

Матричный синтез монодисперсных сферических нанокompозитных частиц $\text{SiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$

© Е.Ю. Стовпяга¹, Д.А. Еуров¹, Д.А. Курдюков¹, А.Н. Смирнов¹,
М.А. Яговкина¹, D.R. Yakovlev², В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund,
D-44227 Dortmund, Germany

E-mail: kattrof@gvg.ioffe.ru

(Получена 12 февраля 2018 г. Принята к печати 19 февраля 2018 г.)

Матричным методом получен нанокompозит, представляющий собой монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема (mSiO_2), заполненные $\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$. Метод основан на однократной пропитке пор частиц mSiO_2 расплавом кристаллогидрата нитратов галлия и европия (0.22 мас%), с последующим терморазложением и обработкой в атмосфере аммиака. Показано, что нанокompозитные частицы содержат гексагональный $\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$, являются монодисперсными, имеют сферическую форму и не слипаются друг с другом. В спектрах фотолюминесценции нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ наблюдается группа линий, характерных для внутрицентровых переходов в ионах Eu^{3+} .

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46147.8843

1. Введение

Неослабевающий интерес к разработке методов синтеза и исследованию различного типа нанокompозитов обусловлен широким спектром их возможных практических применений. В частности, нанокompозиты могут применяться как конструкционные материалы с улучшенными механическими характеристиками, сенсоры различных типов и назначений, топливные элементы, катализаторы [1–6]. Одним из технологических подходов к созданию нанокompозитов является внедрение химическими или физическими методами наноразмерных объектов (наночастиц, нанокристаллитов, нанонитей) внутрь мезо- и макропористых полимерных или неорганических матриц [1–6]. Использование пористых матриц различной топологии с контролируемым размером пор позволяет получать нанообъекты с заданными размерами, структурой и физико-химическими свойствами. Так, например, для синтеза нанокompозитов широко применяются пористые кремнеземные матрицы, в которых размер пор управляемой формы контролируемо варьируется в диапазоне от единиц до сотен нанометров [1,4,5].

Получение нанокompозитов на основе кремнеземных (SiO_2) матриц и нитрида галлия (GaN), являющегося ключевым материалом современной оптоэлектроники, представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Наноразмерный нитрид галлия, легированный ионами редкоземельных элементов, может быть использован, например, в медицине и для производства высокоэффективных детекторов радиации [7–10]. Ранее была разработана методика синтеза нанокompозита SiO_2/GaN [11–13], в котором в качестве кремнеземной матрицы использовался синтетический опал, имеющий макропоры размером 50–100 нм. Образец опала пропитывался раствором соли галлия, смачивающим поверх-

ность пор матрицы, вследствие капиллярного эффекта. Затем при термообработке соль в порах матрицы разлагалась до оксида, и проводился гетерогенный синтез GaN из Ga_2O_3 посредством отжига образца в атмосфере аммиака.

Проведение гетерогенных реакций в порах нанометрового размера осложнено тем, что массоперенос газообразных реагентов и продуктов протекает медленно, посредством поверхностной диффузии [14,15]. Малая скорость удаления газообразных продуктов из пор не только значительно уменьшает скорость протекания реакций, но и смещает химическое равновесие по принципу Ле-Шателье в сторону исходных веществ, препятствуя синтезу целевого вещества. При уменьшении размера пор в 10 раз скорость массопереноса падает в ~ 100 раз [16]. Поэтому осуществление гетерогенного синтеза GaN в мезопористых матрицах с размерами пор в единицы нанометров сложнее, чем в порах опала. Еще более трудной задачей является синтез GaN в порах матрицы, представляющей собой монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема (МСМЧК), что перспективно для применений, например, в медицине. Проводя синтез в порах МСМЧК, необходимо обеспечивать селективное заполнение пор частиц без осаждения наполнителя на их внешнюю поверхность, без коалесценции частиц и без существенного изменения их размеров и формы.

