

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 678.8; 678.66.08/09

**О.В. Шаповал¹, Н.Є. Мітіна¹, А.С. Волошиновський²,
Т.С. Малий², В.В. Вістовський², Ю.О. Кулик²,
Т.Є. Константинова³, О.С. Заїченко¹**

¹Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна, 79013

²Львівський національний університет ім. Івана Франка
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Україна, 79005

³Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України
м. Донецьк, вул. Рози Люксембург, 72, Україна, 83114

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ НАНОЧАСТИНОК $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ З ОЛІГОПЕРОКСИДНОЮ ОБОЛОНКОЮ

Ключові слова: нанорозмірні люмінесцентні частинки, темплатний синтез, поверхнево-активні олігопероксиди, кристалічна структура

Досліджено синтез наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ у присутності поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів та модифікаторів поверхні одночасно, що дає змогу контролювати розмір і форму наночастинок. Залежно від природи та концентрації модифікатора можна отримувати функціональні наночастинки сферичної форми з розподілом, близьким до монодисперсного, за низької температури. Вивчено колоїдно-хімічні, хімічні й фізичні властивості наночастинок із гексагональною та моноклінною структурою кристалічної решітки, покритих необоротно адсорбованою оболонкою з реакційноздатних олігопероксидних молекул.

Вступ

Останнім часом дедалі більшого поширення набувають функціональні високодисперсні матеріали з комплексом заданих спеціальних хімічних та фізико-хімічних властивостей. Вони можуть використовуватися як наповнювачі полімерних композитів [1], магнітні та люмінесцентні маркери клітин для діагностики й лікування пухлинних захворювань [2, 3], мічені нанорозмірні системи транспорту ліків, ДНК та РНК, сцинтиляційні й люмінесцентні матеріали для детектування рентгенівського та радіоактивного випромінювання [4, 5]. Тому розроблення методів одержання нанорозмірних і колоїд-

© О.В. ШАПОВАЛ, Н.Є. МІТІНА,
А.С. ВОЛОШИНОВСЬКИЙ,
Т.С. МАЛИЙ, В.В. ВІСТОВСЬКИЙ,
Ю.О. КУЛИК,
Т.Є. КОНСТАНТИНОВА,
О.С. ЗАЙЧЕНКО, 2011

них наповнювачів, зокрема з люмінесцентними властивостями, є актуальним для медицини, біології, фізики тощо.

Люмінесцентні матеріали на основі фосфатів лантану, активовані іонами рідкісноземельних елементів, широко використовують у різних галузях. Ці матеріали застосовуються як люмінофори для ламп денного світла, плазмових панелей тощо. Тому значну увагу приділяють дослідженню наночастинок на основі LaPO_4 [6–8], зокрема активованих катіонами Eu, як модельних об'єктів, так і призначених для практичного застосування.

У літературі представлено досить велику кількість матеріалу щодо методів синтезу та вивчення структурних і морфологічних особливостей частинок LaPO_4 . Зрозуміло, що властивості наночастинок суттєво залежать від технології синтезу їх. Здебільшого наночастинок LaPO_4 синтезовані методом осадження, мають голкоподібну форму [9–11]. Робіт, присвячених методикам синтезу для отримання наночастинок сферичної форми, відомо мало [12, 13]. У роботах [14, 15] описано способи одержання частинок LaPO_4 у водних розчинах; показано, що за низької температури ($T < 100^\circ\text{C}$) та без участі поверхнево-активних речовин (або сповільнювачів кристалізації) утворюються ниткоподібні кристалічні структури розміром 0,02–0,5 мкм на 2 мкм. Сферичні частинки, синтезовані при 200°C , як і ниткоподібні, мають моноклінну структуру кристалічної решітки. У роботах [16–20] описано синтез наночастинок LaPO_4 різними методами – гідротермальним, золь-гель-методом і методом детонаційного горіння. Низькотемпературний темплатний метод синтезу люмінесцентних наночастинок LaPO_4 за участі поверхнево-ак-

тивних модифікаторів поверхні дотепер систематично не досліджено, хоча він має велике значення для отримання люмінесцентних наночастинок із погляду контролю їхніх розмірних параметрів, функціональності та через потребу «заліковування» дефектів поверхні, що в нанорозмірному діапазоні суттєво впливає на люмінесцентні властивості функціональних матеріалів. Одним із найперспективніших методів отримання мінеральних наночастинок є нуклеація їх із розчинів солей за реакціями відновлення або осадження у присутності поверхнево-активних речовин. Модифікація частинок у момент виділення твердої фази забезпечує необоротну адсорбцію та зростання вмісту адсорбованої речовини. Адсорбція поверхнево-активних олігопероксидних модифікаторів на утворюваних наночастинках супроводжується формуванням органічної оболонки на мінеральному ядрі та призводить до зниження поверхневого натягу на межі розподілу фаз, стабілізації утворюваних частинок від агрегації їх, гальмування росту, а також підвищує стійкість до середовища. Активація поверхні наночастинок сполуками, здатними до генерування вільних радикалів, дає змогу ініціювати полімеризацію з поверхні дисперсних матеріалів та одержувати композити методом полімеризаційного наповнення. Це зумовлює перспективність темплатного методу отримання мінеральних наночастинок LaPO_4 -Eu.

