by a novel method, thermal decomposition in eutectic molten salt // *Ceramic International*. 2016. 42. P. 10389-10392.
- 43 Silver J., Yan X., G.R. Fern G.R. and Wilkinson N. Cathodoluminescent images and spectra of single crystals of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ nanometer sized phosphor crystals excited in a field emission scanning transmission electron microscope // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. № 619. C. 1-4.
- 44 Liu G.K., Chen X.Y., Zhuang H.Z., Li S., and R.S. Niedbala. Confinement of electron–phonon interaction on luminescence dynamics in nanophosphors of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ // *Solid State Chemistry*. 2003. № 171. C. 123-132.
- 45 Xiaoxin Wang, Zhongtai Zhang, Zilong Tang, Yuanhua Lin Characterization and properties of a red and orange $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ -based long afterglow phosphor // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 80. P. 1–5.
- 46 T.W. Chou, S. Mylswamy, R.S. Liu, S.Z. Chuang. Eu substitution and particle size control of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ for the excitation by UV light emitting diodes // *Solid State Communications*. 2005. V. 136. P. 205–209.
- 47 Chongfeng Guo, Lin Luan, Changhong Chen, Dexiu Huang, Qiang Su. Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by a novel decomposition method // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 600–602.
- 48 Hong Wang, Mingming Xing, Xixian Luo, Xiaolin Zhou, Yao Fu, Tao Jiang, Yong Peng, Yunbei Ma, Xiaolong Duan Upconversion emission colour modulation of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$ under 1.55 μm and 980 nm excitation // *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 344–348
- 49 Fengwen Kang, Yi Zhang, and Mingying Peng., Controlling the Energy Transfer via Multi Luminescent Centers to Achieve White Light/Tunable Emissions in a Single-Phased X2-Type $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ Phosphor For Ultraviolet Converted LEDs // *Journal of Inorganic Chemistry*. V. 54. I. 4. 2015. P. 1462–1473.
- 50 Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П. Люминесцентные свойства светодиодов на основе арсенида галлия с антистоксовым люминофором $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}, \text{Yb}$. *Физика и техника полупроводников*. 2008. Т.42. №3. С. 365 – 369.

51. Георгобиани А.Н., Гутан В.Б., Манаширов О.Я. Краткие сообщения по физике ФИАН. 2010. Т.37. №10. С.14 – 22.
52. Chaterjee S. Thermoluminescence of Tb doped Gd_2O_2S phosphor// *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 80. P. 719-724.
53. Yunqing W., Lingxin C. Nanomed – Nanotechnology// *Chem. Mater*. 2011.V. 3. P. 305-320.
54. Osseni Se`miyou. A., Denisenko Yu. G., Fatombi Jacques. K., et al. Synthesis and characterization of $Ln_2O_2SO_4$ ($Ln = Gd, Ho, Dy$ and Lu) nanoparticles obtained by coprecipitation method and study of their reduction reaction under H_2 flow// *J Nanostruct Chem*. 2017. V. 7. P. 337-343.
55. Dhananjaya N., Nagabhushana H., Nagabhushana B. M., et al. Enhanced photoluminescence of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphors with alkali ($M=Li^+, Na^+, K^+$) metal ion co-doping// *Spectrochim. Acta*. 2012. V.86. P. 405-415.
56. Ding Yujie, Yang Weimin, Zhang Qitu, et al. Influence of alkali metal compound fluxes on $Gd_2O_2S:Tb$ particle and luminescence// *J Mater Sci: Mater Electron*. 2015. V.26. P. 1982-1986.
57. Рубанович А. В. Классификация биомаркеров: маркеры-диагносты и маркеры-классификаторы// *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 6. С. 24-30.
58. Weissleder R. Scaling down imaging: molecular mapping of cancer in mice// *Nature Reviews Cancer*. 2002. V.2. №1. P.11-18.
59. Na H. B., Song I. C., Hyeon T. Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents// *Adv. Mater*. 2009. V. 21. P. 2133-2148.
60. Caravan P., Ellison J. J., McMurry T. J., et al. Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications// *Chem. Rev*. 2009. V. 99. P. 2293–2352.
61. Андреев П.О., Сальникова Е.И., Ковенский И.М. Получение соединений Ln_2O_2S ($Ln - Gd, Dy, Y, Er, Lu$) в потоке водорода, сероводорода// *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 10. С. 1102-1107.

62. Андреев П.О., Сальникова Е.И. Патент RU 2 554 202 С2. Заявка 2013142740/05, 19.09.2013. Опубликовано 27.06.2015. Бюл. № 18.
63. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука. 2006. 95 с.
64. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1996. 503 с.
65. Кертман А.В., Хридохин Н.А., Андреев О.В. Рентгенография. Тюмень: ТюмГУ. 1993. 70 с.
66. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера. 2006. 384 с.
67. Сергеева Н. Е. Введение в электронную микроскопию минералов М.: 1977. 144 с.
68. Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И. и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009. 208 с.
69. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Нижний Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004. 114 с.
70. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах/ А.С. Марфунин. М.: Недра. 2005. 327 с.
71. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения/ Л.В. Левшин. М.: МГУ. 1999. 272 с.
72. Антонов-Романовский В.В. Оптика и спектроскопия/ В.В. Антонов-Романовский. М.: Изд. Просвещение. 1997. 350 с.
73. Принсгейм П.Р. Флюоресценция и фосфоренция/ П.Р. Принсгейм. М.: Изд. Владос. 1999. 214 с.
74. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии/ Дж. Лакович. М.: Мир. 1996. 496 с.