В настоящей работе в термодинамически равновесных условиях реализован гетерогенный синтез нанокристаллитов нитрида галлия, легированного ионами европия ($\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$), в трехнанометровых цилиндрических порах МСМЧК без осаждения массивного (bulk) вещества на поверхность частиц. Селективное заполнение мезопор обеспечивалось за счет значительного отличия капиллярного (лапласова) давления расплава кристал-

логидрата нитрата галлия в мезопорах и пространстве между частицами. Проведена морфологическая, структурная и оптическая характеристика синтезированных нанокompозитных частиц методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), динамического светорассеяния (ДСР), рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния. Показано, что частицы $\text{mSiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ сохраняют сферическую форму и монодисперсность.

2. Методика эксперимента

Монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема диаметром 210 нм синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана в этаноле-водно-аммиачной среде в присутствии структурообразующего вещества цетилтриметиламмоний бромида в мольном соотношении реагентов 1 : 250 : 45 : 400 : 0.25 соответственно. Для удаления органических веществ синтезированные частицы были отожжены на воздухе при температуре 800 К. Среднеквадратичное отклонение диаметров частиц составило менее 6%, диаметр мезопор 3.1 ± 0.15 нм, объемная доля пор ~ 50 об% от объема частиц, удельная поверхность $720 \text{ м}^2/\text{г}$. Подробно методика синтеза частиц описана в работах [17,18].

Синтезированные МСМЧК заполняли расплавом смеси кристаллогидратов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22 мас%). МСМЧК выдерживались в расплаве в течение 3 ч. Затем образцы высушивали при 400 К, нагревали с шагом $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $T = 800$ К и отжигали в течение 3 ч для разложения нитратов до оксидов Ga_2O_3 и Eu_2O_3 . Степень заполнения пор МСМЧК оксидами определялась из значения плотности частиц, рассчитываемой по уравнению Стокса. Необходимое для расчета значение скорости седиментации диспергированных в воде частиц измерялось экспериментально.

Нитрид галлия, легированный ионами европия, синтезировали путем отжига МСМЧК, заполненных оксидами галлия и европия, в атмосфере аммиака при температуре 1300 К в течение 20 ч.

Микроскопические исследования выполнялись с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT SMENA в полуконтактном режиме. Распределение МСМЧК, заполненных $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$, по размерам регистрировали методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano при температуре 298 К. Расчет распределения гидродинамических диаметров частиц осуществлялся автоматически на основе анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света с помощью алгоритма мультимодального узкого распределения, входящего в состав программного обеспечения анализатора.

Фазовый состав нанокompозитов определялся рентгенодифракционным методом на установке D2Phase, Bruker, Германия ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рамановские спектры и спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре на спектрометре Horiba

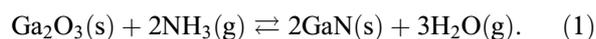
Jobin Yvon T64000, с использованием в качестве источника излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм), плотность возбуждения на поверхности образца не превышала $P = 2 \text{ кВт}/\text{см}^2$.

3. Результаты и обсуждение

Синтез $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ в порах МСМЧК осуществлялся в два этапа. На первом этапе в мезопоры вводился расплав кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, содержащего 0.22 мас% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Расплав кристаллогидрата смачивает внутреннюю поверхность МСМЧК, состоящую из гидратированного SiO_2 . Смачивающая жидкость заполняет мезопоры под действием капиллярного (лапласова) давления [19,20], которое, согласно формуле Лапласа, обратно пропорционально диаметру пор. Капиллярное давление в мезопорах в ~ 30 раз превышает давление в пространстве между частицами [21], и, таким образом, благодаря капиллярным свойствам мезопор расплав преимущественно находится и разлагается внутри МСМЧК.

С целью разложения нитратов до оксидов проводился постепенный нагрев МСМЧК, заполненных расплавом, до температуры 800 К. По данным термогравиметрического анализа [22], нитрат галлия последовательно разлагается по следующей схеме: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{NO}_3)\text{O} \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})\text{O} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3$. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ полностью переходит в Ga_2O_3 при температуре ~ 750 К. В свою очередь $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полностью разлагается по аналогичной схеме [23] с образованием оксида европия при температурах, близких к 800 К. Газообразными продуктами разложения кристаллогидратов нитратов галлия и европия являются O_2 , H_2O , NO_2 и N_2O_5 . В результате отжига при 800 К в течение 3 ч происходило формирование нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Степень заполнения мезопор $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, определенная по результатам измерения плотности частиц методом седиментации, составила 40 об%.