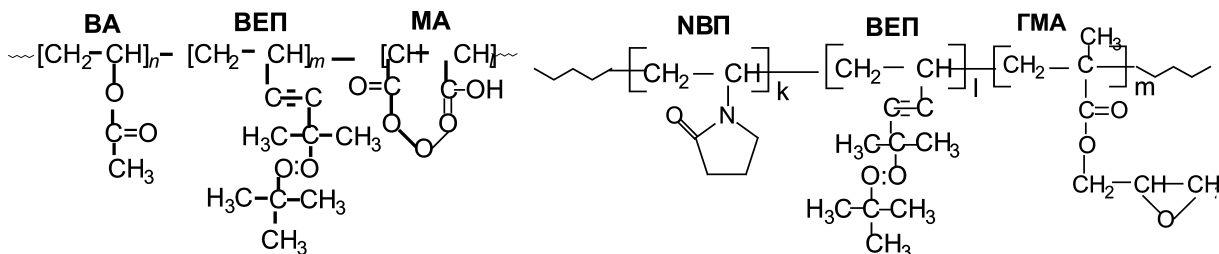
Метою представленої роботи було дослідження темплатного синтезу, колоїдно-хімічних характеристик і люмінесцентних властивостей нанорозмірних функціональних полімер-мінеральних композитів, у яких неорганічне ядро з LaPO_4 покрито необоротно адсорбованою реакційною олігопероксидною оболонкою.

Таблиця 1. Характеристики олігопероксидних поверхнево-активних модифікаторів

Склад модифікатора, мол.%					Молекулярна маса, г/моль	Критична концентрація міцелування, г/л	Поверхневий натяг 5-відсоткового водного розчину, мН/м
ВА	НВП	ВВП	МА	ГМА			
22,8	—	32,2	45,0	—	2000	0,75	34,5
—	78,0	12,0	—	10,0	3000	1,03	42,4

Експериментальна частина

Для модифікації поверхні наночастинок LaPO_4 -Eu використовували поверхнево-активні олігопероксиди (далі – модифікатори). Їх одержували шляхом полімеризації в розчині сумішей вінілацетату (ВА), 5-(*трет*-бутилперокси)-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП), малеїнового ангідриду (МА) (33,0:33,0:34,0 мол.%) та N-вінілпіролідону (НВП), ВЕП, гліцидилметакрилату (ГМА) (82,0:9,0:9,0 мол.%) в етилацетаті за температури 353 К. Як ініціатор використовували азоізобутиронітрил (ДАК). Характеристики отриманих модифікаторів зазначено в табл. 1, а їхні структурні формули наведено нижче:



Також у дослідженні було використано промислово доступну поверхнево-активну речовину «Рицинокс-80» (виробництво ВО «Барва», м. Івано-Франківськ, Україна) – суміш ацилполіетиленгліколевих естерів рицинолевої кислоти та поліетиленгліколів.

Наночастинки LaPO_4 , доповані катіонами Eu, одержували методом міцелярно-седиментаційної нуклеації з розчинів відповідних солей у воді. Для цього готували водні розчини $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ різного співвідношення об’ємом 9 мл. Окремо розчиняли наважку поверхнево-активної речовини у водному розчині луку ($\text{pH} > 10$) об’ємом 30 мл. До розчину модифікатора додавали $\text{NaN}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ виходячи зі співвідношення 1 моль NaN_2PO_4 на 1 моль солей лантанідів. Водний розчин LaCl_3 і EuCl_3 повільно додавали зі швидкістю 1 крапля на секунду до лужного розчину NaN_2PO_4 за кімнатної температури та постійного перемішування. У результаті отримували дрібнодисперсний білий осад. Осад відокремлювали центрифугуванням і промивали до нейтрального значення

pH дистильованою водою, потім ацетоном. Отримані наночастинки LaPO_4 , доповані катіонами Eu, сушили під вакуумом до досягнення постійної ваги. Для збільшення розміру наночастинок LaPO_4 -Eu відпалювали у муфельній печі при 800 °C протягом 4 год.

Сорбційну модифікацію відпалених частинок LaPO_4 -Eu здійснювали в 1-відсотковому ацетонному розчині рициноксу або модифікатора НВП-ВЕП-ГМА при перемішуванні протягом 15 хв. Після цього модифіковані наночастинки відокремлювали центрифугуванням і промивали ацетоном.

Вміст модифікатора, сорбованого на поверхні наночастинок, які одержано та сорбційно моди-

фіковано при нуклеації з розчинів солей у присутності функціональних добавок, визначали елементним аналізом [21].

Наявність функціональної оболонки підтверджували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри наночастинок дифузного відбиття, ІЧ-спектри з фур’є-перетворенням (ФП-ІЧ) реєстрували в діапазоні 1000–4000 cm^{-1} із роздільною здатністю 4 cm^{-1} на ІЧ-фур’є-спектрометрі «Tensor 27» фірми «Bruker», оснащеному пристроєм для вимірювання дифузного відбиття.

Вміст пероксидних груп на поверхні наночастинок визначали методом газорідинної хроматографії продуктів розкладу за методикою, наведеною в роботі [22].

Фазовий склад і розмір нанокристалів досліджували на рентгенодифрактометрі ДРОН-3 з використанням методу відомих добавок [23].

ТЕМ-зображення отриманих наночастинок записували на електронному мікроскопі JEM-200A фірми «Jeol» за прискорювальної напруги 200 кВ. Зразки готували за відомою ме-

тодікою [24] напилювання суспензії досліджуваного порошку в робочій рідині на підкладку за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1А, що дає змогу одержати рівномірне покриття підкладки. Як підкладку використовували тонку аморфну вуглецеву плівку, нанесену на мідну сітку.

Спектри люмінесценції реєстрували за допомогою автоматизованої спектральної установки. Як джерело збудження використовували водневу лампу. Люмінесценцію збуджували світлом, довжину хвилі якого виокремлювали первинним монохроматором МДР-2. Люмінесценцію по-

рошків, поміщених у кювети, вимірювали в режимі відбиття. Люмінесцентне світло зі зразка фокусували на монохроматор МДР-12. Реєстрацію світла здійснювали за допомогою фотопомножувача ФЕУ-100. Сигнал фотопомножувача реєстрували за допомогою ЕОМ.