Образование кристаллитов нитрида галлия внутри мезопор происходило в результате высокотемпературного отжига МСМЧК, содержащих $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, в атмосфере аммиака согласно следующему уравнению:



Известно, что галлий не образует силикатов [24]. Именно это обстоятельство обусловило принципиальную возможность реализации предложенной схемы синтеза. Если бы в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ существовали химические соединения, то наполнитель в процессе отжига прореагировал бы с материалом матрицы.

МСМЧК сохраняют температурную стойкость до ~ 1000 К, затем происходит размягчение и коалесценция частиц [17–20]. Согласно термодинамическим

расчетам, энергия Гиббса реакции (1) при 1000 К положительная и составляет +60 кДж/моль. Следовательно, химическое равновесие смещено в сторону исходных реагентов, и GaN в данных условиях не образуется. Поэтому температуру процесса синтеза необходимо было увеличивать. Ранее синтез GaN в порах опала проводился при 1300 К [11–13], при этом опал сохранял температурную стойкость [25]. Расчетное значение энергии Гиббса реакции (1) при 1300 К составило +2 кДж/моль, константа равновесия K_p близка к единице. Равновесное давление продукта реакции (1) водяного пара составило 900 Торр при давлении паров исходного реагента аммиака 1000 Торр. Таким образом, в данных условиях образование нитрида галлия термодинамически выгодно.

Поскольку плотность диффузионного потока молекул воды в порах МСМЧК пропорциональна градиенту ее концентрации, для увеличения скорости массопереноса необходимо было минимизировать концентрацию (давление паров) воды вблизи внешней поверхности частиц. Давление водяного пара в реакторе контролировалось и составляло менее 1 Торр в течение всей продолжительности синтеза, и, таким образом, концентрация молекул воды в порах и на внешней поверхности частиц отличалась на 3 порядка. Это обстоятельство позволило осуществить полное превращение Ga_2O_3 в GaN в порах МСМЧК, при этом, несмотря на столь длительный высокотемпературный отжиг (1300 К, 20 ч), частицы не коалесцировали (см. далее).

На рис. 1 представлено АСМ-изображение МСМЧК до и после гетерогенного синтеза GaN в мезопорах. Исходные МСМЧК имеют сферическую форму, шероховатость их поверхности (~ 10 нм) соответствует размерам образующих частицы кластеров гексагонально-упакованных нанотрубок SiO_2 [17,18]. Форма нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ также близка к сферической, однако шероховатость их поверхности больше, чем у исходных МСМЧК. Массивный GaN отсутствует на поверхности частиц и в пространстве между ними (рис. 1, *b*), что свидетельствует о том, что благодаря капиллярным свойствам mSiO_2 расплав кристаллогидратов преимущественно находился и разлагался внутри МСМЧК.

Гетерогенный синтез GaN (реакция (1)) протекает внутри пор и не приводит к появлению массивного материала на поверхности частиц, поскольку мольный объем наполнителя в порах МСМЧК при синтезе GaN немного уменьшается. Мольные объемы (V_m) реагентов и продуктов при нормальных условиях составляют: $V_m(\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 29.1 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_m(\text{GaN}) = 13.6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Изменение мольного объема в результате реакции $\Delta V_m(\text{GaN}) = 2 \cdot V_m(\text{GaN}) \cdot 100\% / V_m(\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 93\%$. В расчете использованы значения плотностей веществ, взятые из работы [26].

По данным динамического светорассеяния (рис. 1, *c*), средний диаметр частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ составляет 190 ± 25 нм, что близко к величине диаметра исходных МСМЧК. Метод ДСР анализирует гидродинамические

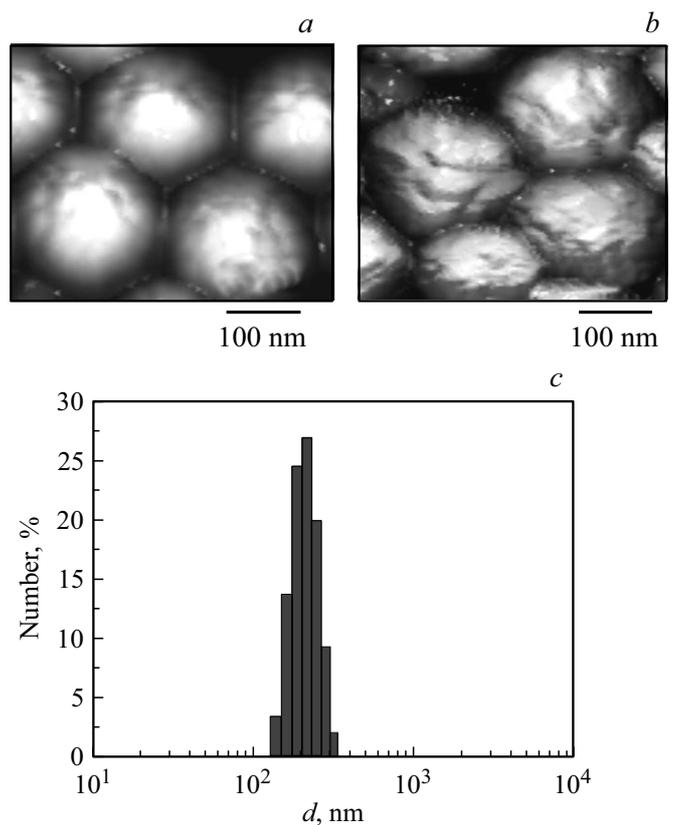


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение исходных МСМЧК; *b* — АСМ-изображение нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$; *c* — распределение гидродинамических диаметров нанокompозитных частиц, измеренное методом ДСР.

диаметры частиц в суспензии, а интенсивность динамического рассеяния света частицами пропорциональна их диаметру в шестой степени [27]. Отсутствие в анализируемой суспензии рассеивателей диаметром более 300 нм (рис. 1, *c*) свидетельствует о том, что при проведении гетерогенного синтеза частицы не коалесцировали (не сплавлялись) друг с другом, что, несомненно, происходило бы при отжиге незаполненных МСМЧК.

Отсутствие коалесценции нанокompозитных частиц обусловлено химической инертностью GaN по отношению к SiO_2 [24]. Ранее в порах синтетических опалов с помощью буферного слоя нитрида галлия, находящегося на поверхности пор матрицы, удалось предотвратить образование силиката цинка в нанокompозите $\text{SiO}_2/\text{GaN}/\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ [28]. По-видимому, нитрид галлия, находящийся в приповерхностной области в нанокompозитных частицах $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$, также выступает в качестве буферного слоя и препятствует коалесценции частиц. Однако при температуре 1300 К происходило перераспределение материала внутри нанокompозитных частиц, увеличивалась шероховатость частиц (рис. 1, *b*) и исчезала мезопористая структура. В частности, значение удельной поверхности

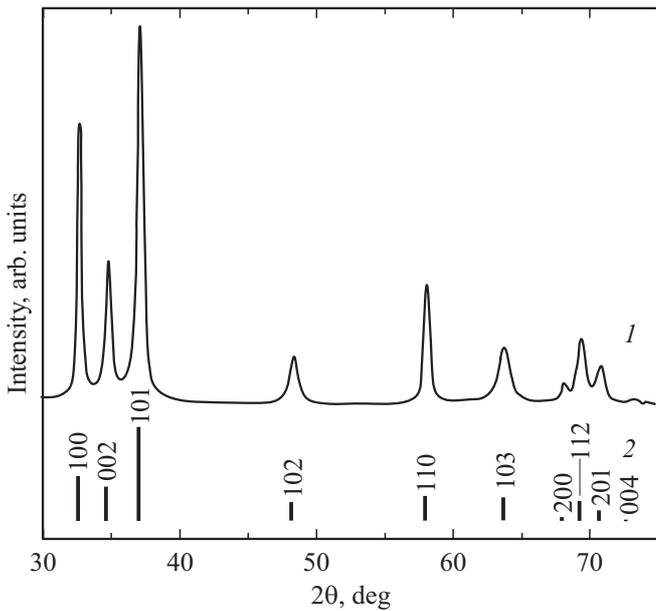


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — $\text{mSiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$, 2 — GaN (JCPDS 50-0792).