Обговорення результатів

При формуванні наночастинок реакцією обміну катіонів у локальних зонах підвищеної концентрації їх, які утворюються у водних розчинах модифікаторів, можна, як видно з табл. 2,

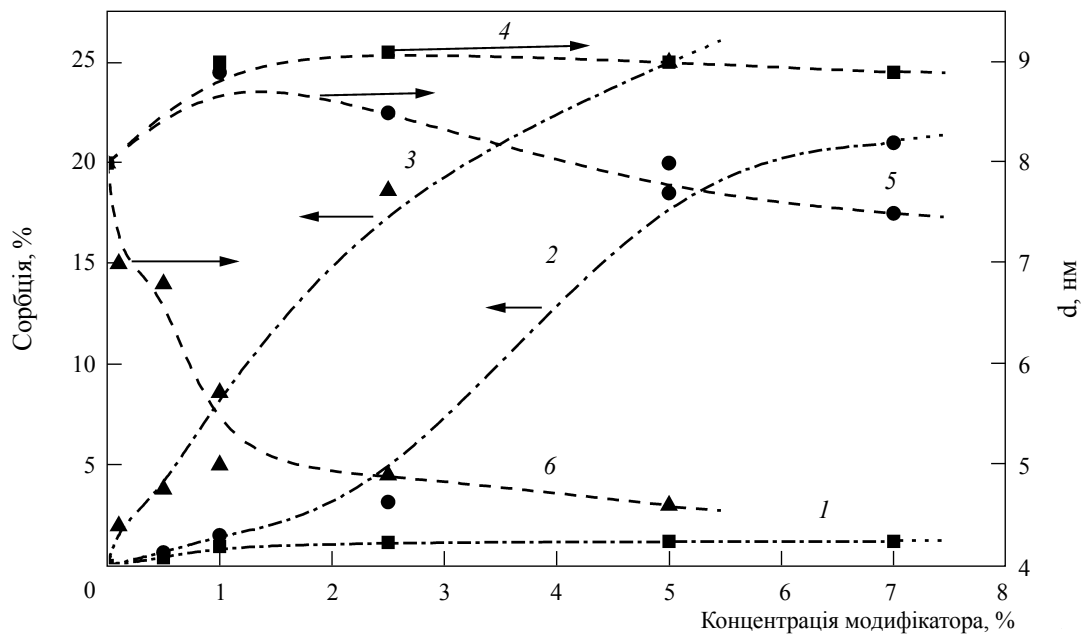


Рис. 1. Залежність сорбції модифікатора (1–3) та розміру нанокристалів LaPO_4 (4–6), утворених при нуклеації в розчині рициноксу (1, 4), НВП-ВЕР-ГМА (2, 5), ВА-ВЕР-МА (3, 6)

Таблиця 2. Характеристики наночастинок LaPO_4 , допованих катіонами Eu ($C_{\text{Eu}} = 3,5\%$), одержаних у присутності модифікаторів

Модифікатор	Концентрація модифікатора в розчині, %	Розмір первинних нанокристалів, нм*	Сорбція модифікатора на поверхні частинок LaPO_4 , %
рицинокс	2,5	9,1	1,2
НВП-ВЕР-ГМА	2,5	8,5	3,2
ПЕР-себацінат	2,5	8,9	5,8
ВА-ВЕР-МА	2,5	4,9	18,6

*визначено за результатами рентгеноструктурного аналізу

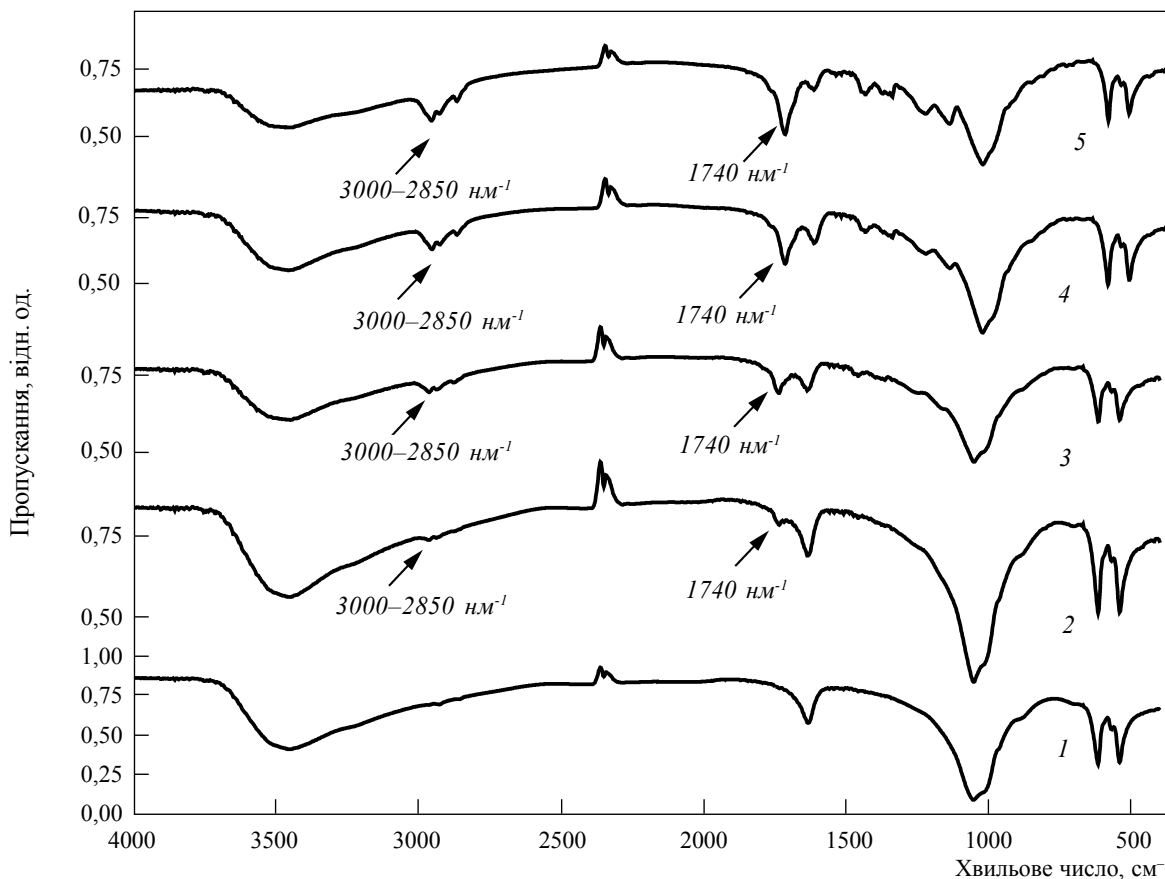


Рис. 2. ФП-ІЧ-спектри наночастинок LaPO_4 вихідних (1) та одержаних у присутності модифікаторів складу: 0,1% ВА-ВЕР-МА (2), 0,5% ВА-ВЕР-МА (3), 1% ВА-ВЕР-МА (4) й 5% ВА-ВЕР-МА (5)

контролювати не лише розмір частинок, але й сорбцію молекул добавок на поверхні зародків наночастинок, що обмежує подальше зростання їх та забезпечує цільову функціоналізацію. Наявність і кількість у структурі олігомерів карбоксильних груп, здатних до хімічної взаємодії з утворюваними наночастинами солей лантанідів, є ключовим чинником, який впливає на розмір і кількість іммобілізованих на поверхні наночастинок молекул модифікаторів.

Із рис. 1 видно, що розмір наночастинок і величина максимальної сорбції молекул модифікатора на поверхні залежать від його концентрації та природи.

Інтенсивність смуг в області $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ та 1740 см^{-1} (рис. 2), які відносяться до валент-

них коливань $-\text{CH}_2-$ та $\text{C}=\text{O}$, зростає зі збільшенням концентрації модифікатора в розчині. Це свідчить про формування функціонального адсорбційного шару на поверхні наночастинок при її синтезі у присутності олігомерних поверхнево-активних речовин. Зі співвідношення смуг, які відносяться до валентних коливань фрагменту $-\text{C}=\text{O}$ (1740 см^{-1}) та гідратної води в кристалі LaPO_4 (1630 см^{-1}), видно, що при збільшенні концентрації олігопероксиду в розчині зменшується вміст гідратної води.

На ТЕМ-зображенні (рис. 3) зразка LaPO_4 , одержаного зазначеним методом, складно виділити окремі наночастинки внаслідок агрегації їх при нанесенні на гідрофобну підкладку. Однак можна бачити, що до відпалення вони не

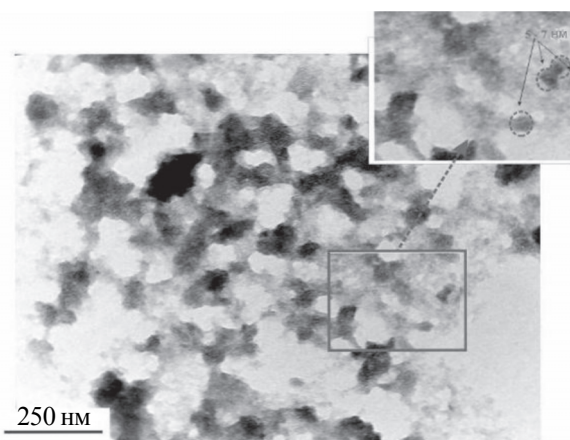


Рис. 3. ТЕМ-зображення наночастинок LaPO_4 , одержаних у присутності 1% модифікатора ВА-ВЕР-МА ($\times 30000$)

мають ниткоподібної форми, як це спостерігалося в більшості робіт [25–26].

Із рентгенівських дифрактограм (рис. 4) впливає, що наночастинкам, одержаним темплатним методом, властива гексагональна структура кристалічної решітки.

Із результатів рентгеноструктурного аналізу наночастинок, відпалених при 800°C протягом 4 год, видно, що частинки мають чітко вираже-

не кристалічне огранювання й форму витягнутого шестикутника (рис. 5), розмір їх збільшується, а морфологія кристалічної решітки змінюється з гексагональної на моноклінну (рис. 4). Розмір частинок, за даними ТЕМ, становить 50–100 нм, що узгоджується з даними, отриманими на основі аналізу півширини рентгенівських рефлексів.

Наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, вихідні та покриті олігомерною оболонкою, при збудженні світлом із довжиною хвилі 254 нм виявляють вузько-смугову люмінесценцію в області 580–720 нм, характерну для електронних $4f\text{-}4f$ -переходів в іонах Eu^{3+} . У спектрі люмінесценції Європію можна виділити смуги, які відповідають переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (595 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (620 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (660 нм) і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (700 нм). Наночастинки, покриті оболонкою, проявляють додаткову люмінесценцію в УФ-області спектра, зумовлену наявністю сорбованого полімеру. Параметри люмінесценції суттєво залежать від природи й кількості іммобілізованого на поверхні наночастинок модифікатора. Було досліджено вплив олігомерної оболонки на поверхні частинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ на люмінесценцію внутрішньо конфігураційних $f\text{-}f$ -переходів іона Eu^{3+} .

Як видно з рис. 6, у невідпалених наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ за інтенсивністю переважає