$\text{mSiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$, по данным азотной адсорбционной порометрии, составило менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наличие в порах нитрида галлия подтверждено методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии. На дифракционных кривых нанокompозитных частиц наблюдается набор рефлексов (рис. 2, кривая 1), соответствующих гексагональному GaN (JCPDS 50-0792) (рис. 2, кривая 2). Примесные фазы, например оксиды галлия, в составе композитных частиц не обнаружены, а следовательно, процесс формирования нанокристаллитов $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ из $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в порах проходит полностью. Нитрид галлия в составе нанокompозитных частиц хорошо кристаллизован. Рассчитанный методом Ритвельда средний размер области когерентного рассеяния составил 29 нм, что значительно больше диаметра мезопор. По-видимому, при температуре синтеза 1300 К вследствие диффузии атомов Ga и N в аморфном SiO_2 [29], происходит перекристаллизация (увеличение размеров кристаллитов) нитрида галлия, поскольку это более термодинамически выгодно. Кроме того, форма кристаллитов гексагонального GaN может быть анизотропной, что также приводит к увеличению размеров области когерентного рассеяния.

На рис. 3 представлен рамановский спектр нанокompозитных частиц $\text{SiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ в области частот $450\text{--}850 \text{ см}^{-1}$. В спектре наблюдаются две широкие полосы. Низкочастотная полоса ($530\text{--}570 \text{ см}^{-1}$) связана с областью поперечных фононов симметрии $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$ и неполярного фонона симметрии $E_2(\text{high})$ гексагонального GaN. Высокочастотная полоса с максимумом $\sim 733 \text{ см}^{-1}$ возникает из продольных составляющих полярных фононов симметрии $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$. На рис. 3 стрелками показано положение

раман-активных фононных мод $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$ гексагонального GaN [30]. Такой вид спектра является характерным для кристаллитов GaN ограниченного размера [13]. Следует отметить, что в форму рамановского спектра вносит вклад спектр люминесценции ионов Eu^{3+} , а именно наблюдается наклон кривой относительно оси ординат. Раман-активных фононных мод, характерных для примесных фаз, например Ga_2O_3 [31], не выявлено, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

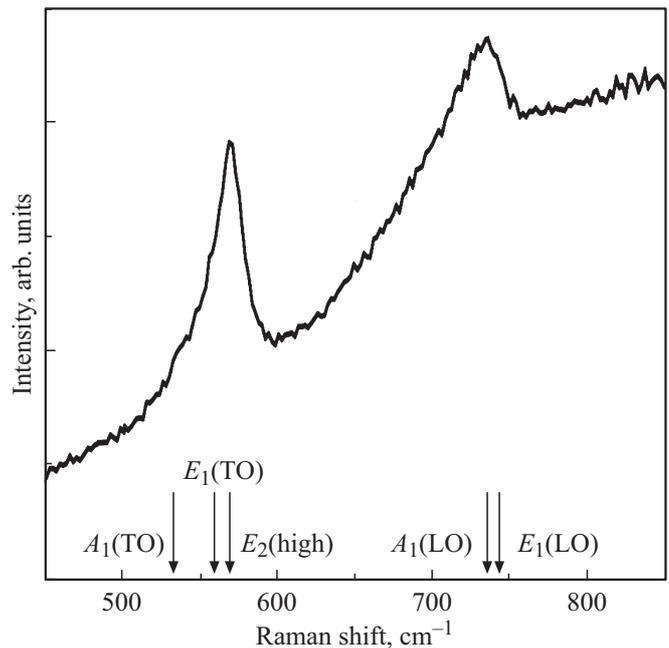


Рис. 3. Рамановский спектр нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$. Обозначены раман-активные фононные моды.