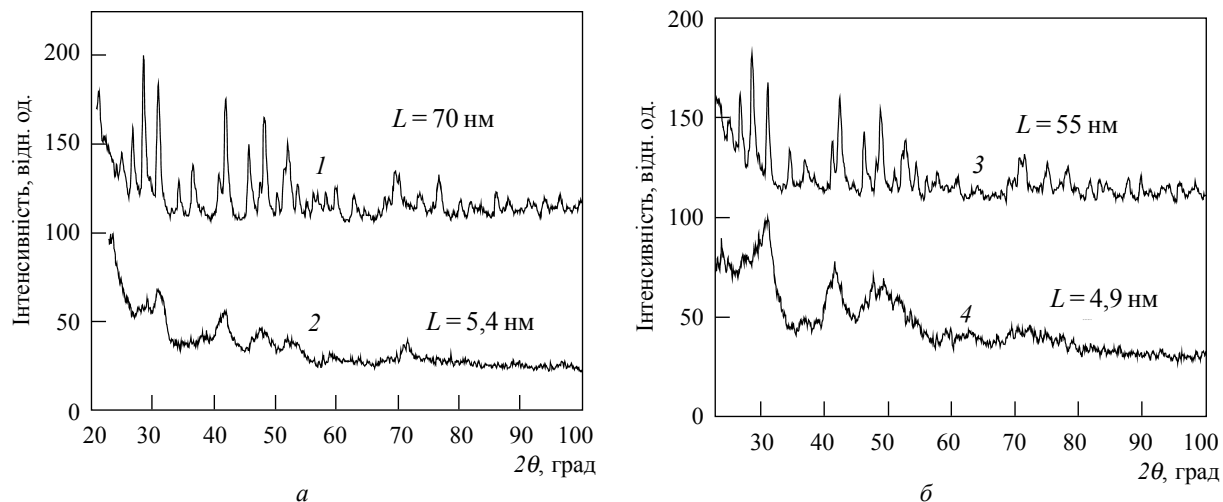


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми наноструктурного LaPO_4 відпаленого (1, 3) та невідпаленого (2, 4), отриманого без модифікатора (1, 2) та в присутності 2,5% модифікатора ВА-ВЕР-МА (3, 4)

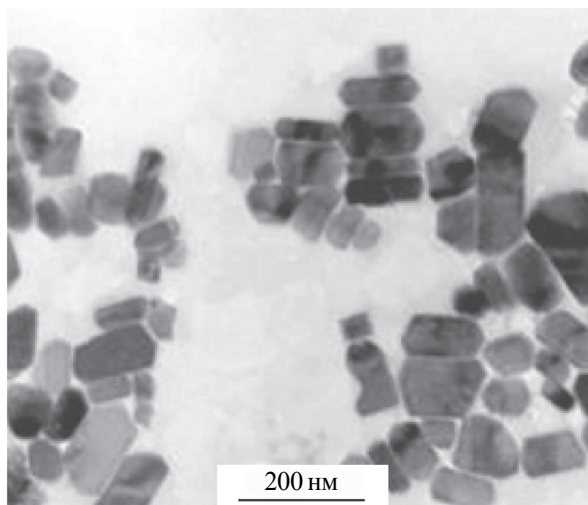


Рис. 5. ТЕМ-зображення наночастинок LaPO_4 , одержаних у присутності 1% модифікатора ВА-ВЕП-МА та відпалених при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (x 3000)

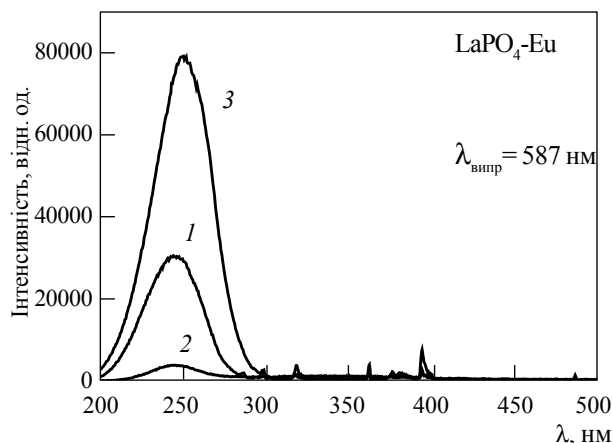


Рис. 7. Спектри збудження люмінесценції наночастинок LaPO_4 вихідних (1), покритих олігомерною оболонкою (ВА-ВЕП-МА, 1%) невідпалених (2) і відпалених при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (3)

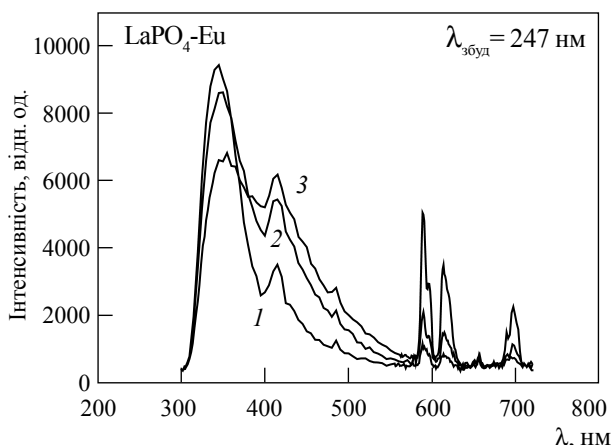


Рис. 6. Спектри люмінесценції наночастинок LaPO_4 -Eu, одержаних у розчині модифікатора ВА-ВЕП-МА концентрації 1% (1); 2,5% (2); 5% (3)

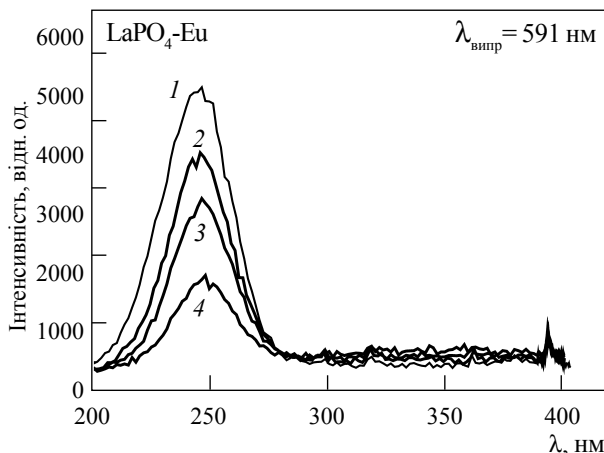


Рис. 8. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок LaPO_4 -Eu від концентрації ВА-ВЕП-МА у вихідному розчині для синтезу: 0% (1); 0,1% (2); 0,5% (3); 1,0% (4)

випромінювання олігомерної оболонки (смуги з максимумами при 360 та 420 нм). Також спостерігається f-f-люмінесценція іонів європію в області 580–720 нм. Слабка інтенсивність люмінесценції Eu^{3+} при збудженні світлом із довжиною хвилі 250 нм зрозуміла, адже таке випромінювання поглинається оболонкою функціонального модифікатора (ВА-ВЕП-МА).

Вплив оболонки на інтенсивність люмінесценції простежується у спектрах збудження

частинок LaPO_4 -Eu, вихідних та покритих полімерною оболонкою ВА-ВЕП-МА (рис. 7). Як видно з рисунка, інтенсивність люмінесценції європію у зразку, покритому полімерною оболонкою, майже в 5 разів менша за інтенсивність у зразку, синтезованому без полімеру. Інтенсивність люмінесценції іонів європію при збудженні у смугі з перенесенням заряду (250 нм) значно зростає у зразках, відпалених при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації модифікатора ВА-ВЕП-МА наведено на рис. 8. При зростанні вмісту добавки у вихідному розчині для синтезу наночастинок інтенсивність люмінесценції іонів європію зменшується. Це зумовлено потовщенням олігомерної оболонки й, відповідно, збільшенням частки світла, поглинутого оболонкою.

Спектри збудження люмінесценції синтезованих у присутності рициноксу та модифікатора НВП-ВЕП-ГМА наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, у структурі яких відсутні карбоксильні групи та які є частково прозорими в УФ-діапазоні, наведено на рис. 9. Концентрація рициноксу у вихідному розчині для синтезу практично не впливає на інтенсивність смуги з перенесенням заряду (криві 1–3), натомість збільшення концентрації модифікатора (криві 4–6) призводить до послаблення інтенсивності люмінесценції при збудженні у смугі з перенесенням заряду. Це може бути пояснено тим, що на поверхні наночастинок молекул рициноксу адсорбується набагато менше, ніж молекул модифікатора (рис. 2), й величина сорбції майже не залежить від початкової концентрації рициноксу. Загалом наночастинок, покриті цими поверхнево-активними речовинами, демонструють інтенсивність випромінювання приблизно в півтора раза більшу, ніж непо-

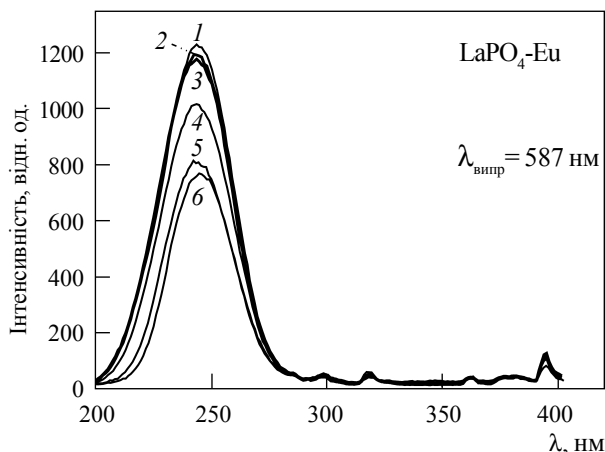


Рис. 9. Інтенсивність люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, синтезованих за різної концентрації рициноксу (криві 1–3) та НВП-ВЕП-ГМА (криві 4–6): 1% (1, 4); 2,5% (2, 5); 5% (3, 6)

криті. Це можна пояснити тим, що олігомерна оболонка «заліковує» дефекти поверхні, які спричиняють гасіння люмінесценції.

На рис. 10а наведено спектри збудження відпалених при 800°C наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, сорбційно покритих оболонкою з молекул рициноксу й модифікатора НВП-ВЕП-ГМА. Обидві оболонки послаблюють люмінесценцію відпалених наночастинок приблизно вдвічі. Рицинокс є спектрально прозорішим, аніж модифікатор НВП-ВЕП-ГМА, що видно з розміщення високоенергетичного краю смуги збудження люмі-

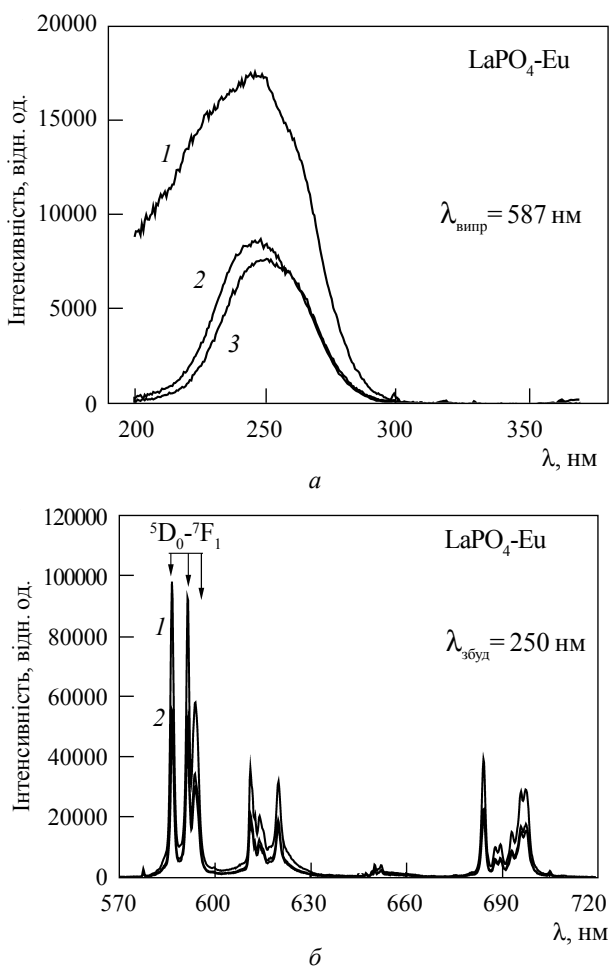


Рис. 10. Спектри збудження люмінесценції (а) та спектри люмінесценції (б) наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, відпалених при 800°C (1), і таких самих частинок, покритих оболонкою з молекул рициноксу (2) та модифікатора НВП-ВЕП-ГМА (3)