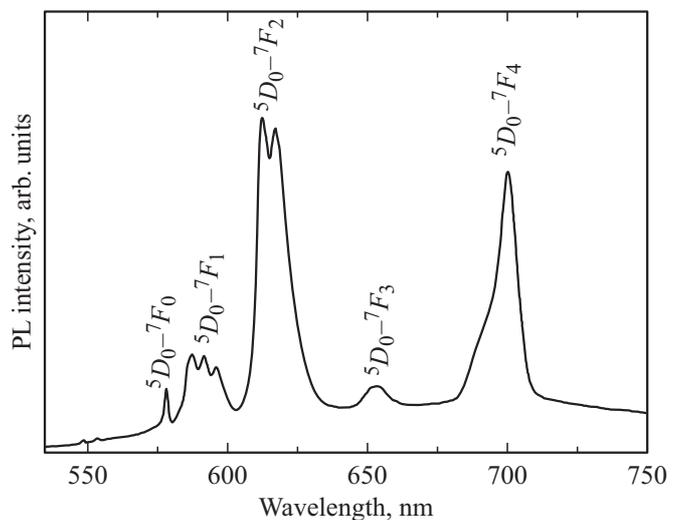


Рис. 4. Спектр фотолуминесценции нанокompозитных частиц $\text{mSiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$.

На рис. 4 представлен спектр ФЛ нанокompозитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ при возбуждении Nd:YAG-лазером с длиной волны 532 нм. В спектре ФЛ наблюдается группа линий, характерных для внутрицентровых переходов в ионах Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) [32]. Спектры ФЛ частиц $m\text{SiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ измерялись как непосредственно после гетерогенного синтеза, так и после нахождения частиц в водной суспензии в течение месяца. Форма спектров и интенсивность линий не изменялись, что свидетельствует о том, что полученный люминесцентный материал не подвержен деградации в водной среде.

4. Заключение

В настоящей работе синтезированы нанокристаллиты $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ в порах монодисперсных сферических частиц мезопористого кремнезема. Предложен способ заполнения пор МСМЧК расплавом кристаллогидратов нитратов галлия и европия, с последующим термическим разложением кристаллогидратов до оксидов. Степень заполнения мезопор после однократной пропитки расплавом и его терморазложения составила 40% от общего объема пор в частицах. В термодинамически равновесных условиях посредством отжига при температуре 1300 К в атмосфере аммиака из оксида галлия был получен нитрид галлия, легированный ионами Eu^{3+} . Предложенный метод гетерогенного синтеза нанокompозитных частиц состава $m\text{SiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ является простым, высокотехнологичным и позволяет проводить гетерогенные химические реакции в наноразмерных порах.

Методами АСМ и ДСР показано, что частицы после заполнения имеют сферическую форму и являются монодисперсными. Отсутствие коалесценции частиц обусловлено наличием в их составе соединений галлия, выступающих в качестве буферного слоя.

Методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии показано, что оксид галлия в мезопорах полностью переходит в гексагональный GaN. Исследования фотолюминесценции нанокompозитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ показали наличие в спектрах ФЛ группы линий, характерных для внутрицентровых переходов в ионах Eu^{3+} .

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-52-12011) и DFG в рамках ICRC TRR 160.