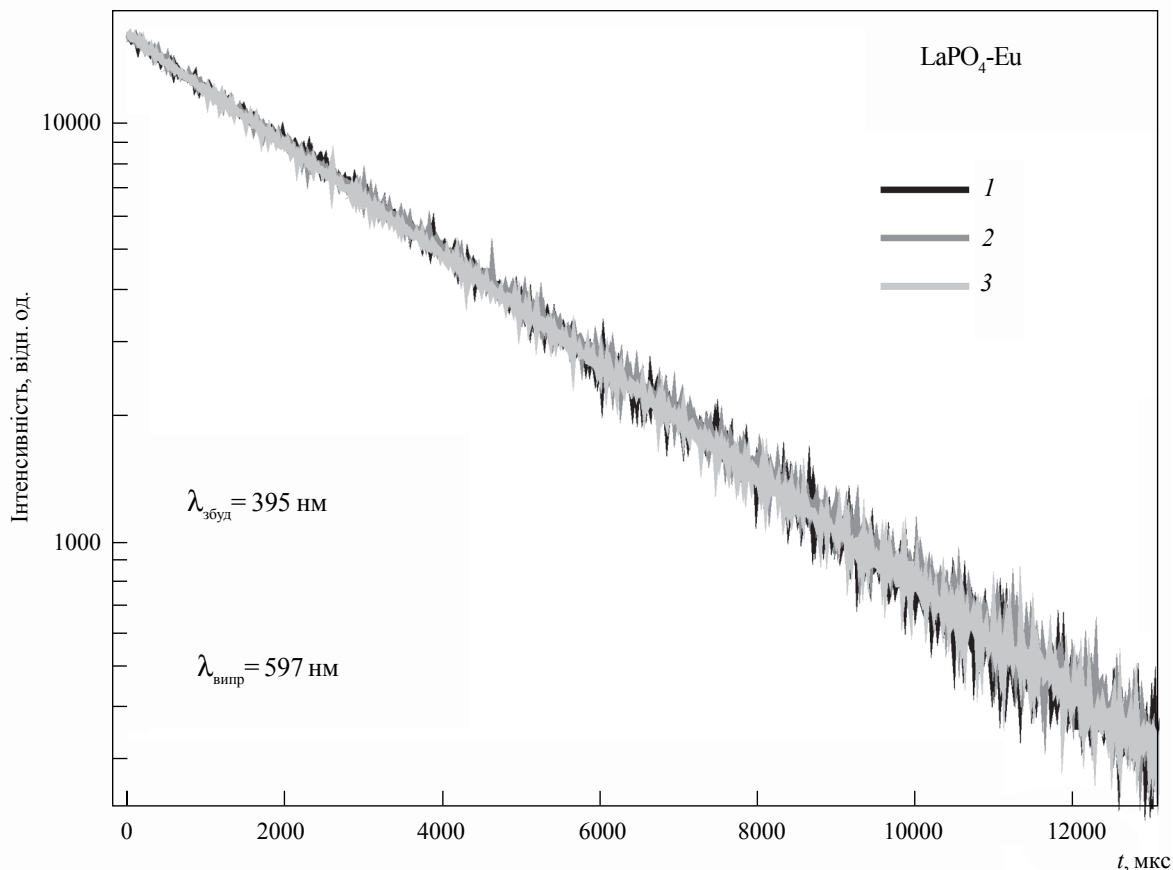


Рис. 11. Криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, відпалених при 800°C (1), і таких самих частинок, покритих оболонкою з молекул рициноксу (2) та модифікатора НВП-ВЕП-ГМА (3)

несценції з перенесенням заряду для сорбційно покритих зразків.

Спектри люмінесценції зазначених зразків підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу про моноклінну симетрію кристалічної решітки, оскільки смугу, що відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, розщеплено на три компоненти (рис. 10б), тоді як для гексагональної симетрії спостерігаються тільки два компоненти.

У таких зразках кінетика люмінесценції є одноекспоненційною (рис. 11). Час загасання становить 3,3 мс [27] і збігається із цією величиною для об'ємних кристалів $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$. Покриття модифікатором НВП-ВЕП-ГМА та рициноксом не змінює часових параметрів за-

гасання. Цей факт пояснює зменшення інтенсивності випромінювання сорбційно модифікованих частинок порівняно з немодифікованими частковим поглинанням збудливого світла полімером, а не гасінням люмінесценції внаслідок безвипромінювальних втрат через утворення органометалічних сполук на інтерфейсі наночастинки.

Висновки

Досліджено темплатний (міцелярно-седиментаційний) метод синтезу наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ за участі поверхнево-активних функціональних олігопероксидів як темплатів. Показано за-

лежність розміру отриманих частинок та кількості сорбованого на поверхні олігомеру від природи й концентрації використовуваних модифікаторів. При покритті наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ олігомерною оболонкою на основі модифікатора з карбоксильними групами зменшується розмір нанокристалів і значно збільшується кількість хімічно адсорбованого олігомеру на поверхні наночастинок. При цьому спостерігається суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції іонів європію за рахунок поглинання світла олігомерною оболонкою. Використання функціонального модифікатора НВП-ВВП-ГМА або рициноксу, прозорих для спектральної області $\lambda > 230$ нм, як функціональних темплатів для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ забезпечує ефективну люмінесценцію функціоналізованих наночастинок при збудженні УФ-випромінюванням.

Исследован синтез наночастиц $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ в присутствии поверхностно-активных олигопероксидов как темплатов и модификаторов поверхности одновременно, что позволяет контролировать размер и форму наночастиц. В зависимости от природы и концентрации модификатора можно получать функциональные наночастицы сферической формы с распределением, близким к монодисперсному, при низкой температуре. Изучены коллоидно-химические, химические и физические свойства наночастиц с гексагональной и моноклинной структурой кристаллической решетки, покрытых необратимо адсорбированной оболочкой из реакционноспособных олигопероксидных молекул.