Список литературы

- [1] Y. Waseda, A. Muramatsu. *Morphology control of materials and nanoparticles* (Springer, 2004) XV, v. 64. 262 p.
- [2] S.K. Kumar, R. Krishnamoorti. *Annual Rev. Chem. Biomol. Eng* **1**, 37 (2010).
- [3] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych. *Mater. Res.*, **12** (1), 1 (2009).
- [4] Q. Wang, D.F. Shantz. *J. Solid State Chem.*, **181**, 1659 (2008).
- [5] A. Stein, B.E. Wilson, S.G. Rudisill. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2763 (2013).
- [6] S. Salimian, A. Zadhoush, A. Mohammadi. *J. Reinforced Plastics Composites*, **0**, 1 (2018).
- [7] X. Pan, X. An, Z. Zhang, J. Zhou, E. Xie. *J. Alloys Comp.*, **519**, 6 (2012).
- [8] S. Shirakata, R. Takashi, K. Sasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2247 (2004).
- [9] R. Bilyy, A. Podhorodecki, M. Nyk, R. Stoika, A. Zaichenko, G. Zatyrb, J. Misiewicz, W. Strek. *Physica E*, **40**, 2096 (2008).
- [10] R. Bilyy, A. Tomyn, Y. Kit, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, M. Nyk, W. Strek, R. Stoika. *Mat. Werkstofftech.*, **40**, 234 (2009).
- [11] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. *Nanotechnology*, **11**, 291 (2000).
- [12] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Д. Хагчисон. *ФТП*, **35**, 1376 (2001).
- [13] V.Yu. Davydov, R.E. Dunin-Borkovski, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, J. Sloan, L.M. Sorokin. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, L5 (2001).
- [14] F.A.L. Dullien. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. 2nd edn (Academic Press Inc., 1992).
- [15] E.R. Gilliland, R.F. Baddour, J.L. Russell. *AIChE Journal*, **4**, 90 (1958).
- [16] Д.А. Курдюков. *Нанотехника*, **4**, 18 (2007).
- [17] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *Физика и химия стекла*, **37**, 38 (2011).
- [18] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, Ю.А. Кукушкина, А.В. Nashchekin, А.А. Sitnikova, М.А. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology*, **24**, 155601 (2013).
- [19] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res.*, **17**, 82 (2015).
- [20] Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, В.Ю. Григорьев, В.В. Романов, D.R. Yakovlev, В.Г. Голубев. *ФТТ*, **59**, 1598 (2017).
- [21] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, В.Г. Голубев. *ФТТ*, **56**, 995 (2014).
- [22] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **82**, 401 (2005).
- [23] P. Melnikov, I.V. Arkhangelsky, V.A. Nascimento, L.C.S. de Oliveira, A.F. Silva, L.Z. Zanon. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **128**, 1353 (2017).
- [24] П.И. Федоров, М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев. *Химия галлия, индия и таллия* (Новосибирск, Наука, 1977).
- [25] G.M. Gajiev, D.A. Kurdyukov, V.V. Travnikov. *Nanotechnology*, **17**, 5349 (2006).
- [26] Milnes A.G. *Deep Impurities in Semiconductors* (N.Y., John Wiley and Sons, 1973).
- [27] А.Е. Алексенский, А.В. Швидченко, Е.Д. Эйдельман. *Письма ЖТФ*, **38** (23), 1 (2012).
- [28] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, V.G. Golubev. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071108 (2005).
- [29] J. Kioseoglou, M. Katsikini, K. Termentzidis, I. Karakostas, E.C. Paloura. *J. Appl. Phys.*, **121**, 054301 (2017).

- [30] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B*, **58**, 12899 (1998).
- [31] Y.H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Y.F. Zhang, X.Q. Gao. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2267 (2002).
- [32] K. Binnemans. *Coord. Chem. Rev.*, **295**, 1 (2005).

Редактор А.Н. Смирнов

Template synthesis of monodisperse spherical nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ particles

*E.Yu. Stovpiaga*¹, *D.A. Eurov*¹, *D.A. Kurdyukov*¹,
*A.N. Smirnov*¹, *M.A. Yagovkina*¹, *D.R. Yakovlev*²,
*V.G. Golubev*¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Experimentelle Physik 2,
Technische Universität Dortmund,
D-44227 Dortmund, Germany

Abstract A nanocomposite has been synthesized as monodisperse spherical mesoporous silica particles (mSiO_2), filled with $\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ by template method. The method is based on a capillary impregnation of the pores of mSiO_2 particles with the melt of gallium and europium (0.22% wt.) nitrates hydrates with subsequent thermal decomposition and ammonia treatment. It is shown that nanocomposite particles contain hexagonal $\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$, are of spherical shape, monodisperse and do not coalesce. The photoluminescence spectra of $\text{mSiO}_2/\text{GaN} : \text{Eu}^{3+}$ particles show a group of lines associated with intracenter transitions in Eu^{3+} .