Ключевые слова: наноразмерные люминесцентные частицы, темплатный синтез, поверхностно-активные пероксиды, кристаллическая структура

The results of study of controlled synthesis of nanoparticles $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ in the presence of surfactants as template and surface modifier simultaneously are presented in the work. Using surface-active oligoperoxides as template provides the control of the size and shape of the $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ nanoparticles, narrowing of their size distribution. Depending the nature and concentration of surface-active oligoperoxides the functional nanoparticles of spherical shape with the size distribution close to monodisperse at low temperatures can be obtained via this method. Colloid-chemical, chemical and physical properties of nanoparticles of hexagonal and monoclinic crystal lattice structures covered with irreversibly adsorbed shell of reactive oligoperoxide molecules are explored in the article.

Key words: nanosized luminescent particles, template synthesis, oligoperoxide surfactants, crystal lattice structure

1. Никанорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д. Получение металлонаполненных композитов с полимерной матрицей методом химического восстановления // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 1992. – **34**, № 8. – С. 123–128.
2. Murthy Sh.K. Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges // Int. J. Nanomed. – 2007. – **2**, N 2. – P. 129–141.
3. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging / Chan W.C.W., Maxwell D.J., Gao X. et al. // Current Opinion in Biotechnology. – 2002. – **13**. – P. 40–46.
4. Luminescent nanomaterials for biological labeling / Wang F., Beng Tan W., Zang Y. et al. // Nanotechnology. – 2006. – **17**. – R1–R13.
5. Near-infrared luminescent nanomaterials for *in vivo* optical imaging / Bachmann P.K., Hummel H., Justel T. et al. // J. Nanophoton. – 2008. – **2**, 021920. – P. 1–6.
6. Pushpal Gh., Arik K., Amitava P. Structural and photoluminescence properties of doped and core-shell $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals // J. Appl. Phys. – 2010. – **108**, N 11. – P. 3506–3508.
7. Yan Zheng-Guang, Yan Chun-Hua. Controlled synthesis of rare earth nanostructures // J. Mater. Chem. – 2008. – **18**. – P. 5046–5059.
8. Luminescence of Ce^{3+} doped LaPO_4 nanophosphors upon $\text{Ce}^{3+} 4f\text{-}5d$ and band-to-band excitation / Stryganyuk G., Trots D., Voloshinovskii A. et al. // J. Lum. – 2008. – **128**, N 3. – P. 355–360.
9. Systematic Synthesis and Characterization of Single-Crystal Lanthanide Orthophosphate Nanowires / Yue-Ping Fang, An-Wu Xu, Rui-Qi Song et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 51. – P. 16025–16034.
10. Controlled synthesis of LaPO_4 and CePO_4 nanorods/nanowires // Minhua Cao, Changwen Hu, Qingyin Wu et al. // Nanotechnology. – 2005. – **16**. – P. 282–286.
11. Wang X., Gao M. A facile route for preparing rhabdophane rare earth phosphate nanorods // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**. – P. 1360–1365.
12. Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ and $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ Particles with a Narrow Particle Size Distribution / K. Riwozki, H. Meysamy, A. Komowski, M. Haase // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**. – P. 2824–2828.
13. Luminescent Properties of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ Nanoparticles and Nanowires / Lixin Yu, Hongwei Song, Shaozhe Lu et al. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 43. – P. 16697–16702.
14. Gao Rui, Qian Dong, Li Wei. Sol-gel synthesis and photoluminescence of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanorods // Trans. Nonferrous Met. Soc. China – 2010. – **20**. – P. 432–436.
15. Ferhi M., Horchani-Naifer K., Ferid M. Combustion synthesis and luminescence properties of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ (5%) // J. Rare Earths. – 2009. – **27**, N 2. – P. 182–186.

16. Penard A.-L., Gacoin T., Boilot J.-P. Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – **40**, N 9. – P. 895–902.
17. Zhang Y., Guan H. The growth of lanthanum phosphate (rhabdophane) nanofibers via the hydrothermal method // *Materials Research Bulletin.* – 2005. – **40**, N 9. – P. 1536–1543.
18. $La_3PO_7:Eu^{3+}$ nanoparticles – A novel red phosphor / Ye Jin, Weiping Qinc, Jisen Zhang et al. // *Mater. Lett.* – 2008. – **62**, N 17–18. – P. 3146–3148.
19. Selective synthesis of hexagonal and monoclinic $LaPO_4:Eu^{3+}$ nanorods by a hydrothermal method / Mei Yang, Hongpeng You, Guang Jia et al. // *J. Crystal Growth.* – 2009. – **311**, N 23–24. – P. 4753–4758.
20. Synthesis, Growth, and Er^{3+} Luminescence of Lanthanide Phosphate Nanoparticles $LaPO_4$ / Lehmann O., Meysamy H., Kolmpe K. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**. – P. 7449–7453.
21. Климова М.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
22. Суровцев В.И. Водонерастворимые производные ферментов // *Успехи современной биологии.* – 1974. – **77**, вып. 1. – С. 117–132.
23. Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых материалов. – М.: Мир, 1965. – 123 с.
24. Шиммель М. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
25. Preparation and thermal transformations of nanocrystals in $LaPO_4$ – $LuPO_4$ – H_2O system / Osipov A.V., Mezentseva L.P., Drozdova I.A. et al. // *Glass Physics and Chemistry.* – 2009. – **35**, N 4. – P. 431–435.
26. Influence of shape anisotropy on photoluminescence characteristics in $LaPO_4:Eu$ nanowires / Lixin Yu, Hongwei Song, Shaozhe Lu et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **399**. – P. 384–388.
27. Riwotzki K., Haase M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: $YVO_4:Ln$ ($Ln = Eu, Sm, Dy$) // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**. – P. 10129–10